

ÉCOLE DOCTORALE : Physique en Ile de France

T H È S E

pour obtenir le titre de

Docteur en Sciences de l'UPMC
Mention : PHYSIQUE

présentée et soutenue par Thibaut CALANDRE

Optimisation d'observables de premier passage pour des processus de diffusion intermittents confinés

Thèse dirigée par O. BÉNICHOU et R. VOITURIEZ
préparée au Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée
soutenance prévue le 3 juillet 2014

Jury :

- | | | |
|-----------------------|--|--|
| <i>Rapporteurs :</i> | Jean-François DUFRÈCHE
Eric DUMONTEIL | - Professeur Université de Montpellier 2 |
| <i>Directeur :</i> | Olivier BÉNICHOU | - Ingénieur chercheur CEA |
| <i>Examinateurs :</i> | Pierre LEVITZ
Athanasios BATAKIS | - Directeur de recherches CNRS |
| <i>Invité :</i> | Raphael VOITURIEZ | - Directeur de recherches CNRS |
| | | - Maître de conférences Université d'Orléans |
| | | - Chargé de recherches CNRS |

UNIVERSITÉ PIERRE-ET-MARIE CURIE - PARIS

Table des matières

1	Introduction générale	1
1.1	Introduction générale et contexte	1
1.1.1	Recherche de cibles et mouvement brownien	1
1.1.2	Recherche de cibles en Biologie	2
1.1.3	Thigmotactisme dans le monde animal	4
1.1.4	Robots	6
1.1.5	Catalyse hétérogène	7
1.2	État de l'art	10
1.2.1	Recherche de cible sur un réseau borné	10
1.2.2	Recherche de cible en milieu continu, sans intermittence	11
1.2.3	Intermittence	13
1.3	Un nouveau modèle d'intermittence	15
1.3.1	Système et mouvement intermittent	16
1.3.2	Quantités considérées	18
1.3.3	Plan	19
	Résumé des notations et abréviations	21
2	Calcul exact de la probabilité de splitting	23
2.1	Introduction	23
2.2	Système et Quantités considérées	24
2.2.1	Définition du système	24
2.2.2	Probabilité de splitting dans un disque	27
2.2.3	Territoire exploré	29
2.3	Conclusion	31
3	Pseudo-fonctions de Green : étude théorique	33
3.1	Introduction	33
3.2	Définition des pseudo-fonctions de Green et des quantités associées	34
3.2.1	Densité de probabilité de présence W	34
3.2.2	Temps de premier passage	35
3.2.3	Probabilité de splitting	37
3.3	Calcul des pseudo-fonctions de Green dans un disque avec mouvement SMD	40
3.3.1	Équations pour les pseudo-fonctions de Green	40
3.3.2	Probabilités stationnaires	40
3.3.3	Calcul exact de la pseudo fonction de Green	42
3.4	Conclusion	44
4	Calcul du temps de premier passage pour une cible volumique	45
4.1	Introduction	45
4.2	MFPT dans notre modèle minimal	46
4.2.1	Équations et résolution	46
4.2.2	Cible centrée	48
4.2.3	GMFPT	50

4.2.4 Optimisation	51
4.3 Autres géométries	56
4.4 Conclusion	59
5 Probabilité de splitting et territoire exploré	61
5.1 Introduction	61
5.2 Probabilités de splitting pour des cibles étendues	62
5.2.1 Disque	62
5.2.2 Sphère	66
5.3 Retour au cas ponctuel : territoire exploré et probabilité de réaction	68
5.3.1 Fluctuations du territoire exploré	68
5.3.2 Probabilité de Réaction	69
5.4 Territoire exploré avec cibles étendues	70
5.4.1 Disque	70
5.4.2 Sphère	73
5.5 Conclusion	76
6 Diffusion dans un milieu poreux ordonné	77
6.1 Introduction	77
6.2 Modèle de marche aléatoire en temps continu	82
6.2.1 Réseau de cavités	84
6.2.2 Diffusion à l'intérieur d'une cavité	87
6.2.3 Résultat	88
6.3 Modèle de marche aléatoire persistante	89
6.3.1 Marche aléatoire persistante	90
6.3.2 Diffusion à l'intérieur d'une cavité	91
6.4 Résultats et Simulations	95
6.4.1 Simulations	95
6.4.2 Mouvement brownien avec bords réfléchissants	100
6.4.3 Modèle de marche aléatoire persistante bidimensionnelle	108
6.5 Conclusion	119
Synthèse des principaux résultats	121
Conclusion et perspectives	123
A Disque : Calcul exact de la probabilité de splitting pour une cible ponctuelle	127
B Liens entre les pseudo-fonctions de Green, le MFPT et les probabilités de splitting	135
C Disque : calcul exact de la pseudo-fonction de Green H	137
D Distribution du temps de premier passage	145
E Temps de premier passage : géométries diverses	147
E.1 Ellipses	147
E.2 Triangles	154
E.3 Cas d'une sphère 3d	157

F Cas du vrai retour dans le disque	159
F.1 Analyse de la monotonie : croissance du MCT	159
F.2 Analyse de la monotonie : décroissance du MCT	160
F.3 Cas d'une autre géométrie	162
G Milieux Poreux : démonstration de l'équivalence des deux modèles proposés	163
H Méthodes numériques	165
H.1 Simulations de Monte-Carlo	165
H.2 Résolution numérique des équations	166
Bibliographie	167

Introduction générale

Sommaire

1.1	Introduction générale et contexte	1
1.1.1	Recherche de cibles et mouvement brownien	1
1.1.2	Recherche de cibles en Biologie	2
1.1.3	Thigmotactisme dans le monde animal	4
1.1.4	Robots	6
1.1.5	Catalyse hétérogène	7
1.2	État de l'art	10
1.2.1	Recherche de cible sur un réseau borné	10
1.2.2	Recherche de cible en milieu continu, sans intermittence	11
1.2.3	Intermittence	13
1.3	Un nouveau modèle d'intermittence	15
1.3.1	Système et mouvement intermittent	16
1.3.2	Quantités considérées	18
1.3.3	Plan	19

1.1 Introduction générale et contexte

1.1.1 Recherche de cibles et mouvement brownien

La recherche d'un objet perdu peut se révéler être une activité très chronophage : qui n'a pas perdu son temps à rechercher ses clefs égarées ? Quelle est alors la meilleure stratégie à adopter ? Ce simple exemple de la vie courante illustre de nombreux problèmes similaires qui se posent dans des domaines et à des échelles très diverses. Si l'homme se soucie de ses clefs, l'animal recherchera lui de la nourriture, tandis que des molécules chercheront à se rencontrer pour donner lieu à une réaction chimique. De nombreux paramètres vont alors entrer en jeu : quel est le mouvement choisi ou subi par le chercheur ? Quelle est la taille du domaine que le chercheur peut explorer ? Peut-il buter sur des obstacles ?

Dans cette thèse, nous étudierons plus particulièrement la recherche de cible par une « particule » confinée dans un domaine de taille finie. La spécificité que nous allons introduire est l'interaction de cette particule avec son confinement : alors que dans la majorité des études portant sur la recherche de cible, la particule, une fois arrivée aux limites du domaine, se réfléchit sur la frontière de celui-ci ; nous considérerons que la particule peut s'absorber sur cette frontière, et se mouvoir en la suivant. Après un certain temps, la particule pourra se détacher de cette frontière, et reprendre son mouvement à l'intérieur du domaine. Dans l'exemple évoqué précédemment de la recherche de clefs, cette idée correspondrait à un comportement classique : en cherchant ses clés sur le sol d'une pièce, si l'on veut essayer d'effectuer une exploration méthodique, souvent notre premier réflexe consiste à suivre les bords de la pièce, pour ensuite explorer l'intérieur de cette zone délimitée.

Cette stratégie que nous mettons inconsciemment en place a pour but, dans ce cas, de passer le moins de temps possible à rechercher ses clefs. Dans le cas plus général d'une particule cherchant à atteindre une cible, nous nous intéresserons aux quantités dites de *premier passage*. En particulier, le temps de premier passage (abrégé FPT pour *First Passage Time*), c'est à dire le temps que met la particule pour atteindre pour la première fois la cible considérée, sera une observable étudiée [Redner, 2001a]. Naturellement, dans les cas tels que la recherche de clefs, cette observable est la quantité capitale afin d'évaluer, par exemple, l'efficacité de la recherche. Cependant, dans des processus plus complexes, cette observable peut aussi jouer un rôle essentiel. On peut ainsi citer le cas des réactions chimiques limitées par la diffusion (*Diffusion limited reactions*) [Rice, 1985] : avant de réagir, les particules doivent d'abord se rencontrer. Dans certains cas, cette étape initiale peut-être l'étape limitante de la réaction, et ainsi déterminera la vitesse de réaction.

Nous étudierons également d'autres observables de premier passage relatives à plusieurs cibles. Par exemple, si l'on considère deux cibles, on peut s'intéresser à la probabilité d'atteindre une cible avant l'autre, probabilité qu'on nommera probabilité de *splitting*. Cette probabilité est une quantité essentielle dans tous les processus mettant en jeu la compétition entre deux cibles. On peut aussi considérer que les cibles ne sont pas forcément en compétition : si les cibles sont identiques, il peut être indifférent d'atteindre l'une ou une autre, le nombre de cible va alors aider la recherche ! Si ce nombre de cible est vraiment élevé, l'observable clef sera alors le territoire exploré : c'est en effet cette quantité qui va nous donner la probabilité d'avoir déjà rencontré une cible.

Afin d'étudier ces quantités de premier passage, nous avons choisi de nous limiter à un seul type de mouvement : la particule diffusera à l'intérieur d'un domaine, c'est-à-dire qu'elle sera soumise à un mouvement de type mouvement Brownien. Ce mouvement est un processus stochastique [Van Kampen, 1992, Gardiner, 2009], soit un processus mettant en jeu des variables aléatoires, et une variable temporelle. Plus précisément, le mouvement brownien est un processus de Markov. Ces processus se distinguent par le fait qu'ils ne nécessitent pas la connaissance de l'historique du mouvement pour en déterminer le futur : ce sont des processus « sans mémoire ».

Le mouvement Brownien est sûrement un des processus markoviens les plus connus et utilisés. Historiquement, ce mouvement a été décrit comme le mouvement aléatoire d'une particule immergée dans un fluide et qui n'est soumise à aucune autre interaction que des chocs avec les molécules du fluide environnant, de bien plus petite taille que la particule. Cette caractérisation est parfaitement en accord avec le comportement de molécules chimiques dans un solvant, un des cas que nous voulons décrire. Les trajectoires de certains animaux, à la recherche de nourriture, suivent aussi en première approximation un tel mouvement Brownien.

Les mouvements browniens sont aussi, et c'est une caractéristique de ce travail, des processus stochastiques à temps et espace continu : à la fois les variables d'espace (décrivant la position) et de temps sont des nombres réels, contrairement aux marches aléatoires sur réseau. Nous rappelons ici la propriété fondamentale de ce type de mouvement :

$$\langle r^2(t) \rangle = 2dDt , \quad (1.1)$$

où $\langle r^2(t) \rangle$ représente le déplacement quadratique moyen après un temps t , par rapport à la position initiale, d la dimension de l'espace considéré et D le facteur de proportionnalité défini par cette équation, nommé coefficient de diffusion.

1.1.2 Recherche de cibles en Biologie

Dans le domaine de la Biologie, nous trouvons de nombreux exemples de processus à la recherche de cibles :

- au niveau cellulaire, de nombreux mécanismes biologiques mettent en jeu des principes de type récepteur/ligand. Ces ligands doivent alors diffuser jusqu'à atteindre leur cible, le récepteur. On peut citer les très nombreux récepteurs membranaires (c'est-à-dire distribués sur la membranes des cellules), tels que les récepteurs synaptiques, illustrés par la figure 1.1.

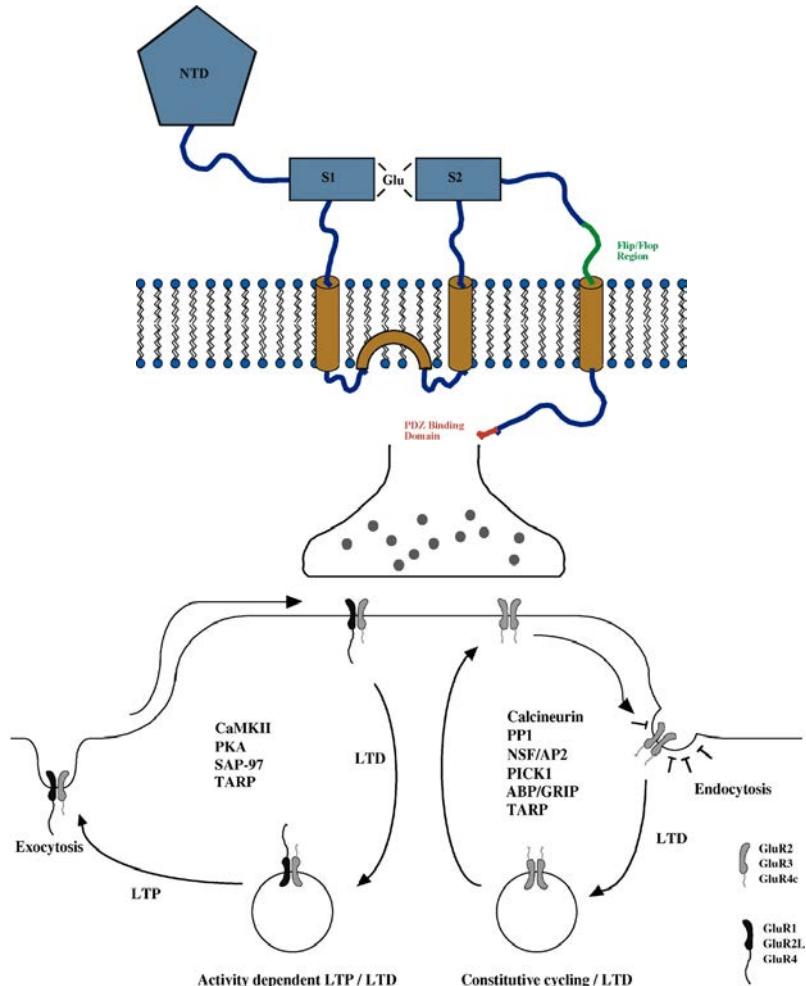


FIGURE 1.1 – Schéma d'un récepteur AMPA pouvant fixer une molécule de Glutamate (notée *Glu*) entre les sites *S1* et *S2*, issu de [Bredt et Nicoll, 2003]. Ce récepteur se situe au niveau d'une synapse chimique (zone de contact entre deux neurones, par laquelle transite des neurotransmetteurs tels que le Glutamate), et, grâce à ses segments hydrophobiques, est fixé à travers la membrane cellulaire. Comme suggéré sur le schéma du bas, il est important de noter que le récepteur n'est pas totalement fixe sur la membrane, il peut y diffuser.

- à l'échelle même du noyau cellulaire, on peut aussi citer la recherche d'un *locus* (emplacement physique précis) sur l'ADN, par des protéines. Comme exemple, nous pouvons citer l'analyse du système répresseur-opérateur LAC (nécessaire au transport et au métabolisme du lactose chez *Escherichia coli*) [Berg et Blomberg, 1976]. Ce système présente l'intérêt, comme montré sur la figure 1.2, de coupler deux états de diffusion différents : un état de diffusion dans le volume (tridimensionnel), et un état de diffusion en suivant le brin d'ADN (unidimensionnel).

Ce processus de recherche a été exhaustivement étudié et généralisé pour plusieurs enzymes

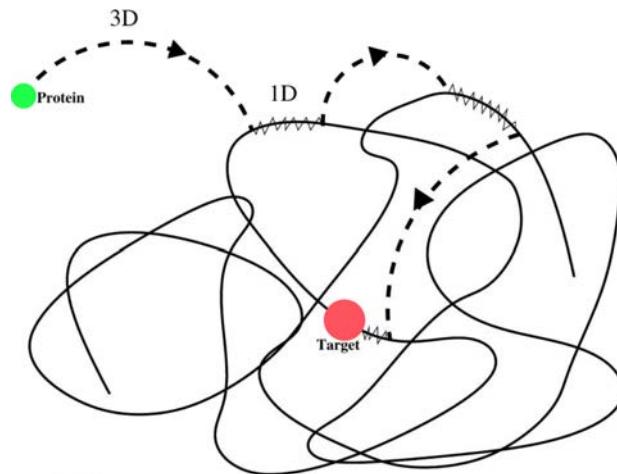


FIGURE 1.2 – Diffusion intermittente d’une protéine afin d’atteindre une cible (*Target*) sur le brin d’ADN. Cette diffusion est dite intermittente car elle alterne entre deux états différents : la protéine peut diffuser à l’intérieur du noyau, dans le volume (donc dans un espace tridimensionnel), puis en rencontrant le brin d’ADN, s’absorber dessus et diffuser selon celui-ci : la diffusion est alors unidimensionnelle. La protéine pourra ensuite se désorber du brin, et reprendre l’étape de diffusion volumique. Ce processus s’arrête une fois que la protéine trouve enfin la cible. Ce comportement est régi par l’interaction différentielle de la protéine avec le brin d’ADN à un endroit quelconque, ou sur la cible spécifique. Ce comportement a été étudié par l’équipe qui m’a accueilli [Coppey *et al.*, 2004].

cherchant une cible sur l’ADN dans l’article [Eliazar *et al.*, 2007].

3. la recherche de nourriture par les animaux a fait aussi l’objet de nombreuses études [Bell, 1991], et l’analyse de ces trajectoires animales peut présenter dans certains cas des caractéristiques proches d’un mouvement brownien. Ainsi peut-on modéliser le comportement des fourmis dans certaines situations par des trajectoires browniennes [Blanco et Fournier, 2003].

1.1.3 Thigmotactisme dans le monde animal

Les fourmis, ainsi que d’autres animaux, adoptent des comportements spécifiques en milieu confiné : comme on peut le voir sur la figure 1.3, les fourmis ont une assez forte tendance à s’agglutiner aux bords du domaine libre d’accès.

Ce comportement, que l’on retrouve chez de nombreux insectes, consiste à suivre le contour d’un obstacle, lorsqu’ils se trouvent confrontés à celui-ci. En Biologie, ce comportement porte le nom de *Thigmotactisme* (ou *Thigmotaxie*), et signifie que le déplacement est orienté grâce au contact avec les éléments extérieurs. Ainsi les fourmis « sentent » les bords du domaine, et ont alors tendance à se déplacer en suivant ce bord.

Ce comportement est aussi un comportement connu et observé chez de nombreux autres animaux, comme par exemple les souris et les rats, animaux très souvent étudiés en laboratoire. En analysant les trajectoires de ces animaux [Gapenne *et al.*, 1990], on remarque en effet une forte proportion de déplacements suivant les bords du domaine [Lamprea *et al.*, 2008, Horev *et al.*, 2007, Jeanson *et al.*, 2003]. Une des explications données à ce comportement spécifique est un mécanisme de protection contre le prédateur. Dans [Bonsignore *et al.*, 2008], les auteurs expliquent que ce comportement semble une conséquence de la réaction de peur.

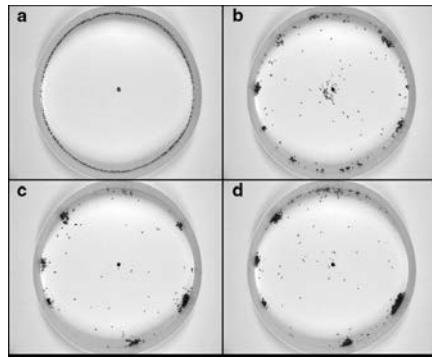


FIGURE 1.3 – Dispositif expérimental issu de [Theraulaz *et al.*, 2002]. 400 fourmis sont déposées dans une boîte circulaire, et on observe leur agrégation en fonction du temps : immédiatement après le dépôt dans la cavité pour l'image a, après 6 heures pour l'images b, après 12 heures pour l'image c, et enfin après 48 heures pour l'image d. On remarque que les fourmis s'agrègent spontanément et immédiatement au niveau des parois de la boîte circulaire.

Ce comportement peut également être étudié à des fins d'analyse. En effet, on peut mesurer la distance totale parcourue par l'animal et celle parcourue en rasant les bords du domaine. Le rapport de ces deux valeurs constitue alors un index de l'anxiété, qui est d'autant plus élevé que la distance parcourue en suivant les bords tend vers la distance totale. Ainsi, grâce à la mesure de l'intensité du comportement thigmotactique, certains laboratoires étudient l'effet, chez ces animaux, d'injection de substances [Zou *et al.*, 2009] ou de la présence de prédateurs [Bonsignore

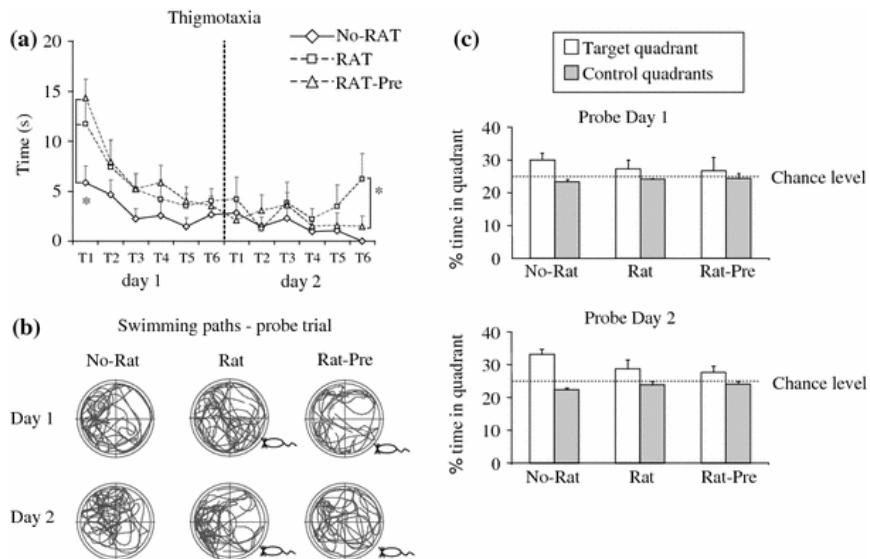


FIGURE 1.4 – Figure issue de [Bonsignore *et al.*, 2008], représentant une caractérisation expérimentale, chez les souris, du thigmotactisme. Les souris sont disposées dans une piscine circulaire, et sont mises, ou non, en présence d'un prédateur (ici un rat dans une cage), et peuvent s'échapper par une plateforme située dans le quadrant 9-12h. Selon leur apprentissage (12 essais, sur une durée de 2 jours), ou leur précédente exposition au rat (groupe RAT-Pre), les souris modifient leurs trajectoires pour rejoindre plus efficacement la plateforme. Le graphe (b) illustre cette optimisation en traçant le temps dit de thigmotaxie, le temps que la souris passe à nager en suivant la bordure de la piscine.

et al., 2008] sur la mémoire et l'apprentissage des souris. La figure 1.4 présente des résultats obtenus par *Bonsignore et al.*, et représente la variation du comportement thigmotactique en présence ou non d'un prédateur, et de la capacité d'apprentissage des souris.

D'autres études [Norton, 2012, Schnörir *et al.*, 2012], sur les *ZebraFish*, confirment que la thigmotaxie est un index bien validé de mesure du stress et de l'anxiété chez les animaux.

1.1.4 Robots

Dans un domaine complètement différent, celui de la robotique, les stratégies de recherches de cibles sont aussi très importantes. Par exemple, depuis presque dix ans, se tient le concours *DARPA Robotics Challenge* : l'objectif est de créer un robot capable d'intervenir dans des situations d'urgence où un humain ne pourrait intervenir sans risque (comme dans le cas de la recherche de survivants après un séisme ou autres catastrophes naturelles).

Depuis les années 90, et l'émergence de robots presque « domestiques », de nombreuses études ont été faites afin de doter ces robots d'un système de navigation efficace et adapté à des tâches spécifiques. Le but est de naviguer de façon efficace dans un environnement complexe (éventuellement changeant dans le temps), et peut comporter plusieurs phases : exploration, cartographie, ... [Stachniss, 2009]. La tâche est d'autant plus ardue que le robot, en général, ne connaît pas son environnement, et doit donc le sonder à l'aide de capteurs à la précision limitée. Ainsi, pour cartographier précisément un grand environnement complexe bidimensionnel inconnu malgré des erreurs d'odométrie (c'est-à-dire des erreurs aléatoires d'estimation de la position exacte du robot en fonction des données de divers capteurs), diverses stratégies peuvent être mises en place. Nous pouvons citer deux grandes familles de stratégies :

1. le robot peut dans un premier temps explorer le domaine en suivant le premier bord qu'il rencontre. Il suit ensuite les bords du domaine, afin d'en établir une cartographie. Ce comportement est celui montré sur la figure 1.5.

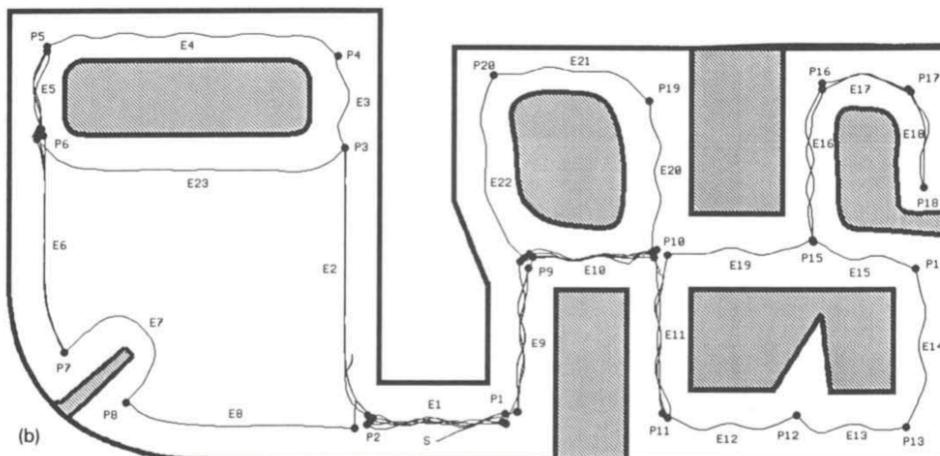


FIGURE 1.5 – Schéma de la trajectoire d'un robot dans une pièce complexe, issu de [Kuipers et Byun, 1991]. On remarque que le robot tente de suivre le plus précisément possible les murs et obstacles de la pièce.

2. le robot peut aussi commencer à explorer l'espace proche de sa position initiale, et, en suivant les frontières du domaine qu'il a déjà cartographiées, il peut repousser ces frontières [Yamauchi, 1997]. Dans un espace complètement libre, ce comportement donnerait une exploration sous forme d'une spirale s'étendant à mesure que le robot explore.

Dans les deux stratégies que l'on vient d'énumérer, le robot suit des frontières (du domaine, ou de l'espace déjà exploré), ce qui rappelle le thigmotactisme observé chez des animaux, comme remarqué à la section précédente 1.1.3.

Les algorithmes intégrés à ces robots peuvent utiliser en alternance les deux familles de stratégies décrites ci-dessus, afin d'être le plus efficace possible face aux difficultés posées par un environnement généralement grand devant la taille du robot, mais qui peut comporter de nombreux petits recoins. Ces algorithmes ont même été adaptés à l'exploration par plusieurs robots en parallèle [Rekleitis *et al.*, 1997, Rekleitis *et al.*, 2001].

Les résultats de ces recherches ont déjà, aujourd'hui, intégré des domaines grand-publics, comme les robots domestiques d'aide aux tâches ménagères. Ainsi, on trouve aujourd'hui, même pour des particuliers, des robots aspirateurs, des robots laveurs de sol, de vitre, de piscine, et même des robots tondeuses à gazon.

Dans le cas précis des robots aspirateurs, les cibles (poussière, saletés, ...) sont nombreuses et généralement réparties sur tout le domaine concerné (une pièce). Selon le constructeur du robot, plusieurs stratégies sont alors employées afin de nettoyer une pièce¹ :

- le robot aspirateur n'est pas nécessairement obligé de cartographier la pièce afin de la nettoyer. Par exemple, le constructeur le plus connu de robots aspirateurs, *Roomba*, dit s'être inspiré du comportement des insectes, en utilisant une série d'algorithmes heuristiques simples tels que les déplacements spiralés, le suivi d'un mur, le changement de direction suite à la détection d'un obstacle, etc. Ces mécanismes de contrôle simples permettent une adaptation immédiate des robots à leur environnement. Il en résulte une bonne efficacité et un comportement proche de celui d'un humain : pendant un cycle de nettoyage donné, certaines zones sont couvertes plusieurs fois, d'autres une seule fois et occasionnellement, certaines ne sont pas couvertes².
- le robot peut aussi commencer par explorer les murs constituant la pièce, afin de déterminer la cartographie (incomplète) de cette pièce, pour ensuite l'explorer méticuleusement.
- d'autres robots, plus complexes, essayent de cartographier la pièce directement, autrement que par l'exploration des bords. Certains, dans ce but, utilisent une photographie du plafond, alors que d'autres emploient des systèmes avec télémètre LASER. Le robot peut ensuite explorer méthodiquement la pièce³.

1.1.5 Catalyse hétérogène

L'optimisation de la recherche de cibles trouve également de nombreuses applications dans l'industrie. Nous nous intéresserons spécifiquement à la catalyse hétérogène, car elle repose sur la recherche de cibles (les molécules catalytiques), situées dans une autre phase que les molécules réactives (les chercheurs). On se retrouve alors dans un cas similaire à celui de la recherche d'un récepteur sur une membrane cellulaire, où d'un locus sur l'ADN.

Cette catalyse hétérogène, du fait de ses très nombreuses applications industrielles, a été exhaustivement étudiée [Thomas et Thomas, 1967, Thomas et Thomas, 1997]. De cette catalyse dépend la vitesse de la réaction chimique à réaliser, et donc la répercussion sur les coûts de production de nombreux produits. Il est ainsi très utile d'essayer d'optimiser l'efficacité de cette catalyse,

1. voir http://fr.wikipedia.org/wiki/Robot_aspirateur et <http://www.futura-sciences.com/magazines/high-tech/infos/dossiers/d/robotique-robot-domestique-reve-realite-900/page/3/>

2. On peut visionner la vidéo suivante, montrant le comportement d'un tel aspirateur : <http://youtu.be/yjzLRCaIzBE?t=40s>

3. On peut consulter une vidéo promotionnelle du fabricant *Neato*, vantant cette stratégie de cartographie par télémètre LASER : <https://www.youtube.com/watch?v=YsQU0tAWOC0>

en jouant sur les différents paramètres possibles : surface de la phase catalytique, composition, ou bien la température [Taylor et Liang, 1947]. Le paramètre essentiel est l'affinité d'adsorption des réactifs sur la surface catalytique : plus celle-ci sera élevée, plus les réactifs pourront réagir. Cependant, une adsorption trop longue empêche une désorption qui pourrait permettre à d'autres réactifs de pouvoir réagir.

La nature même des surfaces catalytiques est hétérogène : il a été démontré que ces surfaces sont composées de centres (ou complexes) actifs sur lesquels les réactifs doivent venir s'adsorber pour réagir, le reste de la surface étant neutre vis-à-vis de ces réactifs. L'étude statistique de l'adsorption sur ces nombreux centres est donc primordiale [Sips, 1948], ainsi que la cinétique de la recherche de ces centres par les réactifs.

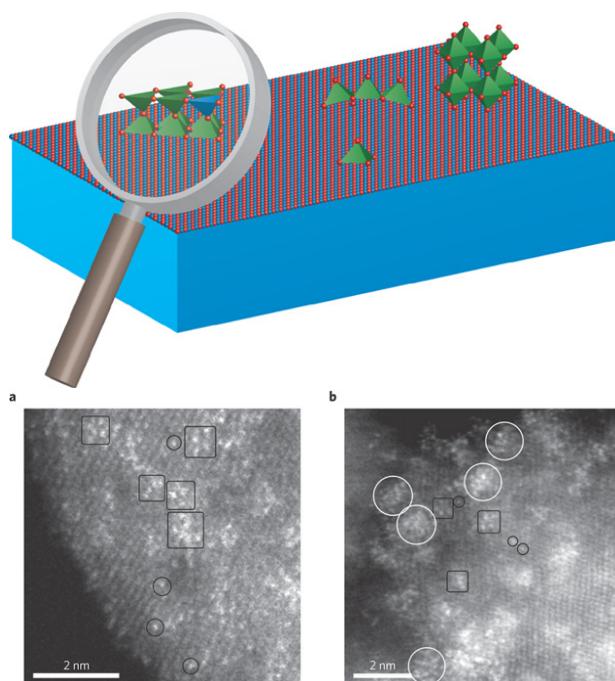


FIGURE 1.6 – Schéma et images issus de [Weckhuysen, 2009], au titre évocateur *Heterogeneous catalysis : Catch me if you can !* : il s'agit d'illustrer des études très récentes, portant sur la recherche et la caractérisation fine de complexes réactifs sur des surfaces catalytiques (schéma du haut). Ces complexes peuvent être vus comme des cibles pour les molécules qui doivent réagir, et ils sont disséminés sur la surface catalytique. Sur les deux images en bas, obtenues à l'aide de microscope électronique de la surface catalytique, des complexes hautement réactifs sont mis en évidence, grâce à des méthodes chimiques complexes.

Parmi les applications de la catalyse hétérogène, une des plus connues et utilisées quotidiennement est le pot d'échappement catalytique. Ce pot permet effectivement de dégrader des polluants venant directement des gaz d'échappement du moteur, en utilisant une surface catalytique sur laquelle les molécules polluantes (comme le monoxyde de carbone) viennent s'adsorber et se transformer en gaz moins polluant (comme le dioxyde de carbone). Le principe de ce pot d'échappement est illustré sur la figure 1.7.



FIGURE 1.7 – Sur le schéma de gauche, un schéma du principe de fonctionnement du pot catalytique, issu du site promotionnel d'un fabricant de surface catalytique (<http://www.preciousmetals.uminicore.com/recyclables/SAC/CatalyticConverter>). Les gaz d'échappements, comportant de nombreux composants très polluants, entrent par la gauche (flux rouge) du pot, puis le traversent en empruntant des micro-tubes formés par une structure dite en « nid d'abeille ». Cette structure a pour but de maximiser la surface de contact entre la surface catalytique et le gaz d'échappement. Nous présentons, sur l'image de droite (issue de la page <http://en.wikipedia.org/wiki/Catalysis>), une vue en coupe de cette structure. La réaction dégradant les gaz polluants a lieu sur la surface de ces micro-tubes, qui forme la surface catalytique. La composition de cette surface fait intervenir la céramique comme substrat, recouvert d'un revêtement constitué de métal précieux (Platinum, Palladium, ...), et d'oxyde de terres rares (CeO_2 , ZrO_2 , ...).

1.2 État de l'art

Les divers exemples évoqués ci-dessus dénotent l'importance que peut avoir la recherche de cibles, ce qui a amené diverses équipes à s'intéresser à la caractérisation de cette recherche. Nous présentons ici une liste non exhaustive des différents travaux déjà effectués, et qui nous ont inspirés. Nous nous sommes concentrés sur la recherche de cible (une ou plusieurs) par un chercheur soumis à un mouvement aléatoire, en particulier sur le temps nécessaire pour l'atteindre. Ce temps sera la quantité essentielle de cette thèse, et sera nommé temps de premier passage (abrégé FPT pour *First Passage Time*) : c'est en effet le temps que met le chercheur pour atteindre la première fois la cible.

1.2.1 Recherche de cible sur un réseau borné

Dans un premier temps, la situation la plus simple à traiter est celle d'un réseau borné exploré par un marcheur aléatoire simple. En se référant à [Condamin *et al.*, 2005], on peut obtenir, dans un réseau tel que présenté sur la figure 1.8, le temps moyen de premier passage (MFPT pour *Mean First Passage Time*) d'un chercheur à une cible, en fonction de la distance les séparant. L'expression obtenue (pour un réseau carré bidimensionnel ou cubique tridimensionnel) n'est pas exacte, mais la comparaison avec des simulations numériques montre un très bon accord. On peut même obtenir la caractérisation complète de la distribution de ce temps de premier passage, en calculant les différents moments de cette distribution.

Une autre quantité centrale de cette thèse est aussi abordée dans cet article [Condamin *et al.*, 2005] : la probabilité dite de *splitting*. Cette quantité met en jeu des cibles multiples (au moins deux), et représente le fait d'atteindre une cible avant toutes les autres. Dans le cas le plus simple de deux cibles, la probabilité de splitting d'atteindre la cible A avant la B est la probabilité complémentaire de celle d'atteindre la cible B avant la cible A. En se servant des mêmes outils mathématiques que pour le calcul du temps de premier passage (les pseudo-fonctions de Green, que nous introduirons aussi), on obtient aisément l'expression approchée de ces probabilités.

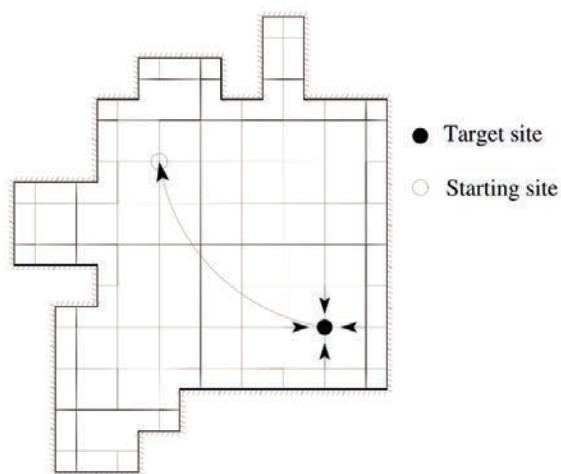


FIGURE 1.8 – Schéma représentant un réseau discret bidimensionnel de forme quelconque, où un chercheur part d'un site du réseau source (*Starting site*), pour atteindre un site cible (*Target site*). La marche aléatoire qu'effectue le chercheur consiste à passer d'un site à un autre site voisin du premier, de façon aléatoire. Les bords du réseau sont considérés comme réfléchissants.

On peut aussi bien évidemment élargir ce problème en considérant un réseau plus complexe,

invariant d'échelle tel que considéré dans l'article [Condamin *et al.*, 2007b] et sur la figure 1.9 : on obtient alors une loi d'échelle pour MFPT en fonction de la taille du domaine et de la distance entre la cible et le point de départ, selon la dimension de la marche et celle du milieu. Cette complexification permet de traiter plus précisément des cas réels, comme celui de la recherche d'une cible dans une cellule, milieu que l'on peut considérer comme complexe car très encombré.

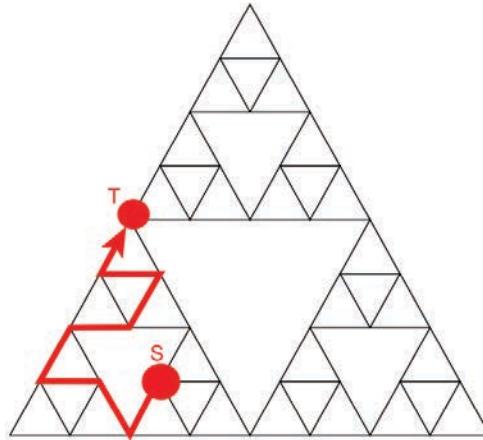


FIGURE 1.9 – Schéma (Issu de [Condamin *et al.*, 2007b]) d'un réseau de Sierpinski, de type auto-similaire (les mêmes motifs se retrouvent à toutes les échelles considérées), avec une cible (T pour *Target*) et un point source (S pour *Source*).

La distribution entière du temps de premier passage sur un réseau borné a également été déterminée [Bénichou *et al.*, 2010, Meyer *et al.*, 2012].

En considérant un simple réseau carré ou cubique, on peut, en suivant l'article [Condamin *et al.*, 2007c], dériver d'autres quantités, plus complexes. Par exemple, on peut s'intéresser aux sites du réseau visités avant d'atteindre la cible recherchée (qui est elle-même un site particulier du réseau). L'intérêt de cette quantité est de caractériser l'activité du chercheur avant, par exemple, d'être piégée, absorbée sur la cible. Par exemple, pour une molécule chimique, on pourra alors avoir accès à la probabilité d'une molécule de réagir avec des réactifs déposés sur des sites, avant d'être absorbée sur un site « piège ». En associant un temps de résidence sur chaque site, on peut déduire les propriétés dites de temps d'occupation de chaque site, autre que celui de la cible.

Le problème de la probabilité de survie d'un marcheur aléatoire en présence de pièges a été particulièrement étudié par Rosenstock, ainsi nous ferons référence, dans la suite, au problème de Rosenstock. Ces études permettent par exemple de calculer la probabilité de retour à l'origine du marcheur aléatoire en présence de pièges absorbants et/ou de mort du chercheur [Rosenstock, 1970].

1.2.2 Recherche de cible en milieu continu, sans intermittence

L'extension naturelle de ces résultats obtenus sur des réseaux est de considérer dorénavant un espace continu, afin de se rapprocher le plus possible des cas réels précédemment évoqués (molécule dans une cellule, animal en quête de nourriture, ...). Nous passons donc d'une marche aléatoire simple sur réseau à son extension en espace continu, le mouvement brownien.

Les résultats obtenus dans le cas du réseau discret sur les temps de premier passage, les probabilités de splitting et les temps d'occupation ont déjà été étendus au cas d'un mouvement

brownien dans un espace confiné en deux ou trois dimensions [Condamin *et al.*, 2007a]. L'outil utilisé est toujours les pseudo-fonctions de Green, mais cette fois en tant que fonction d'une variable continue de l'espace.

D'autres études se sont attachées à calculer des quantités de premier passage dans le cas d'espace continu, mais avec des processus plus complexes qu'un simple mouvement brownien [Bray *et al.*, 2013]. Ces processus peuvent être Markoviens (c'est-à-dire que l'historique du mouvement n'intervient pas dans les prochaines positions, ce qui est le cas du mouvement brownien), ou non.

Le problème le plus célèbre, associé à la recherche de cibles en espace continu et confiné par un mouvement brownien est le problème du *narrow escape* [Schuss *et al.*, 2007]. Ce problème consiste à calculer le temps nécessaire à une particule, confinée dans un domaine borné, pour parvenir à sortir par une ouverte étroite. Les frontières du domaine sont généralement considérées réfléchissantes, à l'exception de la sortie, qui constitue une cible absorbante. Cette situation est représentée sur la figure 1.10.

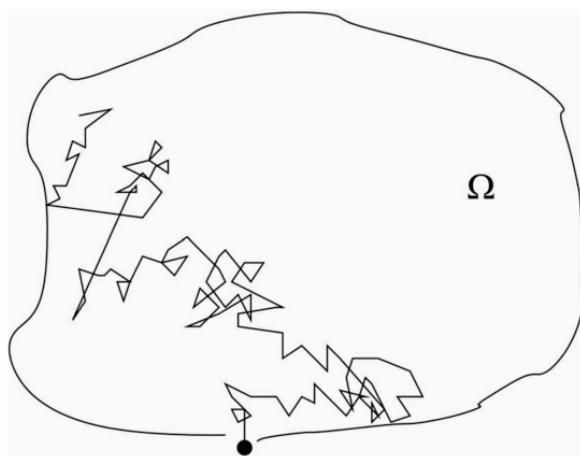


FIGURE 1.10 – Schéma issu de [Schuss *et al.*, 2007], représentant le cas du problème *Narrow escape*. La particule est soumise à un mouvement brownien dans le domaine Ω , délimité par une frontière réfléchissante. Dans le cas représenté, la particule a finalement pu sortir de ce domaine, en atteignant l'ouverture étroite située en bas.

Comme les auteurs de [Schuss *et al.*, 2007] le font remarquer, ce problème possède un fort lien avec la biologie cellulaire : le domaine peut représenter une cellule, le chercheur une molécule, et la cible un récepteur membranaire quelconque (problème abordé précédemment dans la partie 1.1.2). Le temps moyen de sortie du domaine est alors une quantité critique, liée à la cinétique des réactions qui peuvent avoir lieu dans une cellule.

Une autre vision de ce problème biologique est celle donnée par l'article [Coombs *et al.*, 2009] : dans cette étude, les auteurs essayent de caractériser le MFPT (temps moyen de premier passage) pour une particule qui diffuse sur la surface d'une sphère, en présence de plusieurs cibles partiellement absorbantes. Ce problème est très fortement lié à celui des synapses, évoqué dans la partie 1.1.2, où la particule est alors un neuro-transmetteur cherchant un récepteur sur la membrane d'une synapse. Une version plus mathématique et générale de ce problème est décrite dans [Ward et Keller, 1993].

Un milieu tel qu'une cellule est évidemment, et nous l'avons déjà mentionné, bien plus complexe qu'un simple espace libre confiné. Mais l'équipe qui m'a accueilli a déjà montré que des résultats qualitatifs, pour des quantités de premier passage (MFPT, probabilité de splitting, temps

d'occupation, ...), peuvent être obtenus dans le cas de milieux continus complexes [Condamin *et al.*, 2008]. On peut même alors utiliser ces connaissances afin de caractériser des milieux réels : par exemple, en mesurant des MFPT, on peut déduire les caractéristiques sous-diffusives d'un mouvement dans un milieu cellulaire très complexe.

De même que dans le cas discret, nous pouvons aussi nous intéresser à la probabilité de survie d'une particule brownienne en présence de cible, et même d'un grand nombre de particules [Krapivsky et Redner, 1996].

Une revue sur ces problèmes traitant des quantités de premier passage dans des milieux confinés a récemment été publiée [Bénichou et Voituriez, 2014].

1.2.3 Intermittence

Avant mon arrivée, dans l'équipe, une autre classe de stratégie de recherche a été étudiée : les stratégies intermittentes. Ces processus de recherches sont inspirés de stratégies facilement observables dans la nature ; par exemple la figure 1.11 montre l'exemple du comportement de recherche d'un chien.

Ces processus de recherche mettent en jeu au moins deux phases distinctes de recherche [Bénichou *et al.*, 2005c] :

1. la phase de recherche elle-même, où le chercheur explore activement l'espace proche à la recherche de la cible. Dans le cas d'un animal quelconque, le chercheur va utiliser ses organes sensoriels de courte portée (odorat, touché) afin de repérer la cible dans ce petit périmètre. Dans les cas qui vont nous intéresser, cette phase de recherche, dite « active » est une phase lente (et est souvent assimilée à un mouvement aléatoire, brownien).
2. l'autre phase est une phase de déplacement, pendant laquelle le chercheur avance plus rapidement et ne peut pas repérer la cible (dans notre modélisation ; en réalité, le chercheur peut simplement avoir une probabilité moindre de la trouver que dans une phase active). Souvent, et c'est bien vérifié dans le cas des animaux, on considère cette phase constituée de mouvements balistiques, dans une direction aléatoire.

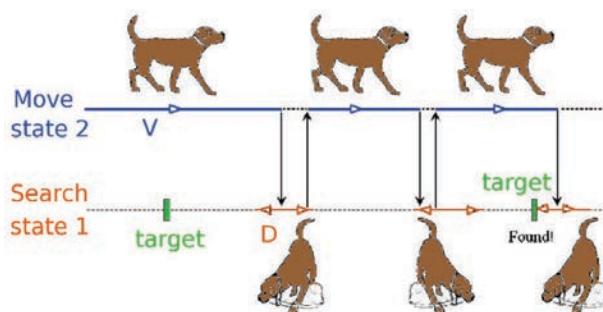


FIGURE 1.11 – Schéma issu de [Bénichou *et al.*, 2005c], montrant une stratégie de recherche chez un chien. Celui-ci alterne des phases 2 (*Move state 2*), avec une vitesse de déplacement balistique v , pendant lesquelles il ne peut repérer sa cible par l'odorat, mais se déplace efficacement ; et des phases 1 (*Search state 1*), dans lesquelles il recherche activement, en reniflant le sol. Dans notre modélisation, le chien ne peut trouver sa cible que dans une telle phase.

Le principal intérêt de cette classe de mouvements intermittents réside dans le fait que cette recherche peut être plus efficace et donc plus rapide qu'un simple processus à une seule phase.

En effet, grâce aux phases 2 de déplacements rapides, le chercheur parvient plus facilement à explorer de nouveaux espaces, et à ne pas ré-exploré activement toujours la même zone. De plus, comme ces phases 1 dites de recherche active sont en général plus lentes, le mouvement global du chercheur est plus rapide.

En étudiant cette stratégie issue du monde animal, nous pouvons immédiatement nous interroger : est-il vraiment plus efficace, pour rechercher une cible, d'utiliser cette stratégie de recherche intermittente, plutôt que d'utiliser un processus uniquement basé sur une phase de type 1 (recherche active lente) ?

Cette stratégie intermittente étant observée dans la nature, on imagine qu'elle peut se révéler plus efficace qu'un processus à une seule phase. Nous pouvons alors nous intéresser à l'optimisation du rapport temporel passé dans chacune de ces deux phases, afin de rendre la recherche de cible la plus efficace possible [Bénichou *et al.*, 2005a, Bénichou *et al.*, 2006, Bénichou *et al.*, 2007].

Nous pouvons appliquer cette même idée dans le cadre de la biologie cellulaire : en effet, nous avons déjà qualifié d'intermittent, dans la figure 1.2, le mouvement d'une protéine à la recherche d'une cible sur l'ADN. Ce mouvement comporte lui aussi deux phases distinctes :

1. une phase de diffusion le long de l'ADN (mouvement brownien unidimensionnel), pendant laquelle la protéine examine les séquences de nucléotides de l'ADN à la recherche de la cible.
2. une phase de diffusion dans le volume du noyau (mouvement brownien tridimensionnel), pendant laquelle la protéine ne peut repérer la séquence cible, mais pourra se ré-adsorber sur l'ADN à la prochaine rencontre avec le brin.

Si cette stratégie est effectivement comparable à celle précédemment décrite, nous insistons sur le fait qu'ici, les deux phases ne se distinguent pas par un choix (recherche active ou non), mais par un changement d'espace (adsorption/éjection du brin d'ADN vers le volume de noyau). Cette stratégie est illustrée sur la figure 1.12.

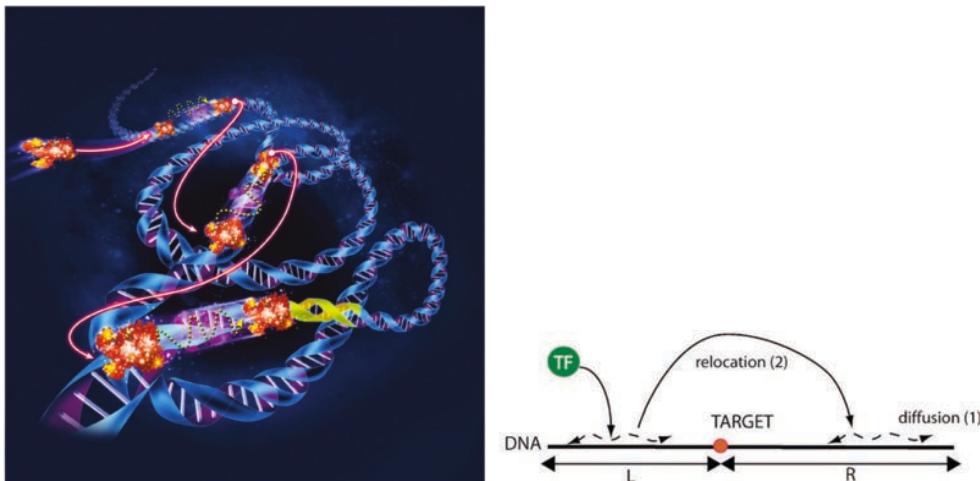


FIGURE 1.12 – Gauche : Illustration de la recherche d'une cible (portion de l'ADN en jaune) par une protéine, dessin de Virginie Denis/Pour la Science n°352, Février 2007. Droite : Schéma issu de [Bénichou *et al.*, 2008] simplifié de ce même processus, la protéine étant ici un facteur de transcription (TF) à la recherche de la cible (*Target*).

Dans l'article [Bénichou *et al.*, 2008], on trouve une proposition de modèle simplifié de cette stratégie de recherche sur l'ADN. Pour ne pas tenir compte de la forme prise par le brin d'ADN,

les auteurs considèrent que lors de chaque éjection de la protéine de ce brin, celle-ci va diffuser dans le volume, puis se ré-adsorber après une certaine durée sur le brin, mais à un emplacement complètement dé-corrélaté de l'emplacement précédent. Grâce à cette hypothèse de travail, des calculs théoriques sont possibles et montrent la possibilité d'optimiser cette stratégie en fonction des répartitions temporelles des deux phases.

L'hypothèse de dé-corrélation est importante, mais cependant bien justifiée dans le cas d'un ADN replié : en effet, une fois éjectée de cette ADN, la protéine peut facilement, même dans le cas d'une excursion volumique de petite distance, se retrouver dans un lieu de l'ADN très éloigné du précédent.

D'autres équipes ont procédé de même, avec cependant d'autres hypothèses sur les excursions volumiques [Eliazar *et al.*, 2007, Lomholt *et al.*, 2008]. Nous pouvons aussi citer un autre travail [Oshanin *et al.*, 2007] reposant sur un modèle entièrement calculable : il s'agit d'un modèle avec plusieurs chercheurs réalisant des marches aléatoires unidimensionnelles.

Cette stratégie de mouvements intermittents peut se retrouver à d'autres niveaux dans la cellule. Par exemple, le déplacement des molécules à l'intérieur d'une cellule est contraint par ce milieu encombré. Cependant, comme illustré sur la figure 1.13, l'encombrement généré par le cytosquelette peut être utile aux déplacements de ces molécules, via les moteurs moléculaires.

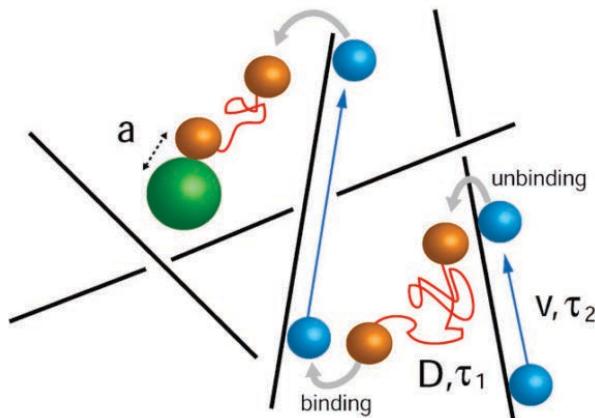


FIGURE 1.13 – Issu de [Bénichou *et al.*, 2008], transport intra-cellulaire actif, alternant phases de diffusion libre dans le volume de la cellule, et phases de mouvement balistique le long de filament du cytosquelette, grâce aux moteurs moléculaires.

Une revue complète des différents cas de mouvements intermittents, et leur efficacité, a été publiée par l'équipe [Bénichou *et al.*, 2011a].

1.3 Un nouveau modèle d'intermittence

Dans cette thèse, nous étudierons des quantités de premier passage pour des stratégies intermittentes particulières. En nous inspirant des stratégies de recherche en biologie cellulaire (recherche sur l'ADN pour la figure 1.12, transport intra-cellulaire pour la figure 1.13), nous avons défini un nouveau modèle minimal, dans lequel une particule peut diffuser librement dans un volume, mais aussi sur la surface le délimitant. Il s'agit donc bien d'un processus intermittent avec deux phases de diffusion distinctes, reposant sur deux supports d'espace distincts (une modélisation numérique d'un tel système est décrite dans [Levitz, 2005]). La spécificité réside ici dans le fait

que la phase dite de diffusion surfacique a lieu sur la frontière du domaine. Ce système est ainsi fondamentalement différent des précédents car il lie l'intermittence au confinement.

1.3.1 Système et mouvement intermittent

Pour ce faire, nous allons nous inspirer du travail effectué dans l'article [Bénichou *et al.*, 2011b]. Cette étude considère un modèle « minimal », présenté sur la figure 1.14, que nous allons conserver. Ce modèle est constitué d'un domaine, noté \mathcal{D} (en général un disque ou une sphère), dans lequel une particule (en général ponctuelle, hormis mention contraire) diffuse librement.

Nous noterons \mathbf{r} le vecteur position de la particule en dimension d , en général pris dans le système de coordonnées polaires (dans le cas du disque, $d = 2$) ou sphériques (dans le cas de la sphère, $d = 3$), qui respectent la symétrie du domaine. La particule étant soumise à un mouvement brownien, sa position obéit à une équation de Langevin sur-amortie : $\dot{\mathbf{r}} = \eta(t)$, où $\eta(t)$ est un vecteur d -dimensionnel représentant un bruit blanc Gaussien, avec une moyenne nulle et les corrélations suivantes : $\langle \eta_i(t)\eta_j(t') \rangle = 2D\delta_{i,j}\delta(t-t')$. Ces équations décrivent bien un processus de Markov, car $x(t+dt)$ est entièrement déterminé par $x(t)$ et une quantité ($\eta(t)$) aléatoire indépendante du temps et de la position. Nous rappelons encore une fois une des caractéristiques primordiales de ce type de mouvement, qui est la dépendance linéaire du déplacement quadratique moyen avec le temps :

$$\langle r^2(t) \rangle = 2dDt, \quad (1.2)$$

où D est le coefficient de diffusion.

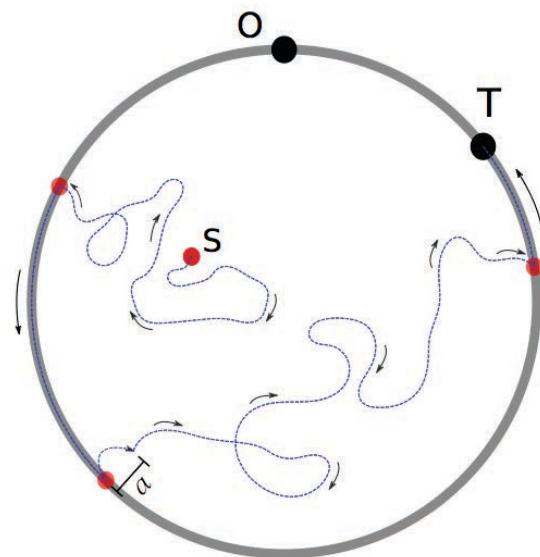


FIGURE 1.14 – Schéma de notre modèle minimal, représentant une trajectoire de la particule du point S jusqu'à la cible T . Cette trajectoire présente à la fois des phases de diffusion volumique, et des phases de diffusion surfacique, dans lesquelles la particule est absorbée sur le cercle $\partial\mathcal{D}$.

Naturellement, ce modèle doit présenter un mouvement intermittent, tel que présenté précédemment 1.2.3. Dans ce cas précis, nous considérons que la particule diffuse librement à l'intérieur du domaine, que nous noterons \mathcal{D} , avec un coefficient de diffusion D_1 . Cette phase de diffusion à

l'intérieur du domaine \mathcal{D} sera nommée diffusion volumique (même si, dans le cas bidimensionnel, ce domaine sera une surface).

Une fois que la particule atteint le bord du domaine, noté $\partial\mathcal{D}$, elle n'est désormais plus réfléchie, mais parfaitement absorbée sur cette frontière. Tout se passe comme si la particule changeait de phase (comme dans le cas de la catalyse hétérogène), ou de milieu (comme l'adsorption de molécules sur la membrane cellulaire). Notons que le temps passé dans cette phase de diffusion volumique n'est pas contrôlé par une « horloge interne », mais par la dynamique même du processus. Une fois absorbée, la particule peut ensuite diffuser toujours librement, mais sur le bord $\partial\mathcal{D}$, avec un coefficient de diffusion D_1 . Par opposition à la diffusion volumique, nous nommerons cette phase diffusion surfacique (même si, dans le cas bidimensionnel, \mathcal{D} est une ligne). Cette diffusion le long de la frontière du domaine rappelle fortement les mouvements de robots ou d'animaux avec territoire borné entrevus précédemment (notamment le thigmotactisme des insectes), 1.1.3 et 1.1.4.

Pour que le mouvement alterne entre les deux phases de diffusion distinctes, il faut qu'il puisse se désorber de la surface $\partial\mathcal{D}$. Ainsi, nous considérerons que cet évènement de désorption intervient selon une loi exponentielle avec taux λ . Cette loi repose sur une modélisation Markovienne de la liaison chimique entre deux éléments (ici notre particule et la surface $\partial\mathcal{D}$). La densité de probabilité de se désorber après une durée t est alors donnée par $\lambda \exp(-\lambda t)$, et le temps moyen que la particule passe sur la surface est exactement donné par l'inverse du taux de désorption $1/\lambda$.

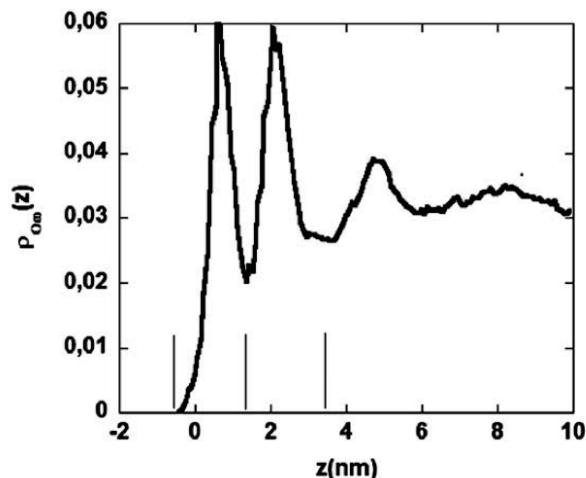


FIGURE 1.15 – Figure issue de [Levitz *et al.*, 2013], traçant le profil de densité des atomes d'oxygène (de molécule d'eau) en fonction de leur distance à la surface. Ces données sont issues de simulation de Monte-Carlo. On voit clairement la présence d'une couche d'épaisseur approximative 6nm, dans laquelle les molécules d'eau sont ordonnées : les propriétés de diffusion ne seront alors pas comparables à celles dans le volume.

La désorption elle-même doit être choisie de façon attentive : en effet, si on se contente de faire passer la particule de la phase surfacique à la phase volumique, sans changer sa position, la particule sera alors immédiatement ré-absorbée. Il faut donc lui faire subir un déplacement. Dans le cas de notre modèle minimal, nous avons alors choisi d'éjecter la particule radialement, de façon centripète, à une distance a . Introduire cette distance nous oblige à ajouter une variable de plus dans ce modèle, mais dans la majorité des cas, nous nous contenterons de la situation où a sera petit devant la taille caractéristique du domaine, et sa valeur exacte n'aura alors que peu d'influence sur nos résultats. On peut trouver à cette distance a une signification (et une

justification) physique : on peut en effet voir la couche située entre la surface $\partial\mathcal{D}$ et la surface d'éjection (notée $\partial\mathcal{D}_a$) comme une couche limite, dans laquelle les propriétés de diffusion de la particule sont radicalement différentes de celle dans le volume intérieur $\mathring{\mathcal{D}}_a$ (ce qu'on peut voir sur la figure 1.15). Un article récent [Levitz *et al.*, 2013] évoque la possibilité de définir clairement cette couche délimitant le volume intérieur $\mathring{\mathcal{D}}$ et la région d'adsorption. L'intermittence de notre modèle minimal correspond dans cette approche à un échange de particules entre cette couche limite, et le volume.

Ce mécanisme de diffusion, composé de deux phases distinctes, sera désigné sous l'abréviation SMD, pour *Surface-Mediated Diffusion*. L'une des questions centrales, à laquelle nous allons essayer de répondre, est de savoir si l'alternance de ces phases de diffusions distinctes peuvent rendre plus efficace des processus de recherche. Pour une (ou des) cible(s) située(s) dans le volume $\mathring{\mathcal{D}}$, peut-il être avantageux pour la particule de faire des phases d'excursion surfacique sur $\partial\mathcal{D}$, alors que la cible ne peut être trouvée dans cette phase ? Et inversement, pour une (ou des) cible(s) située(s) sur la surface $\partial\mathcal{D}$, peut-il être avantageux pour la particule de faire des phases d'excursion volumique dans $\mathring{\mathcal{D}}$, alors que la cible ne peut être trouvée dans cette phase ?

Nous pouvons voir notre problème d'une autre façon : il peut être intéressant pour la particule d'explorer la surface $\partial\mathcal{D}$. En gardant à l'esprit l'exemple de la catalyse hétérogène, on peut imaginer des sites actifs sur cette surface. Il est important alors de savoir si des excursions dans le volume $\mathring{\mathcal{D}}$ peuvent améliorer la cinétique d'une réaction qui a lieu sur $\partial\mathcal{D}$. En d'autres termes, est-ce que la probabilité de réaction de la particule est optimisable vis-à-vis de la durée de ces excursions ? Et vis-à-vis de la valeur des différents coefficients de diffusion ?

Alors que les modèles précédents, notamment celui de l'ADN, ne prenaient pas en compte les corrélations entre les deux phases de diffusion distinctes, nous pourrons dans ce modèle minimal étudier leur influence.

1.3.2 Quantités considérées

Afin de répondre aux questions précédemment posées, nous chercherons à calculer différentes quantités, en nous inspirant de l'article [Chevalier *et al.*, 2011], qui liste ces quantités pour un mouvement de diffusion non intermittent :

- la quantité de premier passage la plus évidente est bien sûr le temps moyen de premier passage MFPT, qui caractérise le temps nécessaire pour atteindre une cible. Pour un mouvement SMD et une cible située sur la surface $\partial\mathcal{D}$ de notre modèle minimal, le résultat est déjà connu [Bénichou *et al.*, 2011b], et une optimisation de ce temps est possible en fonction des paramètres du problème. De même, pour une cible intérieure (située dans le volume $\mathring{\mathcal{D}}$), le résultat est connu [Chevalier *et al.*, 2011] pour un mouvement de diffusion simple, non intermittent. Il nous reste donc à traiter le cas d'une cible intérieure, pour un mouvement SMD : est-ce que l'optimisation obtenue dans [Bénichou *et al.*, 2011b] est toujours possible ? Et est-ce que ce temps peut-être inférieur à celui obtenu dans le cas sans intermittence ? Autrement dit, peut-on gagner du temps en suivant une frontière, pour rechercher une cible dans le volume ?
- d'autres quantités de premier passage sont toutes aussi intéressantes : nous calculerons, dans le cadre de notre modèle minimal et d'un mouvement SMD, la probabilité d'atteindre une cible avant une autre (ou même plusieurs autres), c'est-à-dire la probabilité de splitting. En partant de cette quantité, nous verrons que nous pouvons déduire le territoire exploré sur la surface $\partial\mathcal{D}$ par la particule avant de rencontrer une cible. Ce territoire pourra aussi nous amener à exprimer la probabilité de survie de la particule, si la surface est couverte

de pièges ou de sites actifs. Comme pour le MFPT, nous examinerons la question de savoir si toutes ces quantités peuvent être optimisées par rapport au temps passé dans chaque phase, ainsi que par rapport aux coefficients de diffusion.

1.3.3 Plan

Voici le plan que nous allons suivre :

1. dans un premier temps, dans le chapitre 2, nous calculerons la probabilité de splitting exacte, dans notre modèle minimal bidimensionnel (\mathcal{D} est alors un disque). Les cibles seront ponctuelles et la particule sera soumise à un mouvement SMD (*Surface-Mediated Diffusion*). Ce calcul direct permettra aussi d'exprimer le territoire moyen exploré MCT (pour *Mean Covered Territory*).
2. dans un second temps, pour étendre ces résultats à des cas plus généraux, nous développerons au chapitre 3 de nouveaux outils mathématiques, les pseudo-fonctions de Green, pour ce modèle minimal.
3. ensuite, aux chapitres 4 et 5, nous utiliserons ces outils pour obtenir analytiquement toutes les quantités de premier passage mentionnées précédemment (MFPT, probabilité de splitting, MCT et probabilité de survie). Nous aurons toujours en tête la question de l'optimisation de la stratégie SMD, et de son gain par rapport à un simple mouvement de diffusion sans intermittence. Nous essaierons d'étendre nos résultats à des géométries plus générales que notre seul modèle minimal.
4. enfin, au chapitre 6, nous étudierons une application un peu à part : nous modéliserons un milieu poreux par un réseau de disques ou de sphères (comme notre modèle minimal), et nous en déduirons le coefficient de diffusion dans ce milieu complexe pour un mouvement SMD. Cette extension des travaux précédents aura naturellement comme but de modéliser des systèmes industriels de catalyse hétérogène.

Notons que les résultats analytiques de cette thèse seront comparés à des simulations numériques, qui, sauf mention explicite du contraire, seront de type Monte-Carlo. Ces méthodes de simulation sont décrites dans l'annexe H.

Résumé des notations et abréviations

Position de X	\mathbf{r}_X
Composante du vecteur \mathbf{r} selon l'axe i	r_i
Dimension de l'espace	d
Moyenne de X sur les trajectoires	$\langle X \rangle$
Moyenne de X sur la position	\overline{X}
Frontière d'un domaine \mathcal{D}	$\partial\mathcal{D}$
Intérieur d'un domaine \mathcal{D}	$\mathring{\mathcal{D}}$
Volume ($3d$) ou aire ($2d$) d'un domaine \mathcal{D}	$\mathcal{V}_{\mathcal{D}}$
Surface ($3d$) ou périmètre ($2d$) d'un domaine \mathcal{D}	$\mathcal{S}_{\mathcal{D}}$
Propagateur (probabilité d'être en \mathbf{r}_i , partant de \mathbf{r}_j , après un temps t)	$W(\mathbf{r}_i, t \mathbf{r}_j)$
Propagateur stationnaire d'être en \mathbf{r}_i	$W_{\text{stat}}(\mathbf{r}_i)$
Coefficient de diffusion	D
Demi-ouverture angulaire d'une cible	ε
Temps de premier passage en T , partant de S	$\mathcal{T}_{TS} = \mathcal{T}(\mathbf{r}_T \mathbf{r}_S)$
Probabilité d'atteindre en premier la cible T , avant n'importe qu'elle autre cible, partant de S	$\Pi_{TS} = \Pi(\mathbf{r}_T \mathbf{r}_S)$
Territoire exploré, en partant de S	$\mathcal{C}(r_S)$
Pseudo-fonction de Green entre \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j	$H_{ij} = H(\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j)$
Quantité a-dimensionné par le rayon R	$x = \frac{a}{R}, x_i = \frac{r_i}{R}$
Taux de désorption a-dimensionné	$\omega_i^2 = \lambda \frac{R^2}{D_1}$
Maximum de a et b	$M_{a,b}$
Minimum de a et b	$m_{a,b}$
<hr/>	
Surface-Mediated Diffusion	SMD
Mean First Passage Time	MFPT
Global Mean First Passage Time	GMFPT
Mean Covered Territory	MCT

Calcul exact de la probabilité de splitting

Sommaire

2.1	Introduction	23
2.2	Système et Quantités considérées	24
2.2.1	Définition du système	24
2.2.2	Probabilité de splitting dans un disque	27
2.2.3	Territoire exploré	29
2.3	Conclusion	31

2.1 Introduction

Dans le but d'extraire certaines caractéristiques spécifiques aux mouvements SMD (*Surface-Mediated Diffusion*), nous allons, dans ce premier chapitre, nous consacrer à une étude du modèle minimal exposé précédemment dans l'introduction générale 1.3, qui présente une telle stratégie de diffusion intermittente. Nous nous limiterons au cas bidimensionnel ($d = 2$) : une particule diffusera alors dans un disque à la recherche de cibles, en alternant entre des phases de diffusion strictement à l'intérieur de ce disque, et des phases de diffusion où la particule est absorbée sur le cercle délimitant ce disque. Nous considérerons également que les cibles sont ponctuelles et disposées sur le cercle : ainsi elle reste atteignable par la particule absorbée.

Grâce à ces hypothèses contraignantes, les diverses quantités de premier passage que nous allons exprimer obéissent à des équations solubles directement et exactement. Du reste, pour un tel modèle, le MFPT (temps moyen de premier passage) pour une particule partant d'un point partant une source quelconque pour atteindre une cible ponctuelle sur le cercle a déjà été calculé [Bénichou *et al.*, 2010], nous pourrons donc nous concentrer sur d'autres quantités de premier passage.

Dans un premier temps, nous calculerons la probabilité de splitting (c'est-à-dire la probabilité d'atteindre une cible avant une autre, toutes les deux situées sur le cercle) de façon exacte. Nous montrerons ensuite comment, de cette probabilité, nous pouvons déduire le territoire moyen que la particule explore sur le cercle, avant d'être absorbée, ou piégée, par une cible sur ce même cercle.

Enfin, nous montrerons que, en fonction de la position du point de départ de la particule, les comportements de ces quantités vis-à-vis de l'affinité de la particule avec la surface pourront être très variés. Cette caractéristique attirera toute notre attention, ainsi que dans les chapitres suivants : comment varient ces quantités moyennes de premier passage en fonction de l'affinité de la particule avec la surface (ici le cercle) ? Ou, autrement dit, la diffusion intermittente, selon un mouvement SMD, est-elle avantageuse ? Existe-t-il un rapport optimal entre le temps passé dans chaque phase distincte ?

2.2 Système et Quantités considérées

2.2.1 Définition du système

Comme archétype d'un système confiné présentant un mouvement de type SMD, nous considérerons notre modèle minimal déjà défini en introduction 1.3. Dans ce modèle, une particule ponctuelle diffuse dans un disque \mathcal{D} (en dimension $d = 2$), de rayon R (représenté sur la figure 2.1), alternant des phases de diffusions volumiques à l'intérieur de ce disque $\mathring{\mathcal{D}}$, avec un coefficient de diffusion D_2 , et des phases de diffusion surfacique sur le bord du disque $\partial\mathcal{D}$, avec un coefficient D_1 .

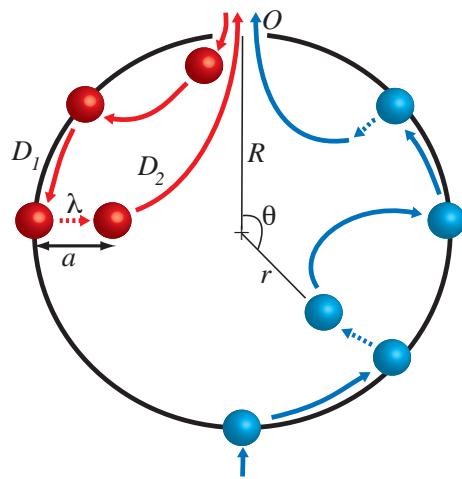


FIGURE 2.1 – Modèle de diffusion intermittente dans un domaine confiné. Les traits rouges, à gauche, illustrent le cas d'une trajectoire dite de *retour* : la particule entre et sort du disque par le même point. Le trait bleu, à droite, illustre le cas d'une trajectoire dite de la *traversée* : la particule entre dans le disque par le point exactement opposé à la sortie O . Pour que le schéma soit lisible, nous avons donné une extension à la sortie O .

Dans ce disque, nous adopterons pour la position de la particule et des différentes cibles les coordonnées les plus naturelles dans le cas d'un disque, les coordonnées polaires $\mathbf{r} = (r, \theta)$.

Lorsque survient, pour la particule, un processus d'absorption sur la surface $\partial\mathcal{D}$ (c'est-à-dire lorsque la particule arrive sur le cercle, en $r = R$), celle-ci va diffuser librement sur cette surface selon un coefficient D_1 . Dans cette phase de diffusion surfacique, la particule peut se désorber pour être éjectée à l'intérieur du disque, dans $\mathring{\mathcal{D}}^1$. En supposant que le processus de désorption suit une cinétique d'ordre 1, le temps passé par la particule lors de chaque excursion sur $\partial\mathcal{D}$ suit alors une loi de décroissance exponentielle avec un taux de désorption λ . Lorsque la particule subit une désorption, pour ne pas être immédiatement ré-absorbée, nous supposons qu'elle est éjectée de façon centripète à une distance a de $\partial\mathcal{D}$: elle passe alors d'une position (R, θ) à la position $(R - a, \theta)$. Bien que ce modèle soit formulé pour toute valeur de $a \in [0, R]$, dans la majeure partie des cas physiques d'application, nous serons plutôt dans le cas $a \ll R$: ainsi des développements en $a \rightarrow 0$ seront souvent évoqués par la suite.

1. nous rappelons ici que les termes *surface* et *surfacique*, bien que désignant une phase de diffusion sur le cercle unidimensionnel $\partial\mathcal{D}$, sont à opposer aux termes *volume* et *volumique*, qui eux qualifient la phase de diffusion à l'intérieur du disque $\mathring{\mathcal{D}}$

Dans ce système, nous calculerons des quantités moyennes de premier passage pour une (ou des) cible(s) située(s) sur le cercle $\partial\mathcal{D}$. Comme ce cercle est un espace unidimensionnel, un mouvement brownien peut atteindre des cibles ponctuelles situées sur ce cercle : en conséquence, nous nous limiterons à considérer uniquement ce type de cibles. Dans ce cas précis, le temps moyen de premier passage (MFPT) pour atteindre une cible ponctuelle sur le cercle $\partial\mathcal{D}$, en partant d'un point de départ quelconque, est déjà connu [Bénichou *et al.*, 2010]. Nous pourrons donc nous concentrer sur une autre quantité, le territoire moyen exploré (abrégé MCT pour *Mean Covered Territory*). Ce territoire est la portion du cercle $\partial\mathcal{D}$ que la particule explore, au cours des multiples phases de diffusion surfacique, avant qu'elle ne trouve sa cible. Nous noterons cette cible O , et nous la nommerons aussi sortie : en effet, on peut imaginer que pour une particule entrant dans la cavité formée par le disque \mathcal{D} , la cible O forme une ouverture (ponctuelle) par laquelle la particule peut sortir. Le territoire exploré prend alors ici tout son sens : il mesure la portion de la surface $\partial\mathcal{D}$ parcourue par la particule avant de pouvoir sortir du domaine \mathcal{D} , et si nous imaginons, comme pour l'exemple de catalyse hétérogène présenté en introduction 1.1.5, que cette surface est couverte de sites actifs, nous pourrons alors caractériser la probabilité de réagir sur ces sites.

Par définition des coordonnées, nous placerons la cible O en $\theta_O = 0$. Nous pouvons tout de suite noter que du fait de la taille nulle de l'ouverture O , la particule ne peut sortir du domaine \mathcal{D} que lorsqu'elle diffuse sur le bord $\partial\mathcal{D}$.

Afin de caractériser le territoire exploré par la particule, nous allons introduire la fonction indicatrice $I_O(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S)$, qui prend la valeur 1 si la particule a atteint la cible T , située en $\mathbf{r}_T \in \partial\mathcal{D}$, en partant du point source S définie par \mathbf{r}_S , avant de sortir par O . Si cette cible n'est pas atteinte, la fonction indicatrice $I_O(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S)$ prendra alors la valeur 0.

De cette fonction, nous pouvons tirer une réalisation (correspondant à une trajectoire de la particule) du territoire exploré et normé $\mathcal{C}(\mathbf{r}_S)$, toujours en partant de S et avant de sortir par O , selon l'équation suivante :

$$\mathcal{C}(\mathbf{r}_S) = \frac{1}{\mathcal{S}_{\partial\mathcal{D}}} \int_{\partial\mathcal{D}} I_O(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S) d\mathbf{r}_T, \quad (2.1)$$

où $\mathcal{S}_{\partial\mathcal{D}}$ est la surface de $\partial\mathcal{D}$ ².

Nous pouvons déjà noter que le territoire \mathcal{C} est clairement indépendant du temps que la particule passe en phase de diffusion volumique dans \mathcal{D} , et donc du coefficient de diffusion D_2 .

Dans la suite, nous allons considérer deux configurations typiques dans un disque, représentées sur la figure 2.1. Ces deux configurations représentent deux situations complètement opposées, mais complémentaires et pertinentes dans l'étude de la catalyse hétérogène :

- la situation nommée « traversée », dans laquelle la particule entre dans le domaine \mathcal{D} par le point source (R, π) , à l'opposé de la sortie O . La particule doit donc bien traverser tout le domaine pour sortir.
- la situation nommée « retour », dans laquelle la particule entre dans le domaine en un point S très proche de la sortie O (dans la plupart des cas, on prendra S à une distance a de O , en $(R - a, \theta = 0)$; ainsi nous n'introduisons pas de nouvelle variable dans le problème).

Cependant, dans un premier temps, nous montrerons que des conclusions simples et pertinentes peuvent être tirées dans le cas d'une distribution uniforme du point source S :

$$\bar{\mathcal{C}} = \frac{1}{V_{\mathcal{D}}} \int_{\mathcal{D}} \mathcal{C}(\mathbf{r}_S) d\mathbf{r}_S, \quad (2.2)$$

avec $V_{\mathcal{D}}$ le volume de \mathcal{D} ³.

2. dans le cas du cercle, cette quantité sera simplement le périmètre $2\pi R$

3. dans le cas du disque, cette quantité sera simplement la surface πR^2

Nous avons utilisé la notation \bar{X} pour exprimer la moyenne de la quantité $X(\mathbf{r}_S)$ sur une distribution du point S . En général, nous prendrons cette distribution uniforme dans le domaine \mathcal{D} , et nous qualifierons la quantité \bar{X} de globale.

En utilisant la définition du territoire exploré 2.1, nous pouvons écrire le territoire moyen exploré (abrégé en MCT, pour *Mean Covered Territory*) sous la forme suivante, en remarquant que $\Pi(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S) = \langle I_O(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S) \rangle$:

$$\langle \mathcal{C}(\mathbf{r}_S) \rangle = \frac{1}{\mathcal{S}_{\partial\mathcal{D}}} \int_{\partial\mathcal{D}} \Pi(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S) d\mathbf{r}_T, \quad (2.3)$$

Nous avons utilisé la notation $\langle X \rangle$ pour exprimer la moyenne de la quantité X sur les réalisations (chaque réalisation de la variable aléatoire $\langle \mathcal{C} \rangle$ correspond à une trajectoire), ainsi que la quantité $\Pi_{TS} = \Pi(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S)$, qui est définie comme la probabilité que la particule atteigne la cible T sur le bord $\partial\mathcal{D}$ de \mathcal{D} , partant du point source S , avant de sortir de ce domaine par le point O . Par la suite, nous appellerons Π probabilité de splitting.

Dans le cas d'une distribution uniforme de points de départ S , ou plus généralement de toute distribution respectant la symétrie circulaire du domaine, l'expression du territoire moyen global $\langle \bar{\mathcal{C}} \rangle$ de l'équation 2.2 se simplifie grandement. En effet, cette simplification provient de la propriété remarquable suivante :

$$\overline{\Pi(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S)} = 1/2 \quad (2.4)$$

que nous pouvons expliquer en considérant par exemple la probabilité de splitting $\Pi_{T,S}$ d'atteindre T (avant O) en partant de S . Nous pouvons aussi considérer la probabilité « symétrique » $\Pi_{T,S'}$, où S' est le symétrique de S par rapport à la droite définie par le milieu de OT et le centre du disque. Cette probabilité peut alors être ré-écrite en utilisant cette propriété de symétrie :

$$\Pi_{T,S'} = \Pi_{O,S}, \quad (2.5)$$

et nous obtenons alors la caractéristique suivante :

$$\Pi_{T,S} + \Pi_{T,S'} = \Pi_{T,S} + \Pi_{O,S} = \Pi_{T,S} + (1 - \Pi_{T,S}) = 1. \quad (2.6)$$

Nous obtenons donc le résultat suivant :

$$\langle \bar{\mathcal{C}} \rangle = \frac{1}{2}. \quad (2.7)$$

De façon assez inattendue, $\langle \bar{\mathcal{C}} \rangle$ est indépendant du paramètre de désorption λ , ce qui contraste fortement avec le comportement du temps moyen global de premier passage étudié dans [Bénichou *et al.*, 2011b, Bénichou *et al.*, 2010]. Ce temps moyen global présente même des variations non-monotones vis-à-vis du taux de désorption λ .

Nous allons maintenant nous intéresser aux cas plus complexes correspondant à un point de départ S fixé. Comme le montre l'équation 2.3, nous devons alors déterminer avec précision la probabilité de splitting $\Pi(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S)$. Dans la suite des calculs, puisqu'aucune ambiguïté n'est possible et pour rendre ces calculs plus lisibles, les quantités liées au point source S ne seront plus indiquées, en particulier \mathbf{r}_S deviendra \mathbf{r} .

2.2.2 Probabilité de splitting dans un disque

Toujours en considérant le même système, soit un disque de rayon R , nous allons calculer la probabilité de splitting d'atteindre la cible T de coordonnées polaires (R, θ_T) , partant du point source S de coordonnées (r, θ) , avant de sortir par le point O , de coordonnées $(R, 0)$.

Cette probabilité vérifie les équations couplées vers le passé suivantes [Redner, 2001a] :

$$\frac{D_1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \Pi(r_T, \theta_T | R, \theta) + \lambda [\Pi(r_T, \theta_T | R - a, \theta) - \Pi(r_T, \theta_T | R, \theta)] = 0, \quad (2.8a)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \Pi(r_T, \theta_T | r, \theta) = 0. \quad (2.8b)$$

Ces équations sont dites « vers le passé » car les opérateurs différentiels agissent sur les variables de départ r et θ . L'équation 2.8a est celle s'appliquant à un point source situé sur le bord du disque (cercle de rayon R), alors que l'équation 2.8b s'applique pour sa part à un point source situé strictement à l'intérieur du disque. Dans ces deux équations 2.8, le premier terme du membre de gauche représente le processus de diffusion, alors que le second terme de 2.8a représente les évènements de désorption. Une justification plus précise de ces équations *vers le passé* pour un processus de diffusion intermittent de type SMD sera donné au chapitre 3.

Nous devons compléter ces équations par la continuité de la fonction $\Pi(r_T, \theta_T | r, \theta)$ en $r = R$. D'un point de vue physique, la continuité de cette probabilité de splitting par rapport à sa variable de départ représente l'absorption parfaite de la particule lorsqu'elle arrive sur le bord du disque :

$$\lim_{r \rightarrow R} \Pi(R, \theta_T | r, \theta) = \Pi(R, \theta_T | R, \theta). \quad (2.9)$$

De la définition même de la probabilité de splitting, nous obtenons les conditions s'appliquant sur les cibles O et T :

$$\Pi(R, \theta_T | R, 0) = \Pi(R, \theta_T | R, 2\pi) = 0 \quad (2.10a)$$

$$\Pi(R, \theta_T | R, \theta_T) = 1. \quad (2.10b)$$

On peut noter que ces conditions 2.10 sont les seules équations qui lient la probabilité de *splitting* aux deux cibles O et T .

Dans la suite, par souci de clarté, nous simplifierons nos notations en oubliant de préciser les coordonnées polaires de la cible T , nous écrirons donc $\Pi(R, \theta_T | r, \theta) \equiv \Pi(r, \theta)$. Un calcul long mais standard, présenté en détail dans l'annexe A, donne le résultat exact suivant :

$$\Pi(R, \theta_T | r, \theta) = \frac{1}{2} + T(\theta_T) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(r/R)^n}{(1 - k_n)(\omega^2 + n^2)} \sin\left(n \frac{\theta_T}{2}\right) \sin\left(n(\theta - \frac{\theta_T}{2})\right) \quad (2.11)$$

avec les notations :

$$T(\theta_T) \equiv \frac{g(\theta_T)}{1 - g(\theta_T) \sum_{n \geq 1} \frac{k_n}{1-k_n} \frac{\cos n\theta_T - 1}{\omega^2 + n^2}}, \quad (2.12a)$$

$$g(\theta_T) \equiv \omega \frac{\sinh \omega \theta_T + \sinh \omega(2\pi - \theta_T) + \sinh 2\pi \omega}{\pi \sinh \omega \theta_T \sinh \omega(2\pi - \theta_T)}, \quad (2.12b)$$

$$k_n \equiv x^n \frac{\omega^2}{\omega^2 + n^2} \quad (2.12c)$$

$$x \equiv 1 - \frac{a}{R}, \quad (2.12d)$$

$$\omega \equiv \frac{\lambda R^2}{D_1} \quad (2.12e)$$

De cette formule 2.11, nous pouvons tirer plusieurs enseignements :

- la probabilité complémentaire, c'est-à-dire celle d'atteindre la cible O avant T , s'obtient facilement par normalisation de la probabilité d'atteindre n'importe quelle cible :

$$\Pi_{OS} = 1 - \Pi_{TS} = 1 - \Pi(R, \theta_T | r, \theta) \quad (2.13)$$

- comme attendu, à la fois la limite $\lambda \rightarrow 0$ (i.e. $\omega \rightarrow 0$) et la limite $a \rightarrow 0$ de la probabilité de splitting en partant du bord $\Pi(R, \theta_T | R, \theta)$ donnent une fonction linéaire par morceaux en la variable θ . En effet, on est alors dans un cas de diffusion simple purement 1D (cas traité de façon extensive dans [Redner, 2001a]).
- la limite $\lambda \rightarrow \infty$ conduit à une probabilité uniforme égale à $1/2$: dans ce cas, la particule effectue des phases de diffusion surfacique dont la durée est infiniment courte, elle ne peut donc jamais atteindre une cible quelconque, que ce soit O ou T . La probabilité est donc équitablement partagée entre ces deux cibles.
- dans le cas spécifique d'une distribution uniforme du point source S , on peut vérifier que l'équation 2.11 redonne bien une probabilité de splitting valant $1/2$, en accord avec le résultat général 2.7.
- la limite $a \rightarrow R$ correspond à la situation où la particule, à chaque désorption, est éjectée au centre même du disque : la distribution de sa prochaine ré-absorption sur le bord est alors parfaitement uniforme, la probabilité est « homogène ». Le résultat

$$\lim_{a \rightarrow R} \Pi(R, \theta_T | r, \theta) = \frac{1}{2} + g(\theta_T) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(r/R)^n}{\omega^2 + n^2} \sin n \frac{\theta_T}{2} \sin n \left(\theta - \frac{\theta_T}{2} \right) \quad (2.14)$$

montre parfaitement, au travers son premier terme $1/2$, cette propriété. Le deuxième terme de 2.14, quand à lui, correspond à la probabilité de splitting avant la première désorption. Ce régime peut être vu comme une approximation de type champ-moyen (du fait de l'homogénéisation lors de chaque désorption, les phases de diffusion sur $\partial\mathcal{D}$ sont alors parfaitement découpées), semblable à ce qu'on peut voir dans les études [Oshanin *et al.*, 2010, Coppey *et al.*, 2004, Bénichou *et al.*, 2008]. Nous insistons ici sur le fait que, comme nous pourrons l'observer au paragraphe suivant traitant du territoire exploré (en particulier sur la figure 2.2), cette approche champ-moyen n'est pas du tout suffisante, et la formule exacte 2.11, tenant compte des corrélations dues aux excursions dans le volume $\mathring{\mathcal{D}}$, se révèle indispensable pour toute description qualitative de la probabilité de splitting.

2.2.3 Territoire exploré

Finalement, le résultat exact 2.11, que nous pouvons injecter dans 2.3, permet d'obtenir une expression explicite du territoire exploré moyen normé $\langle \mathcal{C} \rangle$. Comme nous pouvons le voir sur les figures 2.2 et 2.3, ce territoire moyen présente une très forte dépendance vis-à-vis du point de départ S , pour ce qui concerne ses variations suivant le taux de désorption λ .

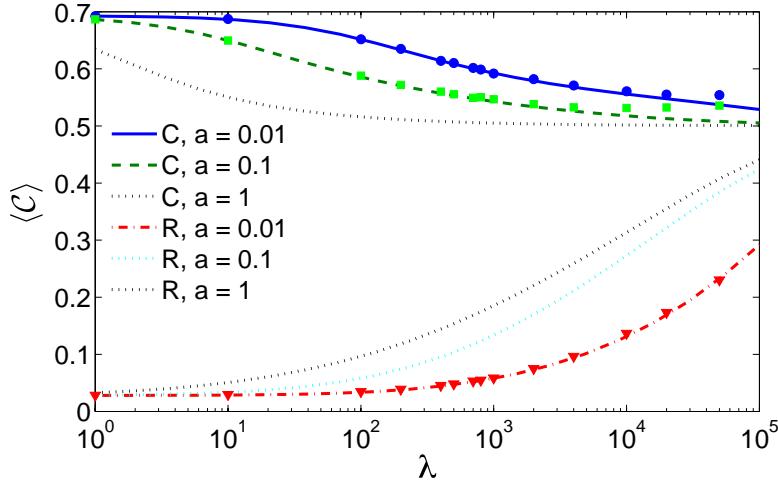


FIGURE 2.2 – Le territoire moyen exploré normé $\langle \mathcal{C} \rangle$ en fonction du taux de désorption λ , avec $D_1 = 1$, $R = 1$, pour le cas de la traversée (C pour *Crossing*, point source S en $(r = R, \theta = \pi)$) et celui du retour (R pour *Return*, point source S en $(r = 0.99, \theta = 0)$). Les lignes correspondent aux résultats exacts issus de 2.11, alors que les symboles représentent les simulations numériques de type Monte-Carlo. Le cas $a = 1$ correspond à l'approximation champ-moyen décrite par 2.14.

Dans le cas de la *traversée* (c'est-à-dire lorsque la particule part du point $(r, \theta) = (R, \pi)$, à l'opposé de la sortie O), le territoire moyen $\langle \mathcal{C} \rangle$ est une fonction monotone décroissante du taux de désorption λ ; alors que dans le cas opposé du *retour* (c'est-à-dire lorsque la particule part du point $(r, \theta) = (R - a, 0)$, proche de la sortie O), le territoire moyen $\langle \mathcal{C} \rangle$ est cette-fois une fonction monotone croissante vis-à-vis de λ .

Enfin, de façon remarquable, nous montrons que le territoire moyen $\langle \mathcal{C} \rangle$ peut aussi être une fonction non-monotone de λ , lorsque l'on choisit un point de départ S dans une région spécifique (visible sur la figure 2.3b), située approximativement aux alentours de $\theta = \frac{\pi}{2}$. Intuitivement, nous pouvons expliquer ce comportement de la façon suivante. Dans le cas du *retour*, pour des valeurs de λ petites, les trajectoires de la particule ont tendance à être très courtes, et à rester localisées dans le voisinage de la sortie O : la particule atteint ainsi efficacement O , et le territoire exploré $\langle \mathcal{C} \rangle$ reste faible. En augmentant la valeur de λ , on favorise des trajectoires plus longues, éloignées de O , et ainsi on augmente $\langle \mathcal{C} \rangle$. À l'opposé, dans le cas de la *traversée*, une valeur faible de λ oblige la particule à parcourir une grande distance sur le bord $\partial\mathcal{D}$: dans le cas $\lambda = 0$, nous pouvons même assurer que chaque trajectoire qui atteint la sortie O a au moins parcouru une distance π sur $\partial\mathcal{D}$, ce qui implique que $\lim_{\lambda \rightarrow 0} \langle \mathcal{C}(R, \pi) \rangle > \frac{1}{2}$. Si nous augmentons la valeur de λ , on favorise les excursions dans le volume \mathcal{D} , ce qui ne peut que rapprocher la particule de la sortie O : le territoire parcouru sur le bord est alors moins important, et $\langle \mathcal{C} \rangle$ diminue.

La combinaison de ces deux effets, pour un point de départ S situé entre ces deux cas extrêmes, produit donc cette variation non-monotone de $\langle \mathcal{C} \rangle$. De tels comportements pourraient potentiellement jouer un rôle important dans le contexte de la catalyse hétérogène.

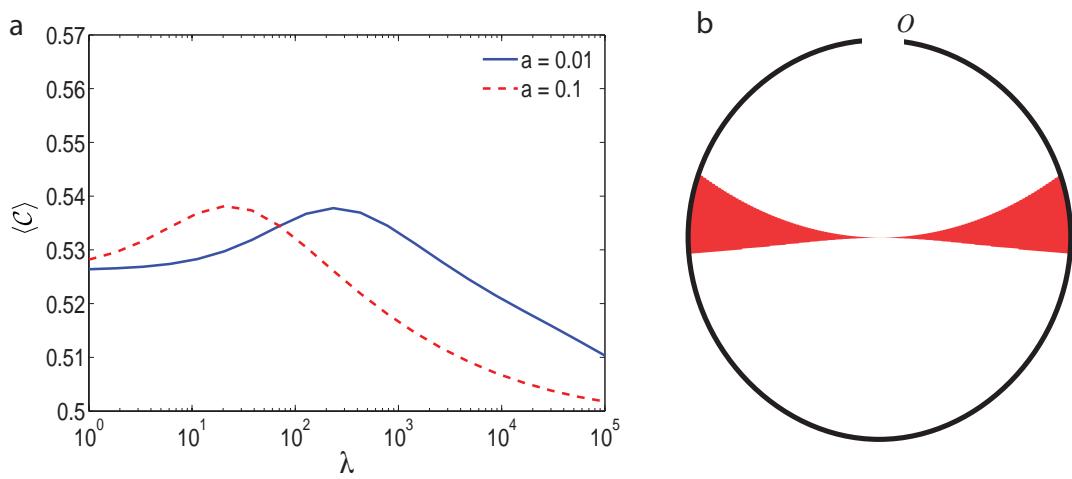


FIGURE 2.3 – a. Le territoire exploré moyen normé (résultat exact issu de 2.7) en fonction du taux de désorption λ , avec $D_1 = 1$, $R = 1$, et pour un point source S situé en $(r = R, \theta = 1.38)$. b. Carte représentant les positions de départ de la particule (en rouge) qui produisent une variation non-monotone du territoire $\langle C \rangle$ en fonction de λ . Nous avons ici donné une extension à la sortie O , pour une meilleure visibilité.

2.3 Conclusion

Pour conclure ce chapitre, nous pouvons résumer le travail que nous avons effectué, et les résultats que nous avons obtenus. En considérant un modèle minimal constitué d'une particule suivant un mouvement de diffusion intermittent de type SMD dans un disque, nous avons vu que nous pouvons calculer de façon exacte des quantités de premier passage, autre que le seul MFPT.

Ainsi, nous avons donné l'expression 2.11 de la probabilité de splitting d'atteindre une cible avant une autre (ces deux cibles étant sur le cercle délimitant le disque), pour un point de départ quelconque. De plus, nous avons déduit de cette probabilité le territoire moyen qu'explore une particule sur ce cercle avant d'atteindre une cible absorbante. Cette quantité, dans ce modèle, peut être particulièrement utile pour l'analyse de la catalyse hétérogène : la surface catalytique sera alors le cercle, et nous pouvons imaginer celui-ci parsemé de sites actifs, avec lesquels la particule pourrait réagir.

Enfin, nous avons pu observer que ces quantités (à la fois la probabilité de splitting et le MCT) pouvaient présenter des variations non triviales en fonction des variations du paramètre de désorption λ et du point d'entrée de la particule. De cette caractéristique, nous pouvons déduire l'existence d'une valeur de λ permettant d'optimiser ces quantités, en vue par exemple d'une réaction de catalyse hétérogène.

Cependant, les résultats obtenus nous poussent à nous poser d'autres questions :

- concernant ce même territoire exploré, pouvons-nous obtenir des moments de la distribution, autre que la seule moyenne (MCT), telle que la variance ? Et si nous poursuivons notre analogie avec un système de catalyse hétérogène, peut-on déduire, de ce territoire, la probabilité de réaction de la particule avec des sites disposés sur la surface catalytique (ici le cercle) ? Ces questions seront traitées au chapitre 5
- concernant nos résultats sur le territoire moyen MCT et la probabilité de splitting, peut-on les généraliser au cas où les cibles (ou la particule) sont étendues (c'est-à-dire non ponctuelles) ? En particulier, est-ce que les variations non triviales observées persistent ? On peut aussi se poser la même question pour un système tridimensionnel (sphère), ou d'une forme géométrique différente. Ces questions seront abordées au chapitres 4 et 5 .

Pseudo-fonctions de Green : étude théorique

Sommaire

3.1	Introduction	33
3.2	Définition des pseudo-fonctions de Green et des quantités associées	34
3.2.1	Densité de probabilité de présence W	34
3.2.2	Temps de premier passage	35
3.2.3	Probabilité de splitting	37
3.3	Calcul des pseudo-fonctions de Green dans un disque avec mouvement SMD	40
3.3.1	Équations pour les pseudo-fonctions de Green	40
3.3.2	Probabilités stationnaires	40
3.3.3	Calcul exact de la pseudo fonction de Green	42
3.4	Conclusion	44

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous développerons de nouveaux outils mathématiques qui vont nous permettre de répondre aux questions posées en conclusion du chapitre précédent 2.3. En particulier, ces outils, les pseudo-fonctions de Green, seront efficaces pour calculer des quantités de premier passage tels le temps moyen de premier passage (MFPT) et des probabilités de splitting. De ce fait, ces fonctions pourront même servir de quantités intermédiaires, afin par exemple d'exprimer des probabilités de splitting en fonction de MFPT.

Ces pseudo-fonctions de Green sont des fonctions similaires aux fonctions de Green usuelles. Cependant, elles prennent en compte l'effet du confinement. En outre, comme nous considérerons toujours un mouvement intermittent de type SMD (*Surface-Mediated Diffusion*), nous aurons besoin de deux pseudo-fonctions de Green : une pour chaque phase considérée.

Ces fonctions caractérisent le mouvement intermittent de la particule à l'intérieur de son confinement, et de ce fait ne font intervenir aucune cible. Cette caractéristique a pour avantage de rendre le calcul de ces pseudo-fonctions de Green plus aisés : ainsi nous pourrons les exprimer de façon exacte dans le cas du disque évoqué au chapitre précédent 2.3. Cependant, afin de calculer les quantités de premier passage (MFPT et probabilité de splitting), nous devrons introduire des cibles : cette étape cruciale fera intervenir un résultat non exact dans le cas de cibles étendues.

Dans un premier temps, nous donnerons une définition des pseudo-fonctions de Green, en relation avec la densité de probabilité de présence de la particule, ainsi que des quantités de premier passage. Nous établirons alors les liens reliant ces pseudo-fonctions de Green, le MFPT et les probabilités de splitting.

Dans un deuxième temps, nos résoudrons les équations pour la densité de probabilité stationnaire de présence de la particule, pour un mouvement de diffusion intermittent de type SMD dans notre modèle minimal, tel que décrit précédemment. Nous pourrons alors exprimer les équations sur les pseudo-fonctions de Green associées à notre problème, pour ensuite les résoudre exactement.

Enfin, nous étudierons ces fonctions, et nous retrouverons plusieurs cas limites physiquement intéressants.

3.2 Définition des pseudo-fonctions de Green et des quantités associées

3.2.1 Densité de probabilité de présence W

La quantité la plus « évidente » pour caractériser notre modèle d'une particule avec un mouvement de diffusion intermittent de type SMD (*Surface-Mediated Diffusion*) est sans doute la densité de probabilité de présence de cette particule à un point \mathbf{r} , en partant du point \mathbf{r}' , et après une durée t . Cette quantité est aussi nommée propagateur, et nous la noterons $W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}')$, et en nous référant à [Gardiner, 2009], nous pouvons écrire les équations du mouvement qu'elle vérifie. Ces équations, de type Fokker-Planck, sont des équations *backward* (nous traduirons ce terme « vers le passé »). Cette caractéristique signifie que les opérateurs différentiels agissent alors sur les variables de départ (ici \mathbf{r}'). Ces équations s'écrivent ainsi, pour le modèle minimal constitué d'un disque de rayon R que nous avons présenté en introduction 1.3, ainsi qu'au chapitre précédent 2) :

$$\frac{\partial W(\mathbf{r}, t | R, \theta')}{\partial t} = D_1 \Delta W(\mathbf{r}, t | R, \theta') + \lambda [W(\mathbf{r}, t | R - a, \theta') - W(\mathbf{r}, t | R, \theta')] \quad (3.1a)$$

$$\frac{\partial W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}')}{\partial t} = D_2 \Delta W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}'), \text{ pour } r' < R \quad (3.1b)$$

Ces équations présentent les termes classiques d'un mouvement de diffusion (c'est-à-dire les termes $\frac{\partial}{\partial t}$ et $D\Delta$), ainsi qu'un terme d'échange entre la surface $\partial\mathcal{D}$ et le volume \mathcal{D} pour l'équation 3.1b. De façon plus explicite, nous pouvons écrire la variation de probabilité durant un temps infinitésimal dt de la façon suivante : la probabilité après une durée $t + dt$ en partant de la surface $\partial\mathcal{D}$ est déterminée par cette même probabilité après une durée moindre t , mais en ayant déjà diffusé pendant une durée dt depuis le point de départ (R, θ') . De ce point, la particule a soit diffusé « simplement » sur la surface $\partial\mathcal{D}$, soit a été éjectée sur le disque de rayon $R - a$, et ce avec une probabilité λdt . On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} W(\mathbf{r}, t + dt | R, \theta') &= (1 - \lambda dt) \times [\text{terme de diffusion sur } \partial\mathcal{D}] + \lambda dt \times [\text{terme d'éjection dans } \mathcal{D}] \\ &= (1 - \lambda dt) \times \left[W(\mathbf{r}, t | R, \theta') + \frac{d\mathbf{r}^2}{2} \Delta W(\mathbf{r}, t | R, \theta') \right] + \lambda dt \times W(\mathbf{r}, t | R - a, \theta') \end{aligned} \quad (3.2)$$

Soit :

$$\begin{aligned} W(\mathbf{r}, t + dt | R, \theta') - W(\mathbf{r}, t | R, \theta') &= \frac{d\mathbf{r}^2}{2} \Delta W(\mathbf{r}, t | R, \theta') \\ &\quad + \lambda dt [W(\mathbf{r}, t | R - a, \theta') - W(\mathbf{r}, t | R, \theta')] \end{aligned} \quad (3.3)$$

On retrouve ainsi les équations 3.1, avec $D_1 = \frac{d\mathbf{r}^2}{2dt}$.

3.2.2 Temps de premier passage

Les équations 3.1 pour la densité de probabilité de présence W étant établies, nous allons voir comment, à partir de cette quantité, nous pourrons accéder aux quantités de premier passage. Dans ce paragraphe, nous établirons des relations générales, indépendantes de la géométrie, pour notre mouvement intermittent de type SMD. De telles relations ont déjà été établies précédemment dans le cas de marches aléatoires sur réseau [Condamin *et al.*, 2007a, Meyer *et al.*, 2011, Condamin *et al.*, 2005], ainsi que dans le cas d'un mouvement brownien en espace continu [Chevalier *et al.*, 2011], mais non intermittent.

Afin d'exprimer des quantités telles que le temps de premier passage de la particule sur une cible, nous introduirons la densité de probabilité de premier passage $F(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}')$ en \mathbf{r} , après une durée t , en partant de \mathbf{r}' . Notons que pour être bien définie, cette quantité peut nécessiter l'introduction d'une extension spatiale pour la cible (notamment dans le cas de cibles situées dans des espaces de dimension $d > 2$). $F(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}')$ désignera alors la densité de probabilité de premier passage pour une cible étendue, mais centrée en \mathbf{r} . Dans la suite de cette démonstration, il en sera de même pour les autres quantités exprimées.

Cette densité de probabilité peut aussi nous donner accès à la probabilité de survie $F_S(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}')$, qui est définie comme la probabilité de ne pas être absorbée sur une cible en \mathbf{r} , après une durée t , en partant de \mathbf{r}' . On peut lier ces deux dernières quantités comme il suit :

$$1 - F_S(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}') = \int_0^t F(\mathbf{r}, \tau | \mathbf{r}') d\tau \quad (3.4)$$

De ces deux quantités, nous pouvons déduire le temps moyen de premier passage (abrégé MFPT) en une cible \mathbf{r} , en partant de \mathbf{r}' :

$$\langle \mathcal{T} \rangle(\mathbf{r} | \mathbf{r}') = \int_0^\infty \tau F(\mathbf{r}, \tau | \mathbf{r}') d\tau = \int_0^\infty F_S(\mathbf{r}, \tau | \mathbf{r}') d\tau \quad (3.5)$$

Finalement, il nous reste à lier ces quantités à la probabilité W , dont nous avons établie les équations. Pour ce faire, nous utilisons une équation dite de *Renewal* [Van Kampen, 1992, Cox, 1962], exprimant W en fonction de F :

$$W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}') \simeq \int_0^t F(\mathbf{r}, \tau | \mathbf{r}') W(\mathbf{r}, t - \tau | \mathbf{r}) d\tau \quad (3.6)$$

Seulement, l'extension spatiale des cibles pose ici un véritable problème. En effet, cette équation de *Renewal* n'est qu'une approximation de la version exacte, valable dans le cas de cibles ponctuelles sur un espace de dimension 1 ou sur réseau. Cependant, nous allons continuer en utilisant cette équation 3.6, en tant qu'intermédiaire de calcul dans cette démonstration, car elle permet d'avoir une « vision physique » et simple de ce problème, ainsi que le décrit la figure 3.1. Une démonstration s'appuyant sur des raisonnements « plus mathématiques » est présentée dans l'annexe B.

En prenant la transformée de Laplace temporelle de cette équation 3.6, nous obtenons, en notant \hat{X} la transformée de Laplace de la fonction X et s le paramètre de cette transformée :

$$\hat{W}(\mathbf{r}, s | \mathbf{r}') \simeq \hat{F}(\mathbf{r}, s | \mathbf{r}') \hat{W}(\mathbf{r}, s | \mathbf{r}) \quad (3.7)$$

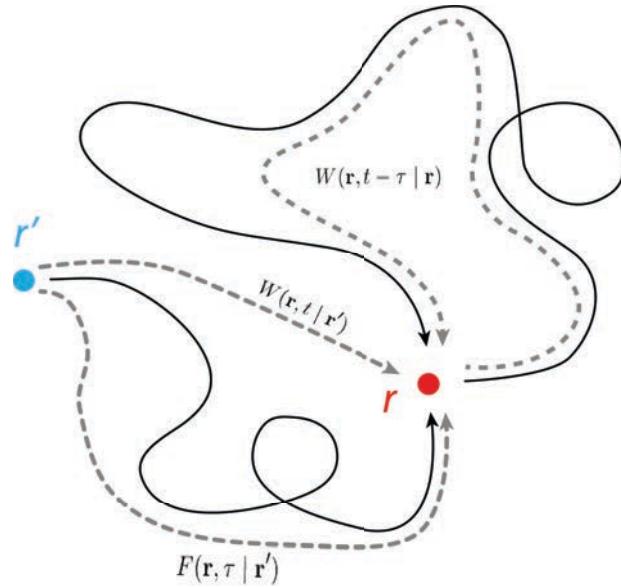


FIGURE 3.1 – Exemple d'une trajectoire du point situé en \mathbf{r}' à la cible située en \mathbf{r} contribuant à $W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r})$. Lorsque la particule arrive pour la première fois en \mathbf{r} , la trajectoire a duré un temps τ , et on lui attribue un poids $F(\mathbf{r}, \tau | \mathbf{r}')$. Ensuite, la particule va revenir (directement, ou en passant encore par \mathbf{r} un nombre indéfini de fois) en \mathbf{r} en un temps $t - \tau$, et on attribue à cette trajectoire un poids $W(\mathbf{r}, t - \tau | \mathbf{r})$. En intégrant ensuite sur tous les temps τ possibles, on obtient la formule 3.6 dite du *Renewal*.

Nous effectuons aussi la transformée de Laplace de la fonction F , puis un développement de cette nouvelle fonction à s petit :

$$\begin{aligned}\hat{F}(\mathbf{r}, s | \mathbf{r}') &= \int_0^\infty F(\mathbf{r}, \tau | \mathbf{r}') \exp(-s\tau) d\tau \\ &= 1 - s \langle \mathcal{T} \rangle(\mathbf{r} | \mathbf{r}') + \mathcal{O}(s^2)\end{aligned}\quad (3.8)$$

Pour relier le MFPT $\langle \mathcal{T} \rangle$ à la transformée de Laplace de la probabilité de présence \hat{W} , nous introduisons la pseudo-fonction de Green H en utilisant la définition suivante :

$$H(\mathbf{r} | \mathbf{r}') = \int_0^\infty [W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}') - W_{\text{stat}}(\mathbf{r})] dt$$

(3.9)

où $W_{\text{stat}}(\mathbf{r})$ est la densité de probabilité stationnaire de présence de la particule en \mathbf{r} (soit $W_{\text{stat}}(\mathbf{r}) = \lim_{t \rightarrow \infty} W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}')$). Notons que $W_{\text{stat}}(\mathbf{r})$ ne dépend plus de la variable \mathbf{r}' : la particule a oublié sa position initiale. En outre, cette définition par l'équation 3.9 de la fonction H ne révèle pas en quoi elle est similaire à une fonction de Green : nous verrons cet aspect à la section suivante 3.3.

On peut alors ré-écrire la transformée de Laplace de W en utilisant la pseudo-fonction de Green :

$$\begin{aligned}
\hat{W}(\mathbf{r}, s \mid \mathbf{r}') &= \int_0^\infty [W_{\text{stat}}(\mathbf{r}) + W(\mathbf{r}, \tau \mid \mathbf{r}') - W_{\text{stat}}(\mathbf{r})] \exp(-s\tau) d\tau \\
&= \frac{W_{\text{stat}}(\mathbf{r})}{s} + \int_0^\infty [W(\mathbf{r}, \tau \mid \mathbf{r}') - W_{\text{stat}}(\mathbf{r})] \exp(-s\tau) d\tau \\
\hat{W}(\mathbf{r}, s \mid \mathbf{r}') &= \frac{W_{\text{stat}}(\mathbf{r})}{s} + H(\mathbf{r} \mid \mathbf{r}') + \mathcal{O}(s^2)
\end{aligned} \tag{3.10}$$

On peut ensuite insérer ce résultat dans l'équation 3.7 pour obtenir la relation fondamentale :

$$\langle \mathcal{T} \rangle (\mathbf{r} \mid \mathbf{r}') \simeq \frac{H(\mathbf{r} \mid \mathbf{r}') - H(\mathbf{r} \mid \mathbf{r}')}{{W}_{\text{stat}}(\mathbf{r})} \tag{3.11}$$

En utilisant la notation condensée $X(\mathbf{r}_T \mid \mathbf{r}_S) = X_{TS}$ pour une cible T , en partant du point S , on obtient la formule suivante :

$$\boxed{\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle \simeq \frac{H_{TT} - H_{TS}}{{W}_{\text{stat}}(T)}} \tag{3.12}$$

Cette relation est en tout point comparable à celle obtenue dans [Chevalier *et al.*, 2011], pour un mouvement brownien simple (c'est-à-dire sans intermittence). En outre, cette relation devient exacte dans le cas de cibles ponctuelles (sur réseau ou sur un espace à 1 dimension). Dans l'annexe B, nous exprimons l'ordre de l'erreur commise pour cette approximation, en fonction de la taille de la cible considérée.

3.2.3 Probabilité de splitting

Nous allons poursuivre en considérant cette fois-ci plusieurs cibles. Afin de calculer les probabilités de splitting d'atteindre une de ces cibles avant toutes les autres, nous allons utiliser une approche plus générale, décrite dans [Bénichou et Voituriez, 2014], s'appuyant toujours sur une équation de type *Renewal*.

Dans ce but, nous introduisons $F(i, t \mid S)$, probabilité d'atteindre la cible i après une durée t , sans avoir atteint auparavant d'autres cibles (i comprise), en partant de S . L'équation de *Renewal* va exprimer la probabilité d'atteindre la cible i , après une durée t , en partant du point source S . Chaque trajectoire qui mène à la cible i est alors soit une trajectoire directe, soit une trajectoire qui a atteint tout d'abord une autre cible (i comprise) :

$$W(i, t \mid S) \simeq \sum_j \int_0^t F(j, \tau \mid S) W(i, t - \tau \mid j) d\tau \tag{3.13}$$

Comme pour l'équation de *Renewal* s'appliquant à une cible 3.6, cette relation 3.13 n'est qu'une approximation, et ce résultat n'est exact que dans le cas de cibles ponctuelles. Une démonstration s'appuyant sur des raisonnement « plus mathématique » est présentée dans l'annexe B. La figure 3.2 présente les termes de cette équation de *Renewal*.

Nous ré-écrivons maintenant cette équation 3.13 en transformée de Laplace (variable s) :

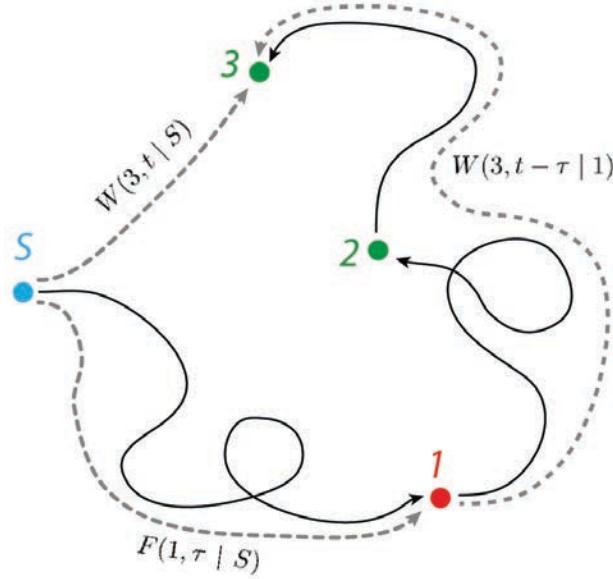


FIGURE 3.2 – Exemple d'une trajectoire issue de *S* et allant à la cible 3, contribuant à $W(3, t | S)$, et passant pour la première fois par une cible, notée 1, puis par la cible 2. De *S* à 1, la trajectoire dure un temps τ , et on lui attribue un poids $F(1, \tau | S)$. De 1 à 3, en passant par 2, la trajectoire dure un temps $t - \tau$, et on lui attribue un poids $W(3, t - \tau | 1)$.

$$\begin{aligned}\widehat{W}(i, s | S) &\simeq \sum_j \int_0^\infty dt \int_0^t d\tau F(j, \tau | S) W(i, t - \tau | j) e^{-st} \\ &\simeq \sum_j \int_0^\infty d\tau \int_\tau^\infty dt F(j, \tau | S) W(i, t - \tau | j) e^{-st}\end{aligned}\quad (3.14)$$

Puis :

$$\begin{aligned}\int_0^\infty W_{\text{stat}}(i) e^{-st} dt + \int_0^\infty [W(i, t | S) - W_{\text{stat}}(i)] e^{-st} dt &\simeq \\ \sum_j \int_0^\infty F(j, \tau | S) \left(\int_\tau^\infty W_{\text{stat}}(i) e^{-st} dt + \int_0^\infty [W(i, t | j) - W_{\text{stat}}(i)] e^{-s(t+\tau)} dt \right) d\tau\end{aligned}\quad (3.15)$$

En développant à s petit, jusqu'à l'ordre $\mathcal{O}(1)$:

$$\frac{W_{\text{stat}}(i)}{s} + H_{iS} + \mathcal{O}(s) \simeq \sum_j \int_0^\infty F(j, \tau | S) \left[\frac{W_{\text{stat}}(i)}{s} (1 - s\tau + \mathcal{O}(s^2)) + H_{ji} + \mathcal{O}(s) \right] d\tau \quad (3.16)$$

Nous pouvons alors remarquer que :

$$\int_0^\infty F(j, \tau | S) d\tau = \Pi_{jS} \quad (3.17)$$

définit la probabilité de splitting Π_{jS} d'atteindre la cible j avant toutes les autres, en partant de *S*; et que :

$$\int_0^\infty \tau F(j, \tau | S) d\tau = \Pi_{jS} \langle T_{jS} \rangle \quad (3.18)$$

définit le temps moyen $\langle \mathcal{T}_{jS} \rangle$ de premier passage à la cible j , en partant de S . $\Pi_{jS} \langle \mathcal{T}_{jS} \rangle$ est le temps moyen conditionnel de premier passage à la cible j , avant que toute autre cible ne soit atteinte.

En revenant à l'équation 3.16, nous trouvons finalement, avec les quantités que nous venons de définir :

$$\frac{W_{\text{stat}}(i)}{s} + H_{iS} + \mathcal{O}(s) \simeq \sum_j \Pi_{jS} \left[\frac{W_{\text{stat}}(i)}{s} + H_{ji} - W_{\text{stat}}(i) \langle \mathcal{T}_{jS} \rangle \right] + \mathcal{O}(s) \quad (3.19)$$

Le terme d'ordre $\mathcal{O}\left(\frac{1}{s}\right)$ est vérifié grâce à la condition de normalisation sur les probabilités de *splitting*. Au final, avec le terme d'ordre $\mathcal{O}(1)$:

$$H_{iS} \simeq \sum_j \Pi_{jS} [H_{ji} - W_{\text{stat}}(i) \langle \mathcal{T}_{jS} \rangle] \quad (3.20)$$

Nous pouvons de nouveau remarquer que :

$$\sum_j \Pi_{jS} \langle \mathcal{T}_{jS} \rangle = \langle \mathcal{T}_{\text{esc}} \rangle \quad (3.21)$$

définit le temps moyen de sortie $\langle \mathcal{T}_{\text{esc}} \rangle$ (*esc* pour *escape*), soit le temps moyen pour atteindre n'importe quelle cible. En utilisant cette quantité, nous obtenons :

$$H_{iS} \simeq \sum_j \Pi_{jS} H_{ji} - W_{\text{stat}}(i) \langle \mathcal{T}_{\text{esc}} \rangle \quad (3.22)$$

Si on considère un nombre N de cibles, nous avons donc un système de $N + 1$ équations (une équation de type 3.22 pour chaque cible, auxquelles on ajoute la normalisation des probabilités) à $N + 1$ inconnues (les N probabilités de *splitting* d'atteindre en premier chacune des cibles, ainsi que $\langle \mathcal{T}_{\text{esc}} \rangle$)

Nous présentons le résultat que l'on peut dériver des équations 3.22 dans le cas le plus simple, qui sera suffisant pour la majeure partie des travaux présentés dans cette thèse : le cas à deux cibles. Dans ce cas précis, nous obtenons pour la probabilité de splitting pour atteindre tout d'abord la cible T , avant l'autre cible O , en partant du point source S :

$$\boxed{\Pi_{TS} \simeq \frac{H_{TS} - H_{OO} - H_{OS} - H_{TO}}{H_{OO} + H_{TT} - H_{OT} - H_{TO}}} \quad (3.23)$$

Afin d'obtenir un résultat plus « pratique » à utiliser, nous pouvons ré-écrire l'équation 3.23, en faisant intervenir le MFPT à une cible (et non un temps conditionnel d'atteindre une cible avant une autre) par l'intermédiaire du résultat 3.12 :

$$\boxed{\Pi_{TS} \simeq \frac{\langle \mathcal{T}_{TO} \rangle + \langle \mathcal{T}_{OS} \rangle - \langle \mathcal{T}_{TS} \rangle}{\langle \mathcal{T}_{TO} \rangle + \langle \mathcal{T}_{OT} \rangle}} \quad (3.24)$$

De nouveau, ce dernier résultat n'est exact que lorsque les cible O et T sont ponctuelles.

3.3 Calcul des pseudo-fonctions de Green dans un disque avec mouvement SMD

3.3.1 Équations pour les pseudo-fonctions de Green

Nous avons vu que les quantités qui nous intéressent comme le MFPT ou les probabilités de splitting pouvaient s'écrire en fonction des pseudo-fonctions de Green H : nous allons donc chercher à calculer ces fonctions dans le cas de notre modèle minimal d'un mouvement intermittent de type SMD dans un disque de rayon R , tel que présenté en introduction 1.3 et étudié dans le premier chapitre 2.

Pour ce faire, nous allons tout d'abord établir les équations vérifiées par les fonctions H : en rappelant la définition $H(\mathbf{r} | \mathbf{r}') = \int_0^\infty [W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}') - W_{\text{stat}}(\mathbf{r})] dt$, nous pouvons déduire des équations 3.1 celles vérifiées par les pseudo-fonctions de Green. Ces équations sont toujours des équations dites « vers le passé » (c'est-à-dire agissant sur la variable de départ, ici \mathbf{r}'), et s'écrivent ainsi :

$$W_{\text{stat}}(\mathbf{r}) - \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} = D_1 \Delta H(\mathbf{r} | R, \theta') + \lambda [H(\mathbf{r} | R - a, \theta') - H(\mathbf{r} | R, \theta')] \quad , \text{ pour } \mathbf{r}' = (\mathbf{r}', \theta') \in \partial\mathcal{D} \quad (3.25a)$$

$$W_{\text{stat}}(\mathbf{r}) - \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} = D_2 \Delta H(\mathbf{r} | \mathbf{r}') \quad , \text{ pour } \mathbf{r}' = (\mathbf{r}', \theta') \in \mathring{\mathcal{D}} \quad (3.25b)$$

À ces équations, nous ajoutons la continuité de $H(\mathbf{r} | \mathbf{r}')$ en $r' = R$:

$$\lim_{r' \rightarrow R} H(\mathbf{r} | r', \theta) = H(\mathbf{r} | R, \theta) \quad (3.26)$$

3.3.2 Probabilités stationnaires

Afin de résoudre les équations 3.25a et 3.26, nous devons exprimer les probabilités stationnaires W_{stat} . Pour ce faire, nous allons établir les équations vérifiées par ces probabilités, puis en exprimer la solution.

Les équations « vers le passé » 3.1 ne peuvent néanmoins pas nous donner W_{stat} : en effet, la résolution se fera sur la variable de départ, nous n'aurons pas le champ stationnaire en fonction de la variable finale. C'est pourquoi nous allons maintenant établir les équations de type « vers le futur », c'est-à-dire avec les opérateurs différentiels $\Delta_{\mathbf{r}}$ s'appliqueront à la position d'arrivée de la particule. Nous pouvons alors écrire, en considérant que F_B est le flux de probabilité provenant du volume intérieur $\mathring{\mathcal{D}}$ (et qui par absorption, passe sur la surface $\partial\mathcal{D}$), et F_S celui provenant de la surface $\partial\mathcal{D}$ (et qui par éjection, se retrouve dans le volume intérieur) :

$$\frac{\partial W(R, \theta, t | \mathbf{r}')}{\partial t} = D_1 \Delta_{\mathbf{r}} W(R, \theta, t | \mathbf{r}') - \lambda W(R, \theta, t | \mathbf{r}') + F_B \quad (3.27a)$$

$$\frac{\partial W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}')}{\partial t} = D_2 \Delta_{\mathbf{r}} W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}') + F_S \quad (3.27b)$$

où les opérateurs différentiels agissent sur la variable finale, \mathbf{r} .

L'équation 3.27a est une équation de Fokker-Plank, ne considérant que le terme diffusif et un terme d'absorption (qui correspond au processus d'éjection, avec un taux λ), auxquels on ajoute le flux provenant du volume intérieur F_B . L'équation 3.27b est toujours une équation de

3.3. Calcul des pseudo-fonctions de Green dans un disque avec mouvement SMD41

Fokker-Plank, ne présentant que le terme de diffusion accompagné du flux provenant de la surface F_S .

Les termes de flux peuvent s'écrire simplement : le terme F_B est simplement un terme de flux classique, pris sur la surface $\partial\mathcal{D}$, alors que F_S peut être déterminé par conservation. En effet, tout le flux éjecté de la surface doit être injecté au niveau de $\partial\mathcal{D}_a$ (c'est-à-dire en $r = R - a$), en respectant le taux d'éjection λ :

$$F_B = D_2 \frac{\partial W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}')}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (3.28a)$$

$$F_S = \frac{\lambda}{x} W(R, \theta, t | \mathbf{r}') \delta_{r, R-a} , \quad (3.28b)$$

où nous avons utilisé la notation $x = 1 - \frac{a}{R}$.

Contrairement au cas des pseudo-fonctions de Green (équation 3.26), la continuité de la probabilité n'est pas assurée au niveau de la surface $\partial\mathcal{D}$, on a même la propriété suivante :

$$\lim_{r \rightarrow R^-} W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}') = 0 , \quad (3.29)$$

qui caractérise l'absorption parfaite de la particule une fois en contact avec la surface $\partial\mathcal{D}$.

Afin de complètement déterminer la probabilité W , nous ajoutons l'équation de normalisation :

$$R \int_0^{2\pi} d\theta W(R, \theta, t | \mathbf{r}') + \int_0^R dr \int_0^{2\pi} d\theta W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}') = 1 \quad (3.30)$$

Pour résumer, la probabilité de présence de la particule est entièrement déterminée par l'ensemble d'équations suivant :

$$\frac{\partial W(R, \theta, t | \mathbf{r}')}{\partial t} = D_1 \Delta W(R, \theta, t | \mathbf{r}') - \lambda W(R, \theta, t | \mathbf{r}') + D_2 \frac{\partial W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}')}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (3.31a)$$

$$\frac{\partial W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}')}{\partial t} = D_2 \Delta W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}') + \frac{\lambda}{x} W(R, \theta, t | \mathbf{r}') \delta_{r, R-a} \quad (3.31b)$$

$$\lim_{r \rightarrow R^-} W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}') = 0 \quad (3.31c)$$

$$R \int_0^{2\pi} d\theta W(R, \theta, t | \mathbf{r}') + \int_0^R dr \int_0^{2\pi} d\theta W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}') = 1 \quad (3.31d)$$

En se limitant aux probabilités stationnaires, le système oublie le point de départ et l'invariance par rotation s'applique, on obtient alors les équations suivantes :

$$0 = D_1 \Delta W_{\text{stat}}(R) - \lambda W_{\text{stat}}(R) + D_2 \frac{\partial W_{\text{stat}}(r)}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (3.32a)$$

$$0 = D_2 \Delta W_{\text{stat}}(r) + \frac{\lambda}{x} W_{\text{stat}}(R) \delta_{r, R-a} \quad (3.32b)$$

$$\lim_{r \rightarrow R^-} W_{\text{stat}}(r) = 0 \quad (3.32c)$$

$$R W_{\text{stat}}(R) + \int_0^R dr W_{\text{stat}}(r) = \frac{1}{2\pi} \quad (3.32d)$$

La résolution de ces équations donne le résultat suivant, pour la probabilité de présence stationnaire de la particule au niveau de la cible T :

$$W_{\text{stat}}(T) = \frac{1}{\gamma \mathcal{V}_{\mathcal{D}}} \begin{cases} -\ln M_{x,x_T}, & \text{pour } x_T < 1 \\ \frac{R}{\omega_2^2}, & \text{pour } x_T = 1 \end{cases} \quad (3.33)$$

avec $\omega_2^2 = \frac{\lambda R^2}{D_2}$, $x_T = \frac{r_T}{R}$, $\mathcal{V}_{\mathcal{D}} = \pi R^2$ et enfin le paramètre a-dimensionné γ :

$$\gamma = \frac{1-x^2}{2} + \frac{2}{\omega_2^2} \quad (3.34)$$

3.3.3 Calcul exact de la pseudo fonction de Green

Le calcul exact et complet de la pseudo-fonction de Green H , en partant des équations 3.25a et 3.26, est décrit exhaustivement dans l'annexe C. Nous présentons ici seulement le résultat final :

$$H(\mathbf{r} | \mathbf{r}') = \alpha_0(\mathbf{r}) - \frac{r'^2}{4\gamma D_2 \mathcal{V}_{\mathcal{D}}} \ln M_{\frac{r}{R},x} + \frac{1}{2\pi D_2} \left(\ln \frac{|\tilde{M}_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} - m_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}|}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \ln \frac{M_{r,r'}}{R} \right) + \frac{1}{2\pi D_2} \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2}{n(\omega^2(1-x^n) + n^2)} x^n \left(\frac{rr'}{R^2} \right)^n \left[\left(\frac{1}{M_{r/R,x}^2} \right)^n - 1 \right] \cos(n(\theta - \theta')) \quad (3.35a)$$

$$H(R, \theta | \mathbf{r}') = \beta_0(\mathbf{r}) + \frac{r'^2}{4\gamma D_2 \mathcal{V}_{\mathcal{D}} \omega_2^2} R + \frac{1}{\lambda \pi R} \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2}{\omega^2(1-x^n) + n^2} \left(\frac{r'}{R} \right)^n \cos(n(\theta - \theta')) \quad (3.35b)$$

où nous avons utilisé la notation suivante : $\tilde{M}_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} = \left(\frac{R}{M_{r,r'}} \right)^2 M_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}$, avec $M_{r,r'}$ le maximum de r et r' .

Nous allons maintenant nous intéresser à certains cas limites, en commençant par le cas $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, essentiel pour obtenir le MFPT [Chevalier *et al.*, 2011]). Seulement, selon l'équation 3.35a, l'expression de $H(\mathbf{r} | \mathbf{r})$ diverge : ce comportement est lié au fait qu'il devient impossible de trouver une cible dans un domaine bidimensionnel lorsque la taille de celle-ci devient nulle. Ainsi, ce problème ne concerne pas l'équation 3.35b, la cible étant située sur la surface unidimensionnelle $\partial\mathcal{D}$: elle est donc atteignable par une particule ponctuelle. Nous allons alors extraire la partie divergente de H , qui est en fait exactement la fonction de Green en espace infini G_0^{2D} en dimension 2 :

$$H(\mathbf{r} | \mathbf{r}') = H^*(\mathbf{r} | \mathbf{r}') + G_0^{2D}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') , \quad (3.36)$$

avec H^* la partie régulière de H , que l'on peut exprimer :

$$H^*(\mathbf{r} | \mathbf{r}') = \alpha_0(\mathbf{r}) - \frac{r'^2}{4\gamma D_2 \mathcal{V}_{\mathcal{D}}} \ln M_{\frac{r}{R},x} + \frac{1}{2\pi D_2} \left(\ln \frac{M_{r,r'}}{R} + \ln |\tilde{M}_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} - m_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}| \right) + \frac{1}{2\pi D_2} \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2}{n(\omega^2(1-x^n) + n^2)} x^n \left(\frac{rr'}{R^2} \right)^n \left[\left(\frac{1}{M_{r/R,x}^2} \right)^n - 1 \right] \cos(n(\theta - \theta')) , \quad (3.37)$$

3.3. Calcul des pseudo-fonctions de Green dans un disque avec mouvement SMD43

et la fonction de Green :

$$G_0^{2D}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{1}{2\pi D_2} \ln |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|. \quad (3.38)$$

En $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, H^* peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} H^*(\mathbf{r} | \mathbf{r}) &= \alpha_0 - \frac{r^2}{4\gamma D_2 \mathcal{V}_D} \ln M_{\frac{r}{R}, x} + \frac{1}{2\pi D_2} \ln R \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \\ &+ \frac{1}{2\pi D_2} \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2}{n(\omega^2(1-x^n) + n^2)} x^n \left(\frac{r}{R} \right)^{2n} \left[\left(\frac{1}{M_{r/R, x}} \right)^n - 1 \right] \end{aligned} \quad (3.39)$$

Dans un second temps, nous allons considérer diverses limites qui peuvent avoir valeur de vérification des résultats 3.35 :

- tout d'abord, dans la limite $a \rightarrow 0$ (i.e. $x \rightarrow 1$), on obtient pour H le résultat suivant :

$$\lim_{a \rightarrow 0} H(\mathbf{r} | \mathbf{r}') = \lim_{a \rightarrow 0} \alpha_0(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\pi D_2} \left(\ln \frac{|\tilde{M}_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} - m_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}|}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \ln \frac{M_{r, r'}}{R} \right) \quad (3.40)$$

$$\lim_{a \rightarrow 0} H(R, \theta | \mathbf{r}') = \lim_{a \rightarrow 0} \beta_0(\mathbf{r}) + \frac{1}{8\pi R D_2} r'^2 + \frac{1}{\lambda \pi R} \sum_{n \geq 1} \left(\frac{\omega}{n} \right)^2 \left(\frac{r'}{R} \right)^n \cos(n(\theta - \theta')) \quad (3.41)$$

Dans cette limite, si on considère deux points quelconques à l'intérieur de $\mathring{\mathcal{D}}$, en ajustant la valeur de $\alpha_0(\mathbf{r})$, nous pouvons retrouver une propriété générale : la pseudo fonction de Green respecte la symétrie $\mathbf{r} \leftrightarrow \mathbf{r}'$. C'est un comportement attendu, car dans cette limite $a \rightarrow 0$, la particule n'est plus « éjectée », son mouvement peut donc être inversé temporellement, ce qui conduit à la symétrie $\mathbf{r} \leftrightarrow \mathbf{r}'$. Dans cette limite $a \rightarrow 0$, le système respecte alors un bilan détaillé, comme cela a déjà été montré pour des mouvements sans intermittence [Condamin et al., 2007a].

- ensuite, en prenant la limite $\lambda \rightarrow \infty$ (i.e. $\omega \rightarrow \infty$ et $\omega_2 \rightarrow \infty$), nous obtenons le résultat suivant :

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r} | \mathbf{r}') &\xrightarrow[\lambda \rightarrow \infty]{\lambda \rightarrow \infty} \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \alpha_0(\mathbf{r}) \frac{1}{2\pi R^2 D_2 (1-x^2)} r'^2 \ln M_{\frac{r}{R}, x} + \frac{1}{2\pi D_2} \left(\ln \frac{|\tilde{M}_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} - m_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}|}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \ln \frac{M_{r, r'}}{R} \right) \\ &+ \frac{1}{2\pi D_2} \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n} \frac{x^n}{1-x^n} \left(\frac{rr'}{R^2} \right)^n \left[\left(\frac{1}{M_{r/R, x}^2} \right)^n - 1 \right] \cos(n(\theta - \theta')) \end{aligned} \quad (3.42)$$

$$H(R, \theta | \mathbf{r}') \xrightarrow[\lambda \rightarrow \infty]{\lambda \rightarrow \infty} \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \beta_0(\mathbf{r}) \quad (3.43)$$

- de cette limite $\lambda \rightarrow \infty$, on peut considérer dans un second temps la limite $a \rightarrow 0$, ce qui reflète le cas physique d'une surface $\partial\mathcal{D}$ parfaitement réfléchissante. L'expression de H est alors :

$$H(\mathbf{r} | \mathbf{r}') \xrightarrow[a \rightarrow 0]{\lambda \rightarrow \infty} \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \alpha_0(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\pi D_2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{r'}{R} \right)^2 + \ln \frac{R}{|\tilde{M}_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} - m_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}|} + \ln \frac{R}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \ln \frac{R}{M_{r, r'}} \right] \quad (3.44)$$

Pour rendre cette expression compatible avec les notations de [Condamin et al., 2007a], nous allons maintenant considérer que $\alpha_0(\mathbf{r}) = -\frac{r^2}{4\gamma D_2 \mathcal{V}_D} \ln M_{\frac{r}{R}, x}$, ce qui assure la symétrie $\mathbf{r} \leftrightarrow \mathbf{r}'$ pour les termes « en r^2 » dans l'expression 3.35a. On peut alors écrire :

$$H(2, \mathbf{r} | 2, \mathbf{r}') \xrightarrow[a \rightarrow 0]{\lambda \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi D_2} \left[\frac{1}{2} \frac{r'^2 + r^2}{R^2} + \ln \frac{R}{|\tilde{M}_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} - m_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}|} + \ln \frac{R}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \ln \frac{R}{M_{r, r'}} \right] \quad (3.45)$$

Nous retrouvons donc, heureusement, exactement le résultat (A6) de [Condamin *et al.*, 2007a], pour un disque avec des conditions aux bords parfaitement réfléchissantes.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les pseudo-fonctions de Green associées à notre problème, et vu comment elles pouvaient nous être utiles afin de calculer des quantités de premier passage. Nous avons ensuite calculé ces fonctions dans le cadre de notre modèle minimal de mouvement intermittent de type SMD, dans un disque.

Enfin, à partir de ces expressions, nous avons retrouvé divers cas limites, notamment celui déjà connu d'un simple mouvement brownien dans un disque avec parois réfléchissantes.

Dans les chapitres suivants, nous emploierons ces résultats pour obtenir des quantités encore inconnues, non accessibles par un calcul direct (contrairement à la probabilité de splitting pour des cibles ponctuelles sur le cercle $\partial\mathcal{D}$, calculée directement au chapitre 2). Ainsi, nous exprimerons le MFPT pour une cible à l'intérieur d'un disque (chapitre 4), toujours dans le cadre de notre modèle minimal, ou la variance du territoire couvert (chapitre 5). Nous verrons aussi que ces pseudo-fonctions de Green, calculées dans le cadre de notre modèle minimal, peuvent donner des informations sur des systèmes de géométrie plus complexe (annexe E).

Calcul du temps de premier passage pour une cible volumique

Sommaire

4.1	Introduction	45
4.2	MFPT dans notre modèle minimal	46
4.2.1	Équations et résolution	46
4.2.2	Cible centrée	48
4.2.3	GMFPT	50
4.2.4	Optimisation	51
4.3	Autres géométries	56
4.4	Conclusion	59

4.1 Introduction

Après avoir développé le formalisme mathématique des pseudo-fonctions de Green au chapitre précédent, nous nous concentrerons dans ce nouveau chapitre sur leur application la plus évidente dans le cadre des quantités de premier passage : nous calculerons le temps moyen de premier passage (MFPT).

Ce temps moyen de premier passage a déjà été longuement étudié, même pour le cas de mouvements intermittents. Cependant, dans la plupart de ces études, la cible à atteindre est située sur la surface $\partial\mathcal{D}$ du domaine \mathcal{D} . Ainsi, nous avons pu voir dans l'introduction 1.2.3 et dans le premier chapitre 2 que ce MFPT est une quantité bien connue dans le cadre même de notre modèle minimal du disque de rayon R . En effet, dans l'article [Bénichou *et al.*, 2010], l'expression du MFPT pour une cible située sur le cercle $\partial\mathcal{D}$ délimitant le disque \mathcal{D} est donnée de façon exacte mais pas totalement explicite (cette expression nécessite une inversion matricielle numérique) pour des cibles étendues. Cet article propose aussi un développement limité en fonction de l'extension de la cible, ainsi qu'une formule approchée très efficace tant que la taille de la cible n'est pas trop grande (typiquement, d'une taille inférieure au dixième de la taille typique du domaine).

La nouveauté que nous introduirons est l'emplacement de la cible : cette cible pourra être située à l'intérieur du domaine, c'est-à-dire dans le volume $\mathring{\mathcal{D}}$. Nous nommerons une telle cible « cible volumique » ou « intérieur ». Nous nous éloignerons alors de la modélisation d'un système de catalyse hétérogène (où les cibles sont situées aux interfaces, ce qui correspond au cercle $\partial\mathcal{D}$ dans notre modèle minimal), pour considérer la modélisation de la recherche de cibles intérieures à un domaine, avec des phases d'absorption sur les bords de ce domaine. Nous avons présenté des cas réels présentant une telle recherche : on peut par exemple citer le mouvement thigmotactique de déplacement d'animaux (présenté en introduction 1.1.3), ou le mouvement de robots (aussi présenté en introduction 1.1.4).

Nous nous inspirerons alors de l'article [Chevalier *et al.*, 2011], qui présente un étude d'un modèle proche de notre modèle minimal, mais dans lequel la particule est soumise à un simple mouvement brownien, sans intermittence.

Dans un premier temps, nous chercherons à obtenir l'expression du MFPT pour des cibles de taille raisonnable (de l'ordre du dixième du rayon). Nous nous poserons alors la question de l'intérêt d'un mouvement intermittent de type SMD : peut-il être avantageux, lors de la recherche d'une cible volumique, d'effectuer des phases de déplacement absorbé sur la frontière du domaine $\partial\mathcal{D}$? Cette question est d'autant plus pertinente que la particule ne peut absolument pas atteindre la cible pendant ces phases de diffusion surfacique. Si ce processus intermittent peut être avantageux, peut-on alors optimiser la recherche de cible (c'est-à-dire minimiser le MFPT) selon l'affinité de la particule avec la surface $\partial\mathcal{D}$?

Enfin, nous essayerons de répondre à ces mêmes questions, mais en considérant des géométries bidimensionnelles plus complexes et une sphère.

4.2 MFPT dans notre modèle minimal

4.2.1 Équations et résolution

Afin de modéliser un mouvement de diffusion confiné et intermittent de type SMD (*Surface-Mediated Diffusion*), nous emploierons une fois de plus notre modèle minimal constitué d'un disque de rayon R . Nous l'avons déjà présenté au chapitre 2, et calculé les pseudo-fonctions de Green associées dans le chapitre 3.

Dans ce modèle, présenté sur la figure 4.1, une particule diffuse en alternant des phases de diffusion, une « dans le volume » (c'est-à-dire strictement à l'intérieur du disque, dans $\mathring{\mathcal{D}}$), avec un coefficient de diffusion D_2 , et l'autre « surfacique » (en étant absorbée sur $\partial\mathcal{D}$), avec un coefficient de diffusion D_1 . Lors de ces phases surfaciques, la particule reste absorbée un temps défini selon une loi exponentielle avec un taux de désorption λ . Au moment de la désorption, la particule est éjectée radialement dans $\mathring{\mathcal{D}}$ à une distance a de $\partial\mathcal{D}$.

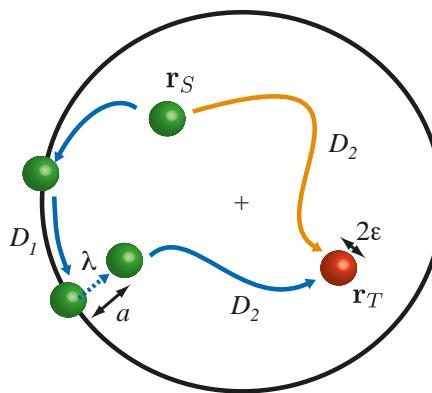


FIGURE 4.1 – Trajectoires de la particule dans le disque \mathcal{D} , partant de \mathbf{r}_S , pour atteindre la cible en \mathbf{r}_T . La cible T étant située dans le volume $\partial\mathcal{D}$, elle peut être atteinte par des trajectoire « directes », c'est-à-dire n'étant jamais absorbée sur $\partial\mathcal{D}$. Cette propriété est illustrée par la trajectoire orange, à droite.

Les équations donnant le MFPT $\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle = \langle \mathcal{T}(r_T, \theta_T | r, \theta) \rangle = \langle \mathcal{T}(r, \theta) \rangle$ d'atteindre la cible $T(r_T, \theta_T)$ de rayon ε en partant du point source $S(r, \theta)$ sont tout à fait similaires à celles du cas d'une cible située sur $\partial\mathcal{D}$ [Chevalier *et al.*, 2011] :

$$D_1 \Delta \langle \mathcal{T}(R, \theta) \rangle + \lambda [\langle \mathcal{T}(R-a, \theta) \rangle - \langle \mathcal{T}(R, \theta) \rangle] = -1, \quad \mathbf{r} = (R, \theta) \in \partial\mathcal{D}, \quad (4.1a)$$

$$D_2 \Delta \langle \mathcal{T}(r, \theta) \rangle = -1, \quad \mathbf{r} \in \mathring{\mathcal{D}}, \quad (4.1b)$$

$$\langle \mathcal{T}(r, \theta) \rangle = 0, \quad \mathbf{r} \in T \quad (4.1c)$$

Cependant, dans le cas que nous considérons de cibles volumiques, ces cibles ne peuvent plus être ponctuelles : les conditions aux limites s'appliquant à $\langle \mathcal{T}(r, \theta) \rangle$ seront alors plus complexes, et rendront la résolution directe des équations 4.1 délicate. Nous allons donc utiliser l'approximation obtenue au chapitre précédent 3, exacte dans la limite de taille de cibles nulle :

$$\boxed{\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle \simeq \frac{H_{TT} - H_{TS}}{W_{\text{stat}}(T)}} \quad (4.2)$$

Comme la cible T est étendue (nous noterons ε son rayon), nous devons être vigilants quant à la définition de H_{TT} . Puisque la fonction $H(\mathbf{r}_T \mid \mathbf{r})$ diverge lorsque $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_T$, nous allons isoler cette partie divergente, qui est en fait la fonction de Green en espace infini G_0 , que nous allons « écrêter » en considérant une taille minimale (« *cut-off* »), qui sera la taille de la cible ε :

$$H_{TT} = H^*(\mathbf{r}_T \mid \mathbf{r}_T) + G_0(\varepsilon) \quad (4.3)$$

La fonction H^* est alors la partie régulière de H au point coïncident (ici \mathbf{r}_T).

En utilisant l'expression de la fonction H dans un disque 3.35, nous obtenons alors le résultat suivant pour le MFPT :

$$\boxed{\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle \simeq \frac{1}{W_{\text{stat}}(T)} \left[\frac{\gamma}{4D_2} (\mathbf{r}_S^2 - \mathbf{r}_T^2) \ln M_{\frac{r_T}{R}, x} + \frac{1}{2\pi D_2} \ln \frac{R^2 \left(1 - \left(\frac{r_T}{R}\right)^2\right)}{M_{r, r_T} |\tilde{\mathbf{M}}_{\mathbf{r}, \mathbf{r}_T} - \mathbf{m}_{\mathbf{r}, \mathbf{r}_T}|} - \frac{1}{2\pi D_2} \ln \frac{\varepsilon}{|\mathbf{r}_T - \mathbf{r}_S|} + \frac{1}{2\pi D_2} \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2}{n(\omega^2(1-x^n) + n^2)} x^n \left(\frac{r_T}{R}\right)^n \left[\left(\frac{1}{M_{r_T/R, x}^2}\right)^n - 1 \right] \left[\left(\frac{r_T}{R}\right)^n - \left(\frac{r}{R}\right)^n \cos(n(\theta_T - \theta)) \right] \right]} \quad (4.4)$$

où l'on rappelle la notation $\tilde{\mathbf{M}}_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} = \left(\frac{R}{M_{r, r'}}\right)^2 \mathbf{M}_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}$.

Notons que dans les cas où prendre la limite de taille nulle ($\varepsilon \rightarrow 0$) a du sens (c'est-à-dire principalement dans le cas de cibles sur un pourtour $\partial\mathcal{D}$ unidimensionnel), les approximations que nous avons effectuées aux équations 4.2 et 4.3 redonnent bien les expressions exactes attendues.

Nous pouvons donc maintenant, grâce au résultat 4.4, obtenir le MFPT pour atteindre une cible située à un endroit quelconque du disque de notre modèle minimal, pour un mouvement de diffusion de type SMD. Ce temps moyen n'est que le premier moment de la distribution totale du temps de premier passage, mais nous jugeons ce premier moment comme suffisant pour capturer l'essentiel des propriétés de ce mouvement intermittent. Nous présentons d'ailleurs, dans l'annexe D, des simulations numériques suggérant que la distribution du temps de premier passage à une cible volumique peut-être assimilée à une distribution exponentielle faisant intervenir comme seul temps caractéristique de décroissance le temps moyen global (le GMFPT, calculé dans la suite 4.2.3).

4.2.2 Cible centrée

Dans le cas d'une cible centrée ($r_T = 0$), l'expression 4.4 devient :

$$\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle \simeq \frac{R^2}{4D_2} \left[\frac{2}{\pi R^2 \gamma} \frac{\ln \frac{\varepsilon}{r}}{\ln x} - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (4.5)$$

Dans ce cas spécifique, un calcul exact est possible : nous allons noter $\Pi_{TS}^{\partial\mathcal{D}}$ (respectivement $\langle \mathcal{T}_{TS}^{\partial\mathcal{D}} \rangle$) la probabilité de splitting (respectivement le MFPT conditionnel) pour la particule d'atteindre T avant d'être absorbée sur la surface $\partial\mathcal{D}$, en partant de S .

On peut alors écrire le MFPT $\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle$ comme la somme de temps moyen conditionnels d'atteindre la surface de multiples fois (généralement, après un éjection, donc en partant du cercle de rayon $R - a$, noté $\partial\mathcal{D}_a$), de temps moyen de diffusion sur la surface, et le temps moyen de la dernière excursion volumique pour atteindre finalement la cible :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{T}_{TS} \rangle &= \underbrace{\Pi_{TS}^{\partial\mathcal{D}} \langle \mathcal{T}_{TS}^{\partial\mathcal{D}} \rangle}_{\text{aucune absorption sur la surface}} \\ &\quad + \underbrace{\left[1 - \Pi_{TS}^{\partial\mathcal{D}} \right] \Pi_{T\partial\mathcal{D}_a}^{\partial\mathcal{D}} \left[\langle \mathcal{T}_{\partial\mathcal{D}S}^T \rangle + \frac{1}{\lambda} + \langle \mathcal{T}_{T\partial\mathcal{D}_a}^{\partial\mathcal{D}} \rangle \right]}_{1 \text{ absorption sur } \partial\mathcal{D}} \\ &\quad + \underbrace{\left[1 - \Pi_{TS}^{\partial\mathcal{D}} \right] \Pi_{\partial\mathcal{D}\partial\mathcal{D}_a}^T \Pi_{T\partial\mathcal{D}_a}^{\partial\mathcal{D}} \left[\langle \mathcal{T}_{\partial\mathcal{D}S}^T \rangle + \frac{1}{\lambda} + \langle \mathcal{T}_{\partial\mathcal{D}\partial\mathcal{D}_a}^T \rangle + \frac{1}{\lambda} + \langle \mathcal{T}_{T\partial\mathcal{D}_a}^{\partial\mathcal{D}} \rangle \right]}_{2 \text{ absorptions sur } \partial\mathcal{D}} \\ &\quad + \left[1 - \Pi_{TS}^{\partial\mathcal{D}} \right] (\Pi_{\partial\mathcal{D}\partial\mathcal{D}_a}^T)^2 \Pi_{T\partial\mathcal{D}_a}^{\partial\mathcal{D}} \times \\ &\quad \underbrace{\left[\langle \mathcal{T}_{\partial\mathcal{D}}^T \rangle + \frac{1}{\lambda} + \langle \mathcal{T}_{\partial\mathcal{D}\partial\mathcal{D}_a}^T \rangle + \frac{1}{\lambda} + \langle \mathcal{T}_{\partial\mathcal{D}\partial\mathcal{D}_a}^T \rangle + \frac{1}{\lambda} + \langle \mathcal{T}_{T\partial\mathcal{D}_a}^{\partial\mathcal{D}} \rangle \right]}_{3 \text{ absorptions sur } \partial\mathcal{D}} + \dots \end{aligned} \quad (4.6)$$

Soit :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{T}_{TS} \rangle &= \Pi_{TS}^{\partial\mathcal{D}} \langle \mathcal{T}_{TS}^{\partial\mathcal{D}} \rangle + \left[1 - \Pi_{TS}^{\partial\mathcal{D}} \right] \Pi_{T\partial\mathcal{D}_a}^{\partial\mathcal{D}} \times \\ &\quad \sum_{k \geq 1} (\Pi_{\partial\mathcal{D}\partial\mathcal{D}_a}^T)^{k-1} \left[\langle \mathcal{T}_{\partial\mathcal{D}S}^T \rangle + k \frac{1}{\lambda} + (k-1) \langle \mathcal{T}_{\partial\mathcal{D}\partial\mathcal{D}_a}^T \rangle + \langle \mathcal{T}_{T\partial\mathcal{D}_a}^{\partial\mathcal{D}} \rangle \right] \end{aligned} \quad (4.7)$$

De cette écriture, nous allons déduire $\langle T_{TS} \rangle$ grâce au quantités conditionnelles qui obéissent aux équations vers le passé suivantes [Redner, 2001a] :

$$D_2 \Delta \Pi_{TS}^{\partial\mathcal{D}} = 0 \quad (4.8a)$$

$$D_2 \Delta \Pi_{\partial\mathcal{D}S}^T = 0 \quad (4.8b)$$

$$D_2 \Delta \left(\Pi_{TS}^{\partial\mathcal{D}} \langle \mathcal{T}_{TS}^{\partial\mathcal{D}} \rangle \right) = -\Pi_{TS}^{\partial\mathcal{D}} \quad (4.8c)$$

$$D_2 \Delta \left(\Pi_{\partial\mathcal{D}S}^T \langle \mathcal{T}_{\partial\mathcal{D}S}^T \rangle \right) = -\Pi_{\partial\mathcal{D}S}^T \quad (4.8d)$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$\Pi_{T\partial\mathcal{D}}^{\partial\mathcal{D}} = 0 \text{ et } \Pi_{TT}^{\partial\mathcal{D}} = 1 \quad (4.9a)$$

$$\Pi_{\partial D T}^T = 0 \text{ et } \Pi_{\partial\mathcal{D}\partial\mathcal{D}}^T = 1 \quad (4.9b)$$

$$\Pi_{TT}^{\partial\mathcal{D}} \langle \mathcal{T}_{TT}^{\partial\mathcal{D}} \rangle = \Pi_{T\partial\mathcal{D}}^{\partial\mathcal{D}} \langle \mathcal{T}_{T\partial\mathcal{D}}^{\partial\mathcal{D}} \rangle = 0 \quad (4.9c)$$

$$\Pi_{\partial\mathcal{D}\partial\mathcal{D}}^T \langle \mathcal{T}_{\partial\mathcal{D}\partial\mathcal{D}}^T \rangle = \Pi_{\partial D T}^T \langle \mathcal{T}_{\partial D T}^T \rangle = 0, \quad (4.9d)$$

nous obtenons les résultats suivants :

$$\Pi_{TS}^{\partial\mathcal{D}} = \frac{\ln r/R}{\ln \varepsilon/R} \quad (4.10a)$$

$$\Pi_{\partial\mathcal{D}S}^T = \frac{\ln \varepsilon/r}{\ln \varepsilon/R} \quad (4.10b)$$

$$\langle \mathcal{T}_{TS}^{\partial\mathcal{D}} \rangle = \frac{1}{4D} \frac{1}{\ln r/R} \left[r^2 - R^2 + \left(\varepsilon^2 - r^2 + \frac{R^2 - \varepsilon^2}{\ln \varepsilon/R} \right) \ln \frac{r}{R} \right] \quad (4.10c)$$

$$\langle \mathcal{T}_{\partial\mathcal{D}S}^T \rangle = -\frac{1}{4D} \frac{1}{\ln \varepsilon/r} \left[r^2 - \varepsilon^2 + \left(r^2 - R^2 - \frac{R^2 - \varepsilon^2}{\ln \varepsilon/R} \right) \ln \frac{\varepsilon}{r} \right] \quad (4.10d)$$

Finalement, en notant $x_\varepsilon = \frac{\varepsilon}{R}$ et $x_S = \frac{r}{R}$, nous pouvons exprimer $\langle T_{TS} \rangle$:

$$\frac{4D}{R^2} \langle \mathcal{T}_{TS} \rangle = \frac{1}{\ln x_\varepsilon} \left[x_s^2 - 1 + \left(x_\varepsilon^2 - x_s^2 + \frac{1 - x_\varepsilon^2}{\ln x_\varepsilon} \right) \ln x_s \right] + \frac{\ln \varepsilon/r \ln x}{\ln^2 x_\varepsilon} \sum_{k \geq 1} \left(\frac{\ln \varepsilon/R - a}{\ln x_\varepsilon} \right)^{k-1} (k\alpha_\varepsilon + \beta_\varepsilon) \quad (4.11)$$

avec les quantités suivantes :

$$\alpha_\varepsilon = \frac{4D}{\lambda R^2} + 1 - x^2 + \frac{x_\varepsilon^2 - x^2}{\ln \varepsilon/R - a} + \frac{1 - x_\varepsilon^2}{\ln x_\varepsilon} \quad (4.12a)$$

$$\beta_\varepsilon = -x_s^2 + x_\varepsilon^2 + \frac{1 - x_\varepsilon^2}{\ln x_\varepsilon} + \frac{x^2 - x_\varepsilon^2}{\ln \varepsilon/R - a} + \frac{x_\varepsilon^2 - x_s^2}{\ln \varepsilon/r} - \frac{1 - x^2}{\ln x} \quad (4.12b)$$

En développant pour $\varepsilon \rightarrow 0$, ces quantités se simplifient :

$$\alpha_0 = \frac{4D}{\lambda R^2} + 1 - x^2 + \frac{1 - x^2}{\ln x_\varepsilon} + \mathcal{O} \left(\frac{\varepsilon^2}{\ln x_\varepsilon} \right) \quad (4.13a)$$

$$\beta_0 = -x_s^2 + \frac{x^2 - 1}{\ln x} + \mathcal{O} \left(\frac{1}{\ln x_\varepsilon} \right), \quad (4.13b)$$

et en ne considérant que les deux premiers ordres, nous obtenons pour le MFPT le résultat suivant :

$$\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle = \frac{R^2}{4D_2} \left[\frac{2}{\pi R^2 \gamma \ln x} \ln \frac{\varepsilon}{r} - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] + \mathcal{O} \left(\frac{1}{\ln \varepsilon} \right) \quad (4.14)$$

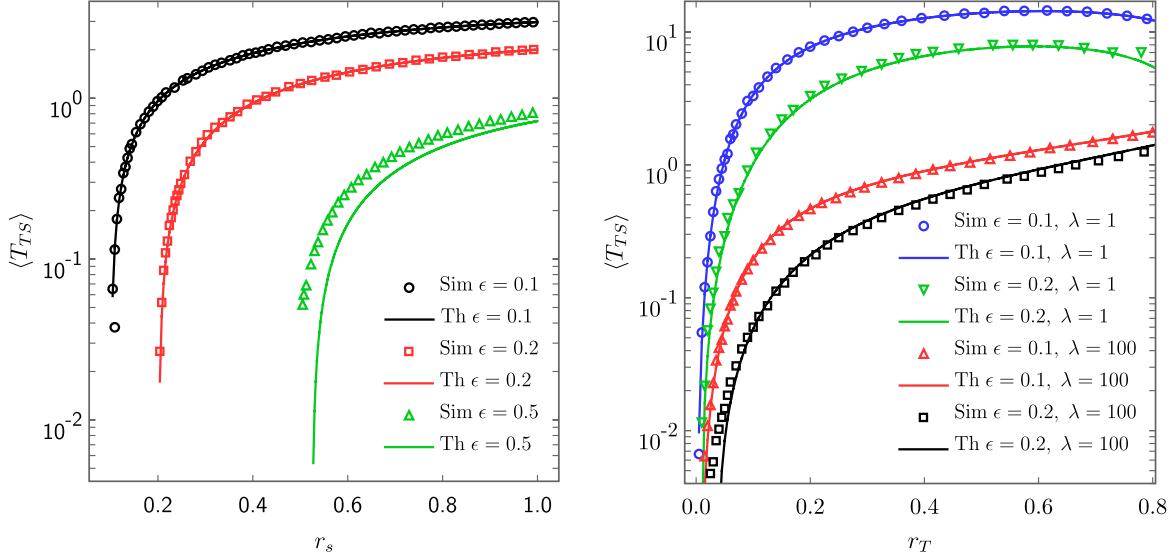


FIGURE 4.2 – MFPT $\langle T_{TS} \rangle$ en fonction de la position pour $a = 0.1$, $D_1 = 1$ et $D_2 = 1$. Les simulations se réfèrent aux résultats de la résolution numérique des équations obtenue grâce au logiciel *COMSOL*, alors que les courbes théoriques se réfèrent au résultat théorique 4.4. Gauche : MFPT en fonction de la position de la source r , pour la cible au centre et $\lambda = 10$. Droite : MFPT en fonction de la position de la cible r_T , pour une source presque centrée (S en $(\varepsilon, \pi/2)$), avec $\varepsilon = 0.1$.

Le résultat 4.5, basé sur des approximations que nous avons effectuées aux équations 4.2 et 4.3, redonne donc bien les deux premiers ordres en ε petit, dans le cas d'une cible centrée.

Ce résultat est comparé à des simulations de type Monte-Carlo dans la figure 4.2, que ce soit avec une cible centrée ou non. L'expression 4.5 que nous avons obtenue est excellent accord avec les simulations, pour des cibles de taille $\varepsilon < 0.2R$.

4.2.3 GMFPT

On définit le temps global moyen de premier passage (abrégé GMFPT pour *Global Mean First Passage Time*) comme la moyenne du MFPT sur le point de départ S , c'est-à-dire l'intégrale sur tout le domaine du MFPT pondéré par la probabilité stationnaire :

$$\langle \overline{T}_T \rangle = \int_{\partial\mathcal{D}} W_{\text{stat}}(S \in \partial\mathcal{D}) \langle T_{TS} \rangle \, dl_S + \iint_{\mathcal{D}} W_{\text{stat}}(S \in \mathcal{D}) \langle T_{TS} \rangle \, d\sigma_S \quad (4.15)$$

avec l_S et σ_S les éléments de longueur et de surface centrés sur S .

Après calculs à partir de l'expression 4.4, on obtient le résultat suivant, pour une cible volumique :

$$\begin{aligned} \langle \overline{T}_T \rangle \simeq & \frac{R^2}{4D_2} \left[\frac{1 - M_{x,x_T}^2}{\ln M_{x,x_T}} + 2x_T^2 + x^2 - \frac{\frac{1-x^4}{8} + \frac{2}{\omega_2^2}}{\frac{1-x^2}{2} + \frac{2}{\omega_2^2}} \right] \\ & - \frac{1}{2\pi\gamma D_2 \ln M_{x,x_T}} \left(\ln \frac{R}{\varepsilon} [1 - x_T^2] + \sum_{n \leq 1} \frac{\omega^2}{n(\omega^2(1 - x^n) + n^2)} x^n x_T^{2n} \left[\frac{1}{M_{x,x_T}^{2n}} - 1 \right] \right) \end{aligned} \quad (4.16)$$

Nous allons ré-écrire cette expression en utilisant les résultats 3.35 du chapitre précédent, exprimant les pseudo-fonctions de Green :

$$\langle \overline{T}_T \rangle \simeq \frac{H_{TT}}{W_{\text{stat}}(T)} + \frac{R^2}{4D_2} \left[\frac{1 - M_{x,x_T}^2}{\ln M_{x,x_T}} + x^2 - \frac{\frac{1-x^4}{8} + \frac{2}{\omega_2^2}}{\frac{1-x^2}{2} + \frac{2}{\omega_2^2}} \right] \quad (4.17)$$

Pour obtenir cette ré-écriture faisant intervenir la pseudo-fonction de Green H_{TT} au point coïncident, nous avons imposé le choix de la constante α_0 du résultat 3.35 : nous avons choisi la valeur $\alpha_0(r) = -\frac{\gamma}{4D_2}r^2 \ln M_{\frac{r}{R},x}$. Ce choix est le plus naturel, car il permet de rendre l'expression de la fonction $H(\mathbf{r}' | \mathbf{r})$ symétrique par rapport aux variables \mathbf{r} et \mathbf{r}' . Plus précisément, dans la limite $a \rightarrow 0$, l'expression de $H(\mathbf{r}' | \mathbf{r})$ respecte complètement cette symétrie, liée au bilan détaillé suivant :

$$W_{\text{stat}}(\mathbf{r})H(\mathbf{r}' | \mathbf{r})|_{a=0} = W_{\text{stat}}(\mathbf{r}')H(\mathbf{r} | \mathbf{r}')|_{a=0} \quad (4.18)$$

Toujours dans cette limite $a \rightarrow 0$, comme notre système respecte ce bilan détaillé, on retrouve un résultat général concernant le GMFPT :

$$\langle \overline{T}_T \rangle = \frac{H_{TT}}{W_{\text{stat}}(T)} \quad (4.19)$$

Cette expression a déjà été obtenue dans le cas d'une diffusion sans intermittence sur un réseau discret [Meyer *et al.*, 2011] ou même dans le cas d'un mouvement brownien confiné en présence de barrières réfléchissantes [Chevalier *et al.*, 2011].

On peut par ailleurs retrouver le cas d'un mouvement brownien ordinaire en prenant tout d'abord la limite $\lambda \rightarrow \infty$, puis seulement ensuite la limite $a \rightarrow 0$:

$$\langle \overline{T}_T \rangle_{\text{refl}} = \frac{R^2}{2D_2} \left[x_T^2 - \frac{3}{4} - \ln \frac{\varepsilon}{R} [1 - x_T^2] \right] \quad (4.20)$$

Ce résultat est en parfait accord avec l'équation (91) de [Chevalier *et al.*, 2011].

4.2.4 Optimisation

Nous allons maintenant chercher à déterminer l'influence du paramètre λ sur le MFPT pour atteindre une cible dans le volume \mathcal{D} . Ce paramètre détermine l'affinité de la particule avec la surface $\partial\mathcal{D}$, surface à partir de laquelle la cible ne peut être atteinte. En obtenant la dépendance du MFPT selon ce paramètre de désorption λ , nous pourrons déterminer quelle stratégie, intermittente ou non, permet de trouver le plus rapidement possible la cible. En nous référant à la figure 4.1, il s'agit concrètement de savoir si une trajectoire utilisant des phases de diffusion sur la surface $\partial\mathcal{D}$ (comme la trajectoire bleue de la figure 4.1) peut être plus efficace qu'une trajectoire ne diffusant que dans le volume \mathcal{D} (comme la trajectoire jaune de la figure 4.1). Et si des trajectoires intermittentes se révèlent alors plus efficaces, dans quelle mesure peut-on alors optimiser ces trajectoires vis-à-vis du paramètre λ ? Autrement dit, existe-t-il une valeur de ce paramètre qui minimise le MFPT?

Dans un premier temps, nous commencerons cette étude en ne considérant que le GMPFT (moyenne du MFPT sur la position de départ S) car il présente l'avantage de ne pas faire intervenir un paramètre supplémentaire, le point source. D'un point de vue qualitatif, nous pouvons déjà étudier l'influence de λ dans deux cas extrêmes :

1. pour des petites valeurs de λ , la particule a tendance à rester absorbée sur la surface $\partial\mathcal{D}$, elle n'est pas alors capable de trouver une cible dans le volume \mathcal{D} : dans la limite $\lambda \rightarrow 0$, le GMFPT va donc diverger. Si on augmente ensuite continument la valeur de

λ , la particule passera de moins en moins de temps absorbée, soit de plus en plus de temps dans la phase volumique où la rencontre de la cible est possible, et il lui sera donc possible de trouver plus rapidement la cible. Ainsi en se limitant à des petites valeurs de λ , le GMFPT sera une fonction décroissante de ce paramètre. La répartition du temps passé dans les différentes phases (surfique et volumique) étant complètement incluse dans la probabilité de présence W_{stat} , nous pouvons même conjecturer que la dépendance du GMFPT vis-à-vis de λ (toujours en considérant des petites valeurs de ce paramètre) est majoritairement incluse dans le terme $\frac{1}{W_{\text{stat}}}$ de l'équation 4.17.

2. pour $\lambda \rightarrow \infty$, on retrouve un cas qui est presque le cas purement réfléchissant (il faudrait alors aussi considérer la limite $a \rightarrow 0$), le GMFPT va alors tendre vers une valeur constante.

Entre ces deux comportements, on peut se demander si, dans des cas bien particuliers, la courbe du GMFPT en fonction de λ peut présenter un minimum, situé entre la divergence pour $\lambda \rightarrow 0$, et la valeur prise en $\lambda \rightarrow \infty$. Pour rechercher de tels comportements, commençons par considérer la limite du GMFPT quand $\lambda \rightarrow \infty$:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \langle \overline{T_T} \rangle = \frac{R^2}{4D_2} \left[\frac{1 - M_{x,x_T}^2}{\ln M_{x,x_T}} + 2x_T^2 + x^2 - \frac{1}{4} \frac{1 - x^4}{1 - x^2} \right] - \frac{R^2 (1 - x^2)}{4D_2 \ln M_{x,x_T}} \left(\ln \frac{R}{\varepsilon} [1 - x_T^2] + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n} \frac{x^n}{1 - x^n} x_T^{2n} \left[\frac{1}{M_{x,x_T}^{2n}} - 1 \right] \right) \quad (4.21)$$

Puisque le GMFPT diverge lorsque $\lambda \rightarrow 0$, pour savoir si ce GMFPT présente un minimum, il nous suffit de savoir s'il peut prendre des valeurs inférieures à celles prises en $\lambda \rightarrow \infty$. En particulier, si le GMFPT est une fonction croissante du paramètre λ au voisinage de $\lambda \rightarrow \infty$, cela représente une condition suffisante à la présence d'un minimum. Ainsi, nous allons considérer un développement limité de $\langle \overline{T_T} \rangle$ en $\frac{1}{\lambda} \propto \frac{1}{\omega^2}$:

$$\langle \overline{T_T} \rangle = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \langle \overline{T_T} \rangle + \frac{1}{4\lambda} \left[\begin{aligned} & \frac{1 - x^4}{(1 - x^2)^2} - \frac{4}{1 - x^2} \\ & - \frac{4}{\ln M_{x,x_T}} \left(\ln \frac{R}{\varepsilon} [1 - x_T^2] + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n} \frac{x^n}{1 - x^n} x_T^{2n} \left[\frac{1}{M_{x,x_T}^{2n}} - 1 \right] \right) \\ & + \frac{D_1 (1 - x^2)}{D_2 \ln M_{x,x_T}} \sum_{n \geq 1} n \frac{x^n}{(1 - x^n)^2} x_T^{2n} \left[\frac{1}{M_{x,x_T}^{2n}} - 1 \right] \end{aligned} \right] + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\lambda^2}\right) \quad (4.22)$$

Puisque :

$$\frac{(1 - x^2)}{\ln M_{x,x_T}} \sum_{n \geq 1} n \frac{x^n}{(1 - x^n)^2} x_T^{2n} \left[\frac{1}{M_{x,x_T}^{2n}} - 1 \right] < 0 \text{ pour } r_T > 0 , \quad (4.23)$$

le GMFPT $\langle \overline{T_T} \rangle$ en fonction de λ peut toujours être rendu croissant au voisinage de $\lambda \rightarrow \infty$, en ajustant la valeur de $\frac{D_1}{D_2}$ (et ce tant que $r_T > 0$, la cible de doit pas être située exactement au centre).

En outre, en remarquant que le terme $-\frac{4}{\ln M_{x,x_T}} \ln \frac{R}{\varepsilon}$ est une fonction positive et décroissante de ε , nous pouvons déduire le rôle joué par la taille de la cible : à mesure que la taille de la cible diminue, ce terme $-\frac{4}{\ln M_{x,x_T}} \ln \frac{R}{\varepsilon}$ devient important, et il devient d'autant plus dur d'obtenir un comportement croissant pour le GMFPT au voisinage de $\lambda \rightarrow \infty$. En effet, dans ce cas d'une

cible très petite, l'étape limitante du processus de recherche de la cible, et donc celle qui contribue en grande partie au GMFPT, est l'étape finale d'approche de la cible, en phase volumique. Les phases de diffusions surfaciques ne peuvent alors que ralentir le processus de recherche, et donc augmenter le GMFPT : il n'y aura pas de minimum.

Pour avoir un critère d'optimisation plus simple, nous pouvons prendre la limite physique $a \rightarrow 0$:

$$-\ln \frac{\varepsilon}{R} (1 - x_T^2) < \frac{1}{4} + \frac{D_1}{D_2} \frac{x_T^2}{1 - x_T^2} \quad (4.24)$$

On remarque alors que quelque soit les valeurs des coefficients de diffusion D_1 et D_2 , nous observons la présence d'un minimum si $\ln \frac{\varepsilon}{R} (1 - x_T^2) > -\frac{1}{4}$, ce qui donne la condition simple suivante, liant la taille de la cible avec sa position :

$$\frac{\varepsilon}{R} > \frac{3}{4} \frac{1}{1 - x_T^2} \quad (4.25)$$

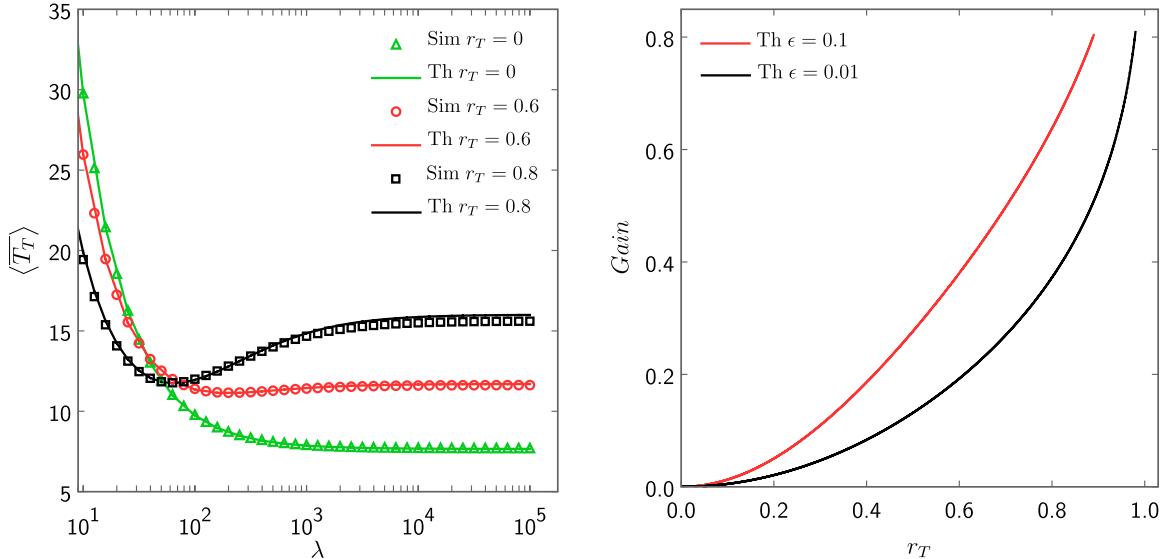


FIGURE 4.3 – Gauche : GMFPT $\langle \bar{T}_T \rangle$ en fonction de λ , pour $\varepsilon = 0.1$, $a = 0.01$, $D_2 = 0.1$ et $D_1 = 1$, la cible étant placée en $(r_T, 0)$. Les simulations se réfèrent aux résultats des résolutions numériques obtenus grâce au logiciel *COMSOL*, alors que les courbes théoriques sont obtenues à partir de l'expression 4.16 . Droite : Gain relatif sur le GMFPT par rapport au cas réfléchissant en fonction de la position de la cible r_T . Le gain relatif est obtenu grâce à l'expression 4.27, pour $a = 0.01$ et $\rho = D_2/D_1 = 0.1$

Nous allons à présent quantifier le gain maximal que l'on peut espérer obtenir par rapport au cas purement réfléchissant. Selon le résultat 4.22, pour gagner le plus de temps possible (c'est-à-dire avoir un minimum le plus marqué possible), il est nécessaire de prendre D_1 maximal. Ainsi nous allons tout d'abord considérer la limite $D_1 \rightarrow \infty$, et seulement ensuite $\lambda \rightarrow \infty$: nous obtenons alors une borne inférieure pour le temps global :

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \langle \bar{T}_T \rangle_{D_1 \rightarrow \infty} = \frac{R^2}{4D_2} \left[\frac{1 - M_{x,x_T}^2}{\ln M_{x,x_T}} + 2x_T^2 + x^2 - \frac{1}{4} \frac{1 - x^4}{1 - x^2} - \frac{(1 - x^2)}{\ln M_{x,x_T}} \ln \frac{R}{\varepsilon} [1 - x_T^2] \right] \quad (4.26)$$

Il nous faut maintenant comparer cette valeur avec le temps dans le cas réfléchissant, c'est-à-dire à $\langle \bar{T}_T \rangle$ quand $\lambda \rightarrow \infty$:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \langle \bar{T}_T \rangle - \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \langle \bar{T}_T \rangle_{D_1 \rightarrow \infty} = -\frac{R^2 (1-x^2)}{4D_2 \ln M_{x,x_T}} \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n} \frac{x^n}{1-x^n} x_T^{2n} \left[\frac{1}{M_{x,x_T}^{2n}} - 1 \right] \quad (4.27)$$

Enfin, en considérant la limite physique $a \rightarrow 0$ pour simplifier l'expression, ainsi que pour pouvoir comparer au cas réellement réfléchissant, nous obtenons :

$$\lim_{a \rightarrow 0} \left(\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \langle \bar{T}_T \rangle - \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \langle \bar{T}_T \rangle_{D_1 \rightarrow \infty} \right) = -\frac{R^2}{D_2} \ln (1-x_T^2) \quad (4.28)$$

Sur la figure 4.3, nos pouvons observer le gain relatif sur le GMFPT : celui-ci est d'autant plus important que la cible est proche du bord. Cette observation rejoint le raisonnement physique intuitif suivant : pour une cible située proche du bord, des phases de diffusion absorbées sur ce bord seront plus efficaces que des phases de diffusion volumiques pour s'approcher de cette cible. Ainsi le GMFPT sera plus faible, même si la cible ne peut être atteinte que par une phase de diffusion volumique.

Nous avons donc vu que le GMFPT peut montrer un comportement non-monotone, et ce quelque soit la valeur des coefficients de diffusion si la cible est assez grande et située autre part qu'au centre ; ou alors quelque soit la taille de la cible, si le rapport D_1/D_2 est suffisamment important. On peut de plus quantifier le gain maximal que l'on peut obtenir en choisissant une bonne valeur de λ par rapport au cas purement réfléchissant : une diffusion intermittente peut alors être plus efficace qu'une diffusion purement volumique pour trouver une cible située même dans le volume \mathcal{D} . L'intermittence peut donc être une stratégie efficace pour faciliter la recherche de cible en milieu confiné.

Cependant, dans certains cas de figure, la valeur minimale du GMFPT peut être localement indépendante du paramètre λ . C'est ainsi que sur la figure de gauche de 4.4, nous pouvons observer que la courbe obtenue pour le GMFPT en fonction de λ présente tout d'abord une décroissance marquée, puis une zone « plateau », au niveau de son minimum, qui semble caractérisée par le rapport $\rho_D = D_2/D_1$, et enfin une zone de croissance jusqu'au plateau final. Avec des raisonnements simples, nous allons essayer de retrouver ces diverses variations.

Afin d'expliquer la décroissance à λ petit et le plateau qui la suit, nous allons considérer que le temps nécessaire à la dernière excursion volumique pour trouver la cible est une partie négligeable du temps moyen total¹. Si nous notons n le nombre moyen d'excursions surfaciques effectuées par la particule avant d'atteindre la cible, nous pouvons alors approximer le GMFPT par l'expression suivante :

$$\langle \bar{T}_T \rangle \simeq n \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{a\mathcal{V}_D}{D_2\mathcal{S}_D} \right), \quad (4.29)$$

où $\frac{1}{\lambda}$ est le temps moyen d'une excursion surfacique, et $\frac{a\mathcal{V}_D}{D_2\mathcal{S}_D}$ le temps moyen d'une trajectoire volumique partant d'une distance a d'une surface, avant d'y être absorbée.

1. La durée de cette dernière excursion volumique pour enfin trouver la cible sera donc considérée comme négligeable devant le temps consommé par l'ensemble des précédentes excursions, à la fois volumiques et surfaciques. Pour avoir une expression complète faisant intervenir une décomposition du MFPT selon ces différents temps, on peut se référer à l'expression exacte 4.6 établie dans le cas d'une cible centrée.

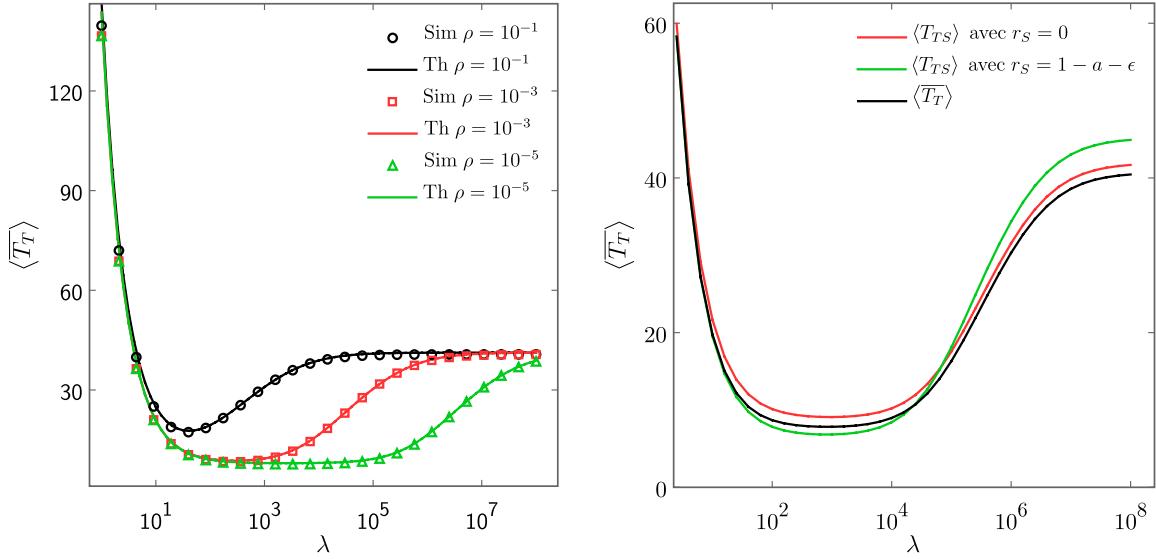


FIGURE 4.4 – GMFPT $\langle \bar{T} \rangle$ pour une cible de taille $\varepsilon = 0.01$, en fonction de λ , avec $\varepsilon = a = 10^{-2}$ et $D_2 = 0.1$. Les simulations se réfèrent aux résultats des résolutions numériques obtenus grâce au logiciel *COMSOL*, alors que les courbes théoriques sont issues de l'équation 4.16. Gauche : Simulations et théorie pour différents D_1 . Droite : Comparaison des simulations du GMFPT $\langle \bar{T}_T \rangle$ avec le MFPT avec deux positions de la source : soit au centre du disque ($r = 0$), soit proche du bord ($\mathbf{r} = (1 - a - \varepsilon, 0.7\pi)$) ; pour $D_1 = 10^4$.

Selon une caractéristique classique des mouvements browniens, si ceux-ci part d'une distance a d'une frontière, la taille caractéristique du domaine exploré avant de rencontrer cette frontière sera aussi a . Donc, si notre particule reste absorbée suffisamment longtemps sur $\partial\mathcal{D}$ pour explorer de façon surfacique un espace de taille caractéristique supérieure à a , elle pourra alors explorer un nouveau domaine à sa prochaine éjection : les explorations surfaciques et volumiques successives ne se recouperont pas. Pour cela, il nous faut donc nous placer dans le régime $\lambda \lesssim D_1/a^2$. Nous pouvons alors en déduire que le nombre d'excursions nécessaires pour explorer toute la surface est $n \propto \mathcal{S}_{\mathcal{D}}/a$. Dans ce régime, nous obtenons donc l'approximation suivante :

$$\langle \bar{T}_T \rangle \propto \frac{\mathcal{S}_{\mathcal{D}}}{a} \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{a\mathcal{V}_{\mathcal{D}}}{D_2\mathcal{S}_{\mathcal{D}}} \right) \quad (4.30)$$

Ce résultat trouvera une justification dans la partie suivante 4.3, pour des domaines de forme quelconque. Il explique la décroissance en $\frac{1}{\lambda}$, ainsi que le plateau observé par la suite (lorsque $\frac{1}{\lambda}$ devient négligeable devant $\frac{a\mathcal{V}_{\mathcal{D}}}{D_2\mathcal{S}_{\mathcal{D}}}$).

Pour le régime $\lambda \gtrsim D_1/a^2$, on peut imaginer que les excursions surfaciques ne permettront plus à la particule de « voyager » assez, les excursions vont se recouper et donc la recherche deviendra moins efficace. Ainsi, le GMFPT augmentera avec λ jusqu'à rejoindre la valeur $\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \langle \bar{T}_T \rangle$. La longueur du plateau sur lequel $\langle \bar{T}_T \rangle$ est minimal est donc contrôlé par l'inégalité suivante :

$$\frac{D_2\mathcal{S}_{\mathcal{D}}}{a\mathcal{V}_{\mathcal{D}}} \lesssim \lambda \lesssim \frac{D_1}{a^2}, \quad (4.31)$$

dans laquelle D_1 joue bien un rôle important, comme on peut le voir sur la figure 4.4.

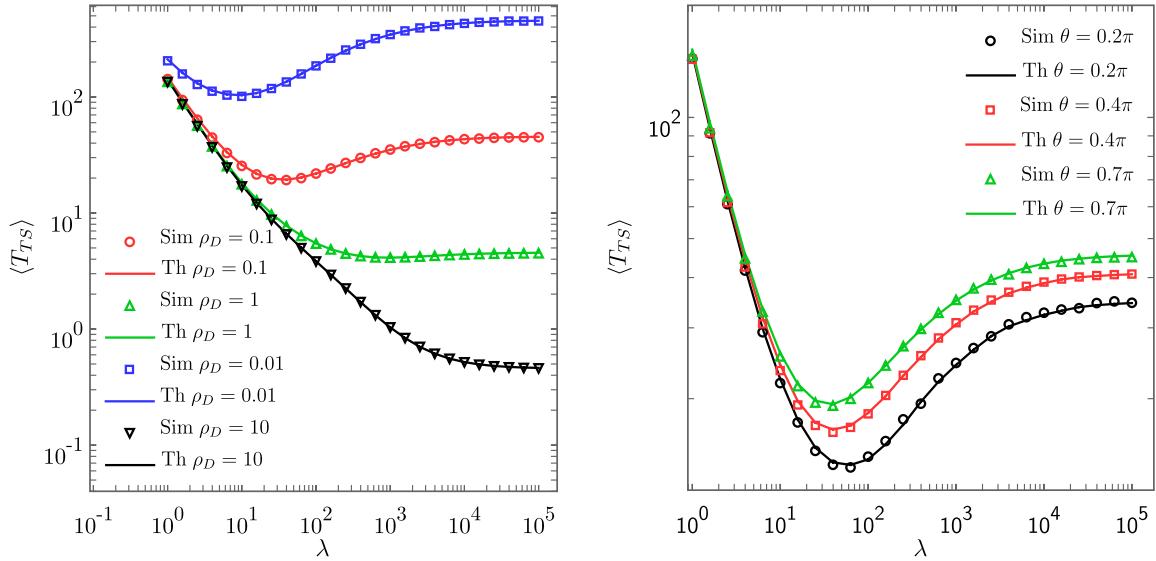


FIGURE 4.5 – MFPT $\langle T_{TS} \rangle$ en fonction de λ pour $\varepsilon = a = 0.1$, $D_1 = 1$ et $D_2 = 0.1$. Les simulations se réfèrent aux résultats des résolutions numériques obtenus grâce au logiciel *COMSOL*, alors que les courbes théoriques se réfèrent au résultat 4.4. Gauche : MFPT pour la cible en $(R - a - \varepsilon, 0)$, avec la source en $(R - a - \varepsilon, 0.7\pi)$, pour plusieurs valeurs de D_2 . Droite : MFPT pour la cible en $(R - a - \varepsilon, 0)$, avec la source en $(R - a - \varepsilon, \theta)$, pour plusieurs valeurs de θ (position de la source).

Sur les figures 4.4 et 4.5, on peut remarquer que comme pour le GMFPT, la courbe du MFPT en fonction de paramètre de désorption λ présente aussi un minimum, plus ou moins marqué selon le point de départ.

Nous avons ainsi pu étudier le temps moyen de premier passage d'un mouvement de type SMD, pour atteindre une cible située à l'intérieur du volume. Nous présentons dans l'annexe D des simulations numériques de Monte-Carlo suggérant que la distribution totale de premier passage ne fait intervenir qu'une échelle de temps caractéristique : ainsi l'étude du MFPT (ou GMFPT) est pertinente.

4.3 Autres géométries

Dans cette partie, nous allons voir comment nous pouvons étendre nos résultats précédents dans des géométries plus diverses que le seul cas du disque. Cette étude complète est présentée dans l'annexe E, nous n'en donnons ici que le préambule.

En premier lieu, nous allons essayer d'étendre, dans le cas d'ellipses, le résultat sur le temps global 4.17, obtenu à la section précédente :

$$\langle \bar{T}_T \rangle = \frac{H_{TT}}{W_{\text{stat}}(T)} + \frac{R^2}{4D_2} \left[\frac{1 - M_{x,x_T}^2}{\ln M_{x,x_T}} + x^2 - \frac{\frac{1-x^4}{8} + \frac{2}{\omega_2^2}}{\frac{1-x^2}{2} + \frac{2}{\omega_2^2}} \right], \quad (4.32)$$

La géométrie des ellipses présente en effet l'avantage d'être totalement courbe (la présence d'angles rendrait la définition de l'éjection de la particule de façon normale à la surface à une distance a ardue), mais en proposant des courbures locales qui peuvent varier grandement.

Notre approche qualitative de la section précédente, donnant le résultat 4.30 :

$$\langle \overline{T_T} \rangle \propto \frac{\mathcal{S}_{\mathcal{D}}}{a} \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{a\mathcal{V}_{\mathcal{D}}}{D_2 \mathcal{S}_{\mathcal{D}}} \right) \quad (4.33)$$

peut être ici employée de nouveau : elle ne dépend pas de la forme, mais seulement du fait de considérer a petit devant la taille caractéristique du domaine. On remarque par ailleurs que ce même résultat de l'équation 4.30 fait apparaître des quantités qui ne nous sont pas inconnues, que l'on retrouve habituellement dans les probabilités stationnaires (notamment dans le résultat 3.33). Nous allons ici redéfinir le facteur γ , utilisé dans cette équation 3.33, de façon plus générale, en le liant à la probabilité de présence de la particule à l'intérieur du domaine :

$$W_{\text{stat}}(\mathring{\mathcal{D}}) = \frac{1}{\gamma V_{\mathcal{D}}} \quad (4.34)$$

Défini de cette façon, le coefficient γ est a-dimensionné. Nous avons déjà donné la valeur de ce coefficient dans le cas d'un disque (résultat 3.34), et le cas de la sphère est traité en annexe (résultat E.15). Nous allons maintenant établir une expression approchée mais plus générale. Pour ce faire, nous allons étendre les équations sur la probabilité stationnaire, établies précédemment pour un disque 3.31, pour le cas d'un domaine \mathcal{D} quelconque :

$$D_1 \Delta W_{\text{stat}}(\partial\mathcal{D}) + D_2 \frac{\partial W_{\text{stat}}(\mathring{\mathcal{D}})}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\mathbf{r} \in \partial\mathcal{D}} - \lambda W_{\text{stat}}(\partial\mathcal{D}) = 0 \quad (4.35a)$$

$$D_2 \Delta W_{\text{stat}}(\mathring{\mathcal{D}}) + \frac{\mathcal{S}_{\mathcal{D}}}{\mathcal{S}_{\mathcal{D}a}} \lambda W_{\text{stat}}(\partial\mathcal{D}) \delta(\mathbf{r} \in \partial\mathcal{D}_a) = 0 \quad (4.35b)$$

avec \mathbf{n} la normale sortante à $\partial\mathcal{D}$, $S_{\mathcal{D}}$ la surface de $\partial\mathcal{D}$, qui délimite le domaine \mathcal{D} , et $\mathcal{S}_{\mathcal{D}a}$ la surface de la surface décrite par l'éjection de la particule de $\partial\mathcal{D}$ ².

Des équations 4.35, nous pouvons déduire le fait que $W_{\text{stat}}(\mathring{\mathcal{D}}_a)$ et $W_{\text{stat}}(\partial\mathcal{D})$ sont uniformes. Pour un domaine quelconque, nous allons supposer que dans le cas où la distance d'éjection a est petite devant la taille du domaine, nous pouvons alors négliger la probabilité de présence de la particule dans la couche limite d'épaisseur a (le domaine $\mathring{\mathcal{D}} \setminus \mathring{\mathcal{D}}_a$). Nous pouvons alors écrire le bilan détaillé suivant, exprimant le fait que la probabilité stationnaire que la particule se trouve dans une partie du domaine, divisée par le temps moyen de résidence dans ce domaine (pour le temps moyen passé dans le volume après une éjection, on peut consulter [Bénichou *et al.*, 2005b]), est une constante :

$$\left[\mathcal{V}_{\mathcal{D}} W_{\text{stat}}(\mathring{\mathcal{D}}_a) \right] \frac{D_2 \mathcal{S}_{\mathcal{D}}}{a \mathcal{V}_{\mathcal{D}}} = [\mathcal{S}_{\mathcal{D}} W_{\text{stat}}(\partial\mathcal{D})] \lambda \quad (4.36)$$

A cette dernière équation, nous ajoutons l'équation de normalisation suivante :

$$\mathcal{S}_{\mathcal{D}} \times W_{\text{stat}}(\partial\mathcal{D}) + \mathcal{V}_{\mathcal{D}} W_{\text{stat}}(\mathring{\mathcal{D}}_a) = 1 , \quad (4.37)$$

pour donner le résultat suivant :

$$W_{\text{stat}}(\mathring{\mathcal{D}}_a) = \frac{1}{\gamma V_{\mathcal{D}}} \text{ avec } \gamma = 1 + \frac{\mathcal{S}_{\mathcal{D}} D_2}{a \lambda \mathcal{V}_{\mathcal{D}}} \quad (4.38)$$

2. Nous rappelons que dans le cas bidimensionnel, ces surfaces sont en fait des périmètres

Dorénavant, nous allons considérer uniquement le cas où la cible T se situe dans $\mathring{\mathcal{D}}_a$: comme nous avons déjà considéré que a était petit devant la taille du domaine, cette nouvelle condition n'est pas très contraignante, et disparaît même pour la limite physique $a \rightarrow 0$. Ainsi, nous obtenons $W_{\text{stat}}(T) = W_{\text{stat}}(\mathring{\mathcal{D}}_a) = \frac{1}{\gamma \mathcal{V}_{\mathcal{D}}}$. La formule 4.30, issue d'un raisonnement physique, trouve ici une justification : on remarque en effet que ce résultat peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\langle \overline{T}_T \rangle \propto \frac{1}{W_{\text{stat}}(T)}, \quad (4.39)$$

rappelant la formule de *Kac* du cas discret [Aldous et Fill, 1999].

Cette formule 4.39 exprime le temps moyen global de premier passage en la cible T en tenant compte de deux effets :

1. le volume $\mathcal{V}_{\mathcal{D}}$ de confinement, qui permet au temps moyen d'avoir une signification (en effet, sans confinement le temps moyen diverge). Plus le volume de confinement est étendu, plus le temps pour trouver une cible dans ce volume est élevé ; la formule 4.39 exprime ainsi que le temps moyen est proportionnel au volume de confinement.
2. le facteur γ , qui exprime la dépendance du temps global moyen vis-à-vis de la répartition de la probabilité de présence de la particule entre le volume intérieur $\mathring{\mathcal{D}}$ et la surface absorbante $\partial\mathcal{D}$. Par exemple, dans le cas de non ré-éjection de la particule ($\lambda \rightarrow 0$), le facteur γ diverge, de même que le temps $\langle \overline{T}_T \rangle$. Ce comportement est bien celui recherché : en cas de non ré-éjection, la particule restera absorbée sur $\partial\mathcal{D}$, et n'a aucune chance d'atteindre la cible T dans $\mathring{\mathcal{D}}$, le temps doit donc bien diverger.

Cependant, on remarque que cette théorie simple est tellement simple qu'elle ne tient nullement compte de la taille de la cible, qui pourtant doit être un facteur important, ni d'ailleurs de l'emplacement de celle-ci. Nous affinerons donc notre théorie dans l'annexe E, en remarquant que la relation 4.39 est une version simplifiée de la relation générale 4.19 rappelée ici :

$$\langle \overline{T}_T \rangle = \frac{H_{TT}}{W_{\text{stat}}(T)} \quad (4.40)$$

Dans cette expression, le terme H_{TT} tient compte de la géométrie complète du problème (notamment de la taille et de la position de la cible). Cependant, il est donc souvent trop compliqué de le calculer exactement dans des cas autres que celui du disque. Dans l'annexe E, nous donnerons plusieurs approximations pour ce terme, dans le cas d'ellipses, de triangles et de sphères.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps dérivé l'expression du temps moyen de premier passage MFPT pour une cible intérieure au domaine \mathcal{D} , dans le cadre de notre modèle minimal. Pour ce faire, nous avons utilisé les outils mathématiques développés au chapitre précédent 3 : les pseudo-fonctions de Green H . Ce MFPT pour un mouvement de type SMD et des cibles volumiques est une quantité complètement nouvelle, et présente des propriétés réellement intéressantes comparé au même temps, mais sans intermittence.

Nous avons ainsi pu voir que des phases de diffusion surfaciques, même si elles ne permettent pas directement de trouver la cible, pouvaient cependant en accélérer la recherche. Ce résultat est majeur car difficilement prévisible, et il justifie certaines stratégies observées dans la nature (notamment le comportement thigmotactique de certains animaux), en robotique, ...

Ensuite, nous avons étudié qualitativement le comportement de ce MFPT vis-à-vis du taux de désorption λ , et essayé d'analyser les différents processus se déroulant, afin de proposer une expression approximative du GMFPT. A partir de là, nous avons appliqué ces différents raisonnements dans le cadre d'autres géométries, bidimensionnelles ou tridimensionnelles.

Nous pouvons désormais appliquer ces mêmes outils mathématiques à d'autres quantités de premier passage, et pour des cibles non ponctuelles.

Probabilité de splitting et territoire exploré

Sommaire

5.1	Introduction	61
5.2	Probabilités de splitting pour des cibles étendues	62
5.2.1	Disque	62
5.2.2	Sphère	66
5.3	Retour au cas ponctuel : territoire exploré et probabilité de réaction	68
5.3.1	Fluctuations du territoire exploré	68
5.3.2	Probabilité de Réaction	69
5.4	Territoire exploré avec cibles étendues	70
5.4.1	Disque	70
5.4.2	Sphère	73
5.5	Conclusion	76

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons une autre application des pseudo-fonctions de Green, qui nous permettra d'exprimer les probabilités de splitting en fonction des temps moyen de premier passage. Nous poursuivrons ainsi le travail débuté au chapitre 2, avec les outils mathématiques développés au chapitre 3, en utilisant des quantités (les MFPT) déjà connues dans le cadre de notre modèle minimal.

Exprimer ces probabilités de splitting en fonction de MFPT nous permettra de traiter le cas de cibles étendues spatialement (c'est-à-dire non ponctuelles), et donc de ne pas nous limiter à des cibles situées sur un support unidimensionnel. Ainsi, dans un premier temps, nous calculerons ces probabilités de splitting, dans le cadre de notre modèle minimal, pour des cibles étendues situées sur les surfaces $\partial\mathcal{D}$ d'un disque et d'une sphère.

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons au territoire moyen exploré par la particule sur la surface $\partial\mathcal{D}$, avant de sortir du domaine \mathcal{D} . Grâce au calcul de la probabilité de splitting à trois cibles, nous aurons accès, dans la continuité du travail effectué au chapitre 2, à la variance du territoire moyen exploré (avec cette fois-ci le cas particulier de cibles ponctuelles). De ces fluctuations du territoire exploré, nous pourrons déduire, dans le cadre du problème dit de *Rosenstock* (décrit dans [Rosenstock, 1970]), la probabilité de réaction avec des sites catalytiques répartis sur la surface $\partial\mathcal{D}$, avant de sortir du domaine \mathcal{D} .

Enfin, nous calculerons le territoire moyen exploré avec des cibles étendues, pour ensuite en étudier les variations en fonction de paramètre de désorption λ . Nous serons particulièrement attentifs aux variations non-monotones que peut présenter une telle quantité, en fonction de la

position du point source. Dans ce but, nous ré-introduirons les deux cas extrêmes présentés au chapitre 2 : le cas du *retour* et celui de la *traversée*.

5.2 Probabilités de splitting pour des cibles étendues

Nous avons déjà abordé dans le chapitre 2 le calcul de probabilités de splitting (c'est-à-dire la probabilité d'atteindre une cible avant une autre) : nous avions alors calculé cette probabilité dans le cadre de notre modèle minimal d'un disque avec mouvement intermittent de type SMD, pour deux cibles situées sur la surface $\partial\mathcal{D}$ (soit le cercle de rayon R). Ce résultat exact 2.11 a été obtenu en résolvant directement les équations 2.8, équations de Fokker-Planck vers le passé. Cette résolution était possible grâce au fait que les deux cibles avaient une extension spatiale nulle (elles étaient ponctuelles).

Dans le cas de cibles étendues spatialement, ce calcul direct semble très difficile à effectuer de façon exacte, ainsi nous allons utiliser comme intermédiaire de calcul les pseudo-fonctions de Green, outils mathématiques exprimés au chapitre 3. Le résultat 3.24 donnant directement la probabilité de splitting en fonction de MFPT est rappelé ici :

$$\Pi_{TS} \simeq \frac{\langle \mathcal{T}_{TO} \rangle + \langle \mathcal{T}_{OS} \rangle - \langle \mathcal{T}_{TS} \rangle}{\langle \mathcal{T}_{TO} \rangle + \langle \mathcal{T}_{OT} \rangle} \quad (5.1)$$

Ce résultat n'est exact que pour des cibles (O et T) ponctuelles, mais nous l'appliquerons néanmoins en considérant des cibles étendues. Nous verrons ainsi que cette approximation donne de très bons résultats. Une justification mathématique de l'usage de cette formule dans le cas de cibles étendues est présentée dans l'annexe B.

5.2.1 Disque

Dans un premier temps, nous allons considérer notre modèle minimal d'un disque de rayon R , avec une particule effectuant un mouvement de diffusion brownien intermittent de type SMD, tel que décrit en introduction 1.3.

Le domaine \mathcal{D} considéré est donc un disque de rayon R , et les deux cibles absorbantes O (pour *Out*, car symbolisant la sortie du disque) et T (pour *Target*) sont situées sur la surface $\partial\mathcal{D}$. Nous noterons ε_O la demi-ouverture angulaire de la cible O , de sorte que cette cible est définie par la portion d'arc $\theta \in [-\varepsilon_O, \varepsilon_O]$ de $\partial\mathcal{D}$. Nous considérerons de même que la cible T est définie par la portion d'arc $\theta \in [\theta_T - \varepsilon_T, \theta_T + \varepsilon_T]$.

Enfin, nous avons choisi dans ce modèle de donner une extension spatiale aux cibles recherchées par la particule ponctuelle. Notons que nous pourrions à l'inverse donner une extension à la particule, et garder des cibles ponctuelles. Cette dernière modélisation peut-être traitée de manière tout à fait analogue. En effet, si la particule est de forme circulaire, de rayon ε_P , cela revient à considérer que le mouvement du centre de cette particule doit atteindre les cibles O et T de demi-ouvertures angulaires respectives $\varepsilon_O + \varepsilon_P$ et $\varepsilon_T + \varepsilon_P$. Dans la suite de l'exposé, dans un soucis de clarté, nous nous en tiendrons à la modélisation initiale, dans laquelle la particule est ponctuelle.

Afin de calculer les probabilités de splitting Π , nous allons donc utiliser le résultat 3.24, exprimant ces probabilités en fonction de MFPT. Nous exprimons ainsi une quantité impliquant deux cibles (la probabilité de splitting) en fonction de plusieurs quantités plus simples, n'impliquant qu'une seule cible (les temps moyens de premier passage MFPT). L'expression de ces MFPT pour des cibles étendues dans le cadre de notre modèle minimal est une quantité bien connue, que

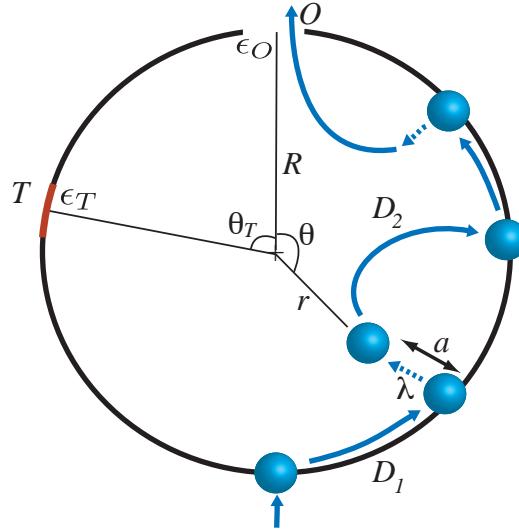


FIGURE 5.1 – Schéma représentant notre modèle minimal d'un disque de rayon R , avec les deux cibles étendues O et T . Une trajectoire représentant le cas dit de *traversée* est représentée : la particule entre dans le domaine \mathcal{D} par le point de $\partial\mathcal{D}$ opposé à la sortie O . Elle suit un mouvement de diffusion intermittent, alternant des phases de diffusion dans le volume $\mathring{\mathcal{D}}$, avec un coefficient de diffusion D_1 , et des phases de diffusion surfacique une fois absorbée sur $\partial\mathcal{D}$, avec un coefficient D_2 . Comme montré sur ce schéma, les cibles non ponctuelles peuvent être atteintes par des excursions volumiques, contrairement au cas présenté au chapitre 2.

nous avons présenté dans l'introduction 1, et que nous allons extraire de l'article [Bénichou *et al.*, 2011b].

Cependant, cette formule est dans ce cas précis ambiguë du fait de l'extension des cibles : les termes $\langle \mathcal{T}_{TO} \rangle$ et $\langle \mathcal{T}_{OT} \rangle$ sont effectivement des termes faisant intervenir des cibles étendues en tant que point de départ. Par exemple pour le terme $\langle \mathcal{T}_{TO} \rangle$, nous allons devoir choisir *a priori* un point de départ dans l'intervalle $[-\varepsilon_O, \varepsilon_O]$. Pour effectuer ce choix de manière cohérente, nous nous sommes assurés que le résultat obtenu respecte les bonnes conditions aux limites. Ainsi nous avons choisi de faire en sorte que Π_{TS} s'annule bien sur les bords de la cible O (c'est-à-dire en $r = \pm\varepsilon_O$), et que cette probabilité vaille bien 1 sur les bords de la cible T (c'est-à-dire en $r = \theta_T \pm \varepsilon_T$).

En notant $\mathbf{t}_\varepsilon(r, \theta)$ la fonction donnant le MFPT pour atteindre une cible située sur le cercle $\partial\mathcal{D}$ en $(R, 0)$, de demi-ouverture angulaire ε , en partant du point (r, θ) , le choix précédent s'écrit :

$$\langle \mathbf{T}_T \rangle(\mathbf{r}_O) = \begin{cases} \mathbf{t}_{\varepsilon_T}(R, \theta_T + \varepsilon_O), & \theta_T < 0 \\ \mathbf{t}_{\varepsilon_T}(R, \theta_T - \varepsilon_O), & \theta_T > 0 \end{cases} \quad (5.2a)$$

$$\langle \mathbf{T}_O \rangle(\mathbf{r}_T) = \begin{cases} \mathbf{t}_{\varepsilon_O}(R, \theta_T + \varepsilon_T), & \theta_T < \theta \\ \mathbf{t}_{\varepsilon_O}(R, \theta_T - \varepsilon_T), & \theta_T > \theta \end{cases} \quad (5.2b)$$

Ainsi, nous pouvons obtenir explicitement la probabilité de splitting d'atteindre la cible T avant d'être absorbé en O , en partant de (r, θ) :

$$\Pi(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{t}_0(R, \theta_T + \varepsilon_O) + \mathbf{t}_{\varepsilon_O}(r, \theta) - \mathbf{t}_0(r, |\theta - \theta_T|)}{\mathbf{t}_0(R, \theta_T + \varepsilon_O) + \mathbf{t}_{\varepsilon_O}(R, \theta_T + \varepsilon_T)} \quad (5.3)$$

pour $\theta_T + \varepsilon_T < \theta$, et

$$\Pi(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{t}_0(R, \theta_T - \varepsilon_O) + \mathbf{t}_{\varepsilon_O}(r, \theta) - \mathbf{t}_0(r, |\theta - \theta_T|)}{\mathbf{t}_0(R, \theta_T - \varepsilon_O) + \mathbf{t}_{\varepsilon_O}(R, \theta_T - \varepsilon_T)} \quad (5.4)$$

pour $\theta_T - \varepsilon_T > \theta$.

Arrivé à ce stade, nous pouvons alors utiliser l'expression exacte de la fonction $\mathbf{t}_\varepsilon(r, \theta)$, issue de [Bénichou *et al.*, 2011b], qui nécessite cependant une inversion matricielle numérique (la dimension de la matrice étant infinie). Alternativement, dans le but d'obtenir une expression analytique, nous pouvons utiliser l'expression approchée¹, toujours issue de [Bénichou *et al.*, 2011b], qui est exacte dans le cas d'une cible ponctuelle, et inexacte mais très précise pour des cibles d'extension raisonnable (typiquement, $\varepsilon < R/5$). Dans [Bénichou *et al.*, 2011b], cette expression n'est donnée que pour un point de départ en surface ($r = R$), c'est pourquoi nous étendons ici ce résultat pour un point de départ quelconque :

$$\mathbf{t}_\varepsilon(r, \theta) = \frac{R^2 - r^2}{4D_2} + \frac{R^2}{D_1} \left(1 + \lambda R^2 \frac{1 - x^2}{4D_2} \right) \psi(r, \theta), \quad (5.5)$$

où :

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta) \simeq & \varepsilon(\varepsilon - \pi) + \frac{1}{3\pi}(\pi^3 - \varepsilon^3) - \frac{2\omega^2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{L_k(\varepsilon, \omega, x)}{k} [\sin k\varepsilon + k(\pi - \varepsilon) \cos k\varepsilon] \\ & + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{r}{R} \right)^n \left(\frac{\omega^2}{\pi} \left[\sum_{k=1}^{\infty} L_k(\varepsilon, \omega, x) I_{kn} \right] - \frac{\sin n\varepsilon + n(\pi - \varepsilon) \cos n\varepsilon}{n^3} \right) \cos n\theta, \end{aligned} \quad (5.6)$$

avec toujours $\omega^2 = R^2 \lambda / D_1$, $x = 1 - a/R$, et

$$\begin{aligned} I_{kn} = & (1 - \delta_{k,n}) \frac{2k}{n^3 - k^2 n} (n \cos n\varepsilon \sin k\varepsilon - k \cos k\varepsilon \sin n\varepsilon) \\ & + \delta_{k,n} \left(\pi - \varepsilon + \frac{\sin 2k\varepsilon}{2k} \right), \end{aligned} \quad (5.7a)$$

$$L_k(\varepsilon, \omega, x) = \frac{(1 - x^k)(k(\pi - \varepsilon) \cos k\varepsilon + \sin k\varepsilon)}{k^3 \left[k^2 + \frac{\omega^2}{\pi} (1 - x^k)(\pi - \varepsilon + \frac{\sin 2k\varepsilon}{2k}) \right]}. \quad (5.7b)$$

En injectant l'expression du MFPT 5.6 dans l'expression 5.3, nous obtenons facilement une expression analytique de la probabilité de splitting Π . Cette expression (qui résulte du choix fait pour les points de départ dans les MFPT) se simplifie grandement dans la limite $\lambda \rightarrow 0$, même pour des cibles étendues. Or ce cas particulier est facilement vérifiable, car alors la particule ne diffuse plus que sur la surface $\partial\mathcal{D}$, la probabilité de splitting est donc donnée par la fonction linéaire par morceaux s'annulant sur les bords de O , et valant 1 sur les bords de T : c'est bien ce que nous obtenons en injectant 5.6 dans 5.3.

D'une façon analogue, la limite $\varepsilon_T \rightarrow 0$ et $\varepsilon_O \rightarrow 0$ redonne le résultat exact 2.11 obtenu au chapitre 2.

1. cette expression repose sur une approximation diagonale de la matrice à inverser

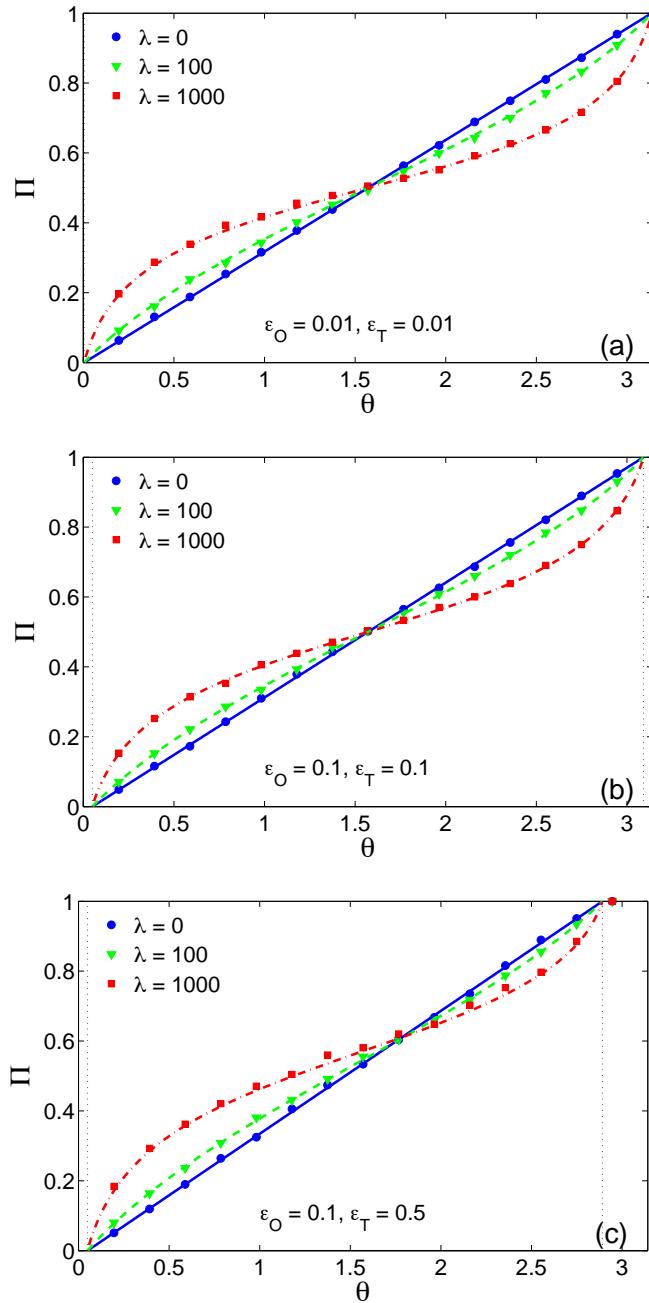


FIGURE 5.2 – Probabilité de splitting Π dans un disque de rayon $R = 1$ d’atteindre la cible T de demi-extension angulaire ε_T située en (R, π) , avant la cible O de demi-extension angulaire ε_O située en $(R, 0)$. Cette probabilité est exprimée en fonction de l’angle θ du point de départ, situé en (R, θ) , pour les valeurs des paramètres suivantes : $a = 0.01$, trois valeurs différentes de λ , et, en haut $\varepsilon_O = \varepsilon_T = 0.01$, au milieu $\varepsilon_O = \varepsilon_T = 0.1$ en bas $\varepsilon_O = 0.1, \varepsilon_T = 0.5$. Les lignes représentent les résultats issus de l’équation 5.3 (calculés avec l’expression exacte des MFPTs), alors que les symboles représentent le résultat des simulations de Monte-Carlo. Les résultats issus de l’équation 5.3 avec l’expression approchée 5.5 des MFPTs ne sont pas représentés, mais ne sont pas discernables de ceux utilisant l’expression exacte.

Afin d'évaluer la qualité de notre approximation 3.24 permettant d'obtenir les probabilités de splitting en fonction des MFPT pour des cibles étendues, nous avons comparé les résultats issus de 5.3 ou 5.4 avec des simulations browniennes (dites de Monte-Carlo). Une description de l'algorithme utilisé dans ce but (basé notamment sur des fonctions de re-localisation harmonique) est présenté dans l'annexe H.

La figure 5.2 montre que nos résultats sur les probabilités de splitting sont en parfait accord avec les simulations que nous avons effectuées, que ce soit pour des cibles de tailles identiques ou différentes, jusqu'à une taille $\varepsilon = 0.5R$.

5.2.2 Sphère

Nous allons maintenant étendre nos précédents résultats à une sphère de rayon R . Dans ce cas, la cible O est définie par un secteur de la sphère $\theta \in [0, \varepsilon_O]$ et $\phi \in [0, 2\pi]$, où θ et ϕ sont respectivement les angles zénithal et azimuthal classiques des coordonnées sphériques. Nous définissons aussi l'origine de cet angle azimuthal ϕ de telle sorte que le point source S est situé en $S \equiv (r, \theta, \phi = 0)$.

Comme dans le cas du disque, nous allons utiliser le résultat 3.24 pour exprimer la probabilité de splitting Π en terme de MFPT. En notant toujours $\mathbf{t}_\varepsilon(r, \theta)$ le MFPT pour atteindre une cible de rayon ε , située en $(R, 0)$, en partant de (r, θ, ψ) ; cette probabilité de splitting s'écrit :

$$\Pi(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{t}_{\varepsilon_T}(R, \theta_T) + \mathbf{t}_{\varepsilon_O}(r, \theta_S) - \mathbf{t}_{\varepsilon_T}(r, |\theta_S - \theta_T|)}{\mathbf{t}_{\varepsilon_T}(R, \theta_T) + \mathbf{t}_{\varepsilon_O}(R, \theta_T)}. \quad (5.8)$$

Contrairement au cas bidimensionnel traité précédemment, nous n'utilisons pas ici de « raffinements » concernant le point exact de départ dans les expressions de $\langle \mathcal{T}_{TO} \rangle$ et $\langle \mathcal{T}_{OT} \rangle$: dans ce cas, nous n'avons pas de critères simples permettant de choisir un point de la cible privilégié, d'autant plus qu'en trois dimensions, cette précision sur la position exacte du point de départ n'a que peu d'importance. Comme exprimé dans l'équation 5.8, nous n'utiliserons que les centres des cibles comme points de départ.

Comme pour le cas du disque, l'expression exacte des MFPT pour des cibles étendues dans une sphère peut être trouvée dans [Bénichou *et al.*, 2011b], mais elle nécessite également une inversion matricielle numérique. Nous utiliserons encore une fois une formule approchée, que nous rappelons ici, pour un point de départ situé en (R, θ) , et une cible en $(R, 0)$, d'extension ε :

$$\mathbf{t}_\varepsilon(R, \theta) = \frac{R^2}{D_1} \left(1 + \lambda R^2 \frac{1 - x^2}{6D_2} \right) \psi(\theta), \quad (5.9)$$

où :

$$\begin{aligned} \psi(\theta) &\approx \ln \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 - \cos \varepsilon} \right) \\ &+ \frac{\omega^2}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (1 - x^n) \frac{2n+1}{n(n+1)} \times (P_n(\cos \theta) - P_n(\cos \varepsilon)) \frac{(1 + \frac{n \cos \varepsilon}{n+1}) P_n(\cos \varepsilon) + \frac{P_{n-1}(\cos \varepsilon)}{n+1}}{n(n+1) + \frac{\omega^2}{2} (1 - x^n)(2n+1) I_\varepsilon(n, n)}, \end{aligned} \quad (5.10)$$

avec

$$I_\varepsilon(n, n) = \int_{-1}^{\cos \varepsilon} P_n(u) [P_n(u) - P_n(\cos \varepsilon)] du, \quad (5.11)$$

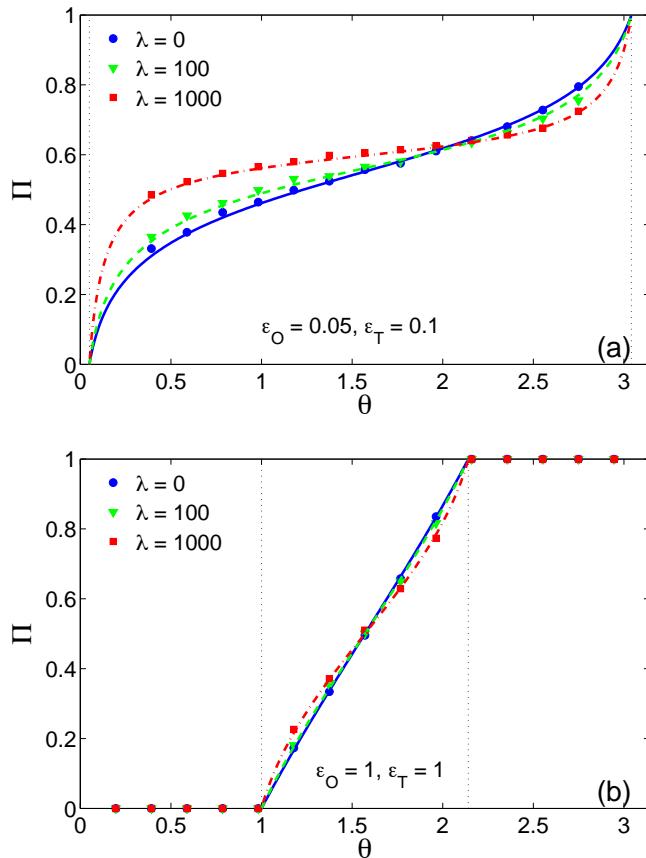


FIGURE 5.3 – Probabilité de splitting Π dans une sphère, d’atteindre la cible T de demi-extension angulaire ε_T , située en (R, π) ; avant la cible O de demi-extension angulaire ε_O , située en $(R, 0)$. Cette probabilité est exprimée en fonction de l’angle zénithal de départ θ , et avec les valeurs de paramètre suivantes : $D_1 = 1$, $R = 1$ et $a = 0.01$, trois valeurs différentes de λ . Haut : $\varepsilon_O = 0.05$, $\varepsilon_T = 0.1$. Bas : $\varepsilon_O = \varepsilon_T = 1$. Les lignes représentent le résultat théorique issu de 5.8 (dans laquelle l’expression exacte des MFPT a été utilisée), alors que les symboles représentent les résultats de simulation de Monte-Carlo.

et $P_n(z)$ les polynômes de Legendre. Pour ne pas compliquer inutilement cet exposé, nous nous sommes ici limité au cas $r = R$.

A nouveau, sur la figure 5.3, nous pouvons noter un excellent accord entre notre théorie et les simulations de Monte-Carlo, même pour des cibles de très grande taille ($\varepsilon = R = 1!$). Notre approximation, consistant à employer le résultat 3.24, exact pour des cibles ponctuelles mais avec des cibles étendues, est donc parfaitement justifiée.

5.3 Retour au cas ponctuel : territoire exploré et probabilité de réaction

Les pseudo-fonctions de Green H sont des outils très utiles dans le but de tenir compte de l'extension spatiale des cibles, elles nous donneront également accès à des quantités jusqu'à présent inaccessibles, même avec des cibles ponctuelles : la probabilité de splitting à trois cibles, les fluctuations du territoire exploré, et la probabilité de réaction.

5.3.1 Fluctuations du territoire exploré

Nous avons vu, au chapitre 2 comment nous pouvions avoir accès au territoire moyen exploré $\langle \mathcal{C} \rangle$ à partir des probabilités de splitting, grâce à l'équation 2.3 :

$$\langle \mathcal{C} \rangle = \frac{1}{S_{\partial D}} \int_{\partial D} \Pi(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S) d\mathbf{r}_T, \quad (5.12)$$

Nous allons désormais montrer comment obtenir le second moment de ce territoire exploré.

En partant de la première équation définissant le territoire exploré 2.1 au chapitre 3 :

$$\mathcal{C}(\mathbf{r}_S) = \frac{1}{S_{\partial D}} \int_{\partial D} I_O(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S) d\mathbf{r}_T, \quad (5.13)$$

nous pouvons déduire le second moment pour le territoire exploré, qui nécessite l'introduction d'une troisième cible (T_2) :

$$\langle \mathcal{C}^2 \rangle = \frac{2}{S_{\partial D}^2} \int_{\partial D^2} \Pi(\mathbf{r}_{T_1} | \mathbf{r}_{T_2}) \Pi^3(\mathbf{r}_{T_2} | \mathbf{r}_S) d\mathbf{r}_{T_1} d\mathbf{r}_{T_2}, \quad (5.14)$$

où nous avons défini $\Pi^3(\mathbf{r}_{T_2} | \mathbf{r}_S)$ la probabilité de splitting à trois cibles d'atteindre la cible T_2 avant les cibles T_1 et O , en partant de S . Notons que $\Pi(\mathbf{r}_{T_1} | \mathbf{r}_{T_2})$ est une probabilité de splitting « classique » ne considérant que deux cibles, O et T_1 .

Pour déterminer cette nouvelle probabilité de splitting (quantité mettant en jeu trois cibles), nous allons utiliser les relations 3.12 et 3.22, établies au chapitre 3, que l'on rappelle ici, écrites pour N cibles :

$$\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle = \frac{H_{TT} - H_{TS}}{W_{\text{stat}}(T)} \quad (5.15a)$$

$$\sum_{j \leq N} \Pi_{jS}^N \langle \mathcal{T}_{jS} \rangle = \langle \mathcal{T}_{\text{esc}} \rangle \quad (5.15b)$$

$$H_{iS} = \sum_{j \leq N} \Pi_{jS} H_{ji} - W_{\text{stat}}(i) \langle \mathcal{T}_{\text{esc}} \rangle \quad (5.15c)$$

Dans notre cas, $N = 3$ et i et j correspondent aux trois cibles : O , T_1 et T_2 . La probabilité de splitting $\Pi^3(\mathbf{r}_{T_2} \mid \mathbf{r}_S)$ est alors la probabilité d'atteindre la cible T_2 avant les autres cibles (c'est-à-dire O et T_1), en partant de S . En résolvant le système d'équations précédent, nous obtenons les expressions de ces probabilités en fonction des MFPT :

$$\begin{aligned} \Pi_{T_1 S}^3 &= \left[(\langle \mathcal{T}_{T_2 S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{O S} \rangle) (\langle \mathcal{T}_{T_1 T_2} \rangle - \langle \mathcal{T}_{T_1 O} \rangle) \right. \\ &\quad \left. + \langle \mathcal{T}_{T_2 O} \rangle (\langle \mathcal{T}_{T_2 O} \rangle + 2 \langle \mathcal{T}_{T_1 S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{T_1 O} \rangle - \langle \mathcal{T}_{T_1 T_2} \rangle - \langle \mathcal{T}_{T_2 S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{O S} \rangle) \right] \\ &\times \frac{1}{\langle \mathcal{T}_{T_2 O} \rangle^2 + \langle \mathcal{T}_{T_1 T_2} \rangle^2 + \langle \mathcal{T}_{T_1 O} \rangle^2 - 2 [\langle \mathcal{T}_{T_1 O} \rangle \langle \mathcal{T}_{T_1 T_2} \rangle + \langle \mathcal{T}_{T_2 O} \rangle \langle \mathcal{T}_{T_1 T_2} \rangle + \langle \mathcal{T}_{T_2 O} \rangle \langle \mathcal{T}_{T_1 O} \rangle]}. \end{aligned} \quad (5.16)$$

De cette expression pour la probabilité de splitting à trois cibles, nous pouvons déduire une expression totalement explicite de $\langle \mathcal{C}^2 \rangle$, et de là une expression explicite de la variance réduite du territoire exploré. Cette variance est présentée sur la figure 5.4, dans les cas de la *traversée* (point de départ S situé à l'opposé de la sortie O) et du *retour* (S situé dans le voisinage de O).

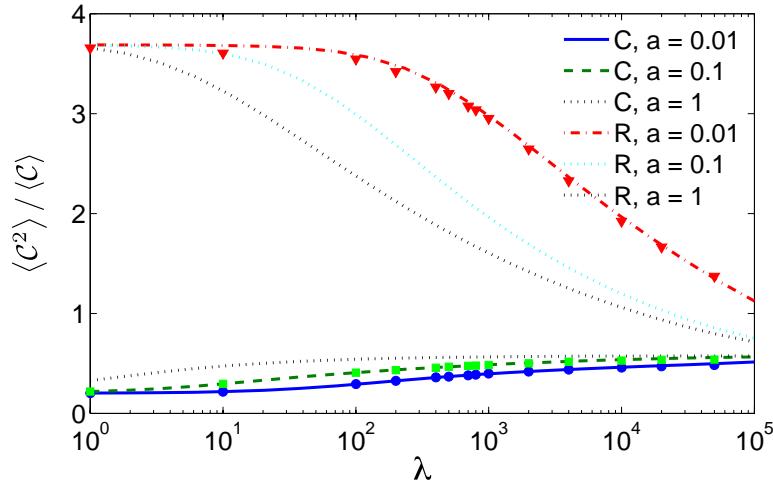


FIGURE 5.4 – La variance réduite du territoire exploré \mathcal{C} en fonction du taux de désorption λ , dans un disque de rayon $R = 1$, avec $D_1 = 1$; pour le cas de la *traversée* (C, point de départ en $(r = R, \theta = \pi)$) et du *retour* (R, point de départ en $(r = 0.99, \theta = 0)$). Les lignes représentent les résultats exacts issus de 5.14 et 5.16, alors que les symboles sont les résultats des simulations de Monte-Carlo.

Sur la figure 5.4, on remarque que les fluctuations du territoire exploré sont bien plus importantes dans le cas du *retour* que dans celui de la *traversée*, ce qui peut s'interpréter de la façon suivante : dans le cas du *retour*, une partie des trajectoires peut être absorbée à un endroit très proche de la sortie O , et ainsi trouver la cible dès leur première excursion surfacique (sur la surface $\partial\mathcal{D}$). Pour ces trajectoires, le territoire exploré est ainsi très faible, contrairement aux autres trajectoires : on a ainsi une grande variabilité dans le territoire exploré.

5.3.2 Probabilité de Réaction

En s'appuyant sur le territoire moyen exploré, déjà calculé exactement au chapitre 2, nous pouvons maintenant nous intéresser à son application dans le domaine de la catalyse hétérogène.

Pour cela, nous allons supposer que la surface du domaine $\partial\mathcal{D}$ est couverte de sites catalytiques actifs (sites ponctuels où la particule peut réagir), distribués selon une loi de Poisson de densité μ . Pour réagir, la particule vient s'absorber sur ces sites, qui peuvent alors être vus comme des pièges, selon la modélisation proposée par [Rosenstock, 1970].

Nous allons alors considérer que la particule, qui entre dans le domaine \mathcal{D} par un point spécifique, diffuse de manière intermittente selon un mouvement de type SMD, et peut réagir de manière irréversible sur les sites catalytiques. Notre analyse va porter sur l'étude de la probabilité \mathcal{P} que la particule réagisse avant de ressortir du domaine \mathcal{D} , en particulier sur l'établissement de bornes inférieure et supérieure de cette probabilité.

Nous allons partir d'une expression bien connue [Hughes, 1995] pour la probabilité de réaction en partant du point source S :

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}_S) = \langle 1 - e^{-\mu\mathcal{C}(S)} \rangle \quad (5.17)$$

En utilisant des inégalités de convexité, nous obtenons les bornes exactes suivantes :

$$\mu \langle \mathcal{C}(S) \rangle - \frac{1}{2}\mu^2 \langle \mathcal{C}^2(S) \rangle \leq \mathcal{P}(S) \leq 1 - e^{-\mu\langle \mathcal{C}(S) \rangle}, \quad (5.18)$$

dans lesquelles les quantités $\langle \mathcal{C}(S) \rangle$ et $\langle \mathcal{C}^2(S) \rangle$ sont déterminées par les équations précédentes 2.3 et 5.14.

Dans un second temps, nous pouvons aussi utiliser une approximation standard sur les cumulants [Zumofen et Blumen, 1981, Hughes, 1995], ce qui conduit au résultat suivant :

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}_S) \simeq 1 - \exp \left(-\mu \langle \mathcal{C}(S) \rangle + \frac{\mu^2}{2} \left[\langle \mathcal{C}^2(S) \rangle - \langle \mathcal{C}(S) \rangle^2 \right] \right), \quad (5.19)$$

Cette dernière expression permet d'obtenir une approximation quantitative de l'efficacité d'une réaction catalytique hétérogène idéalisée. Cette relation donne aussi accès à la densité catalytique μ nécessaire pour avoir une certaine probabilité de réaction \mathcal{P} .

La figure 5.5 compare cette dernière approximation à des simulations numériques, et montre que cette approximation sur les cumulants produit une très bonne estimation de la probabilité de réaction, au moins pour une densité μ faible. Les bornes inférieures et supérieures de \mathcal{P} sont aussi représentées.

Dans le cas de la *traversée*, on obtient une meilleure efficacité catalytique pour un taux de désorption λ petit, contrairement au cas du *retour*, où l'efficacité est favorisée à grand λ . Nous pouvons en déduire que l'efficacité d'une réaction catalytique peut être fortement influencée par la géométrie du domaine et l'affinité avec la surface catalytique.

5.4 Territoire exploré avec cibles étendues

5.4.1 Disque

Dans le chapitre 2, à partir des probabilités de splitting pour des cibles ponctuelles, nous avons pu calculer le territoire moyen exploré par la particule, avant de sortir du disque \mathcal{D} par la cible absorbante O , grâce à l'équation 2.3 :

$$\langle \mathcal{C} \rangle = \frac{1}{S_{\partial\mathcal{D}}} \int_{\partial\mathcal{D}} \Pi(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S) d\mathbf{r}_T, \quad (5.20)$$

Comme nous disposons maintenant des expressions 5.3 et 5.4, donnant la probabilité de splitting dans le cas de cibles étendues dans un disque de rayon R , nous pouvons dorénavant exprimer

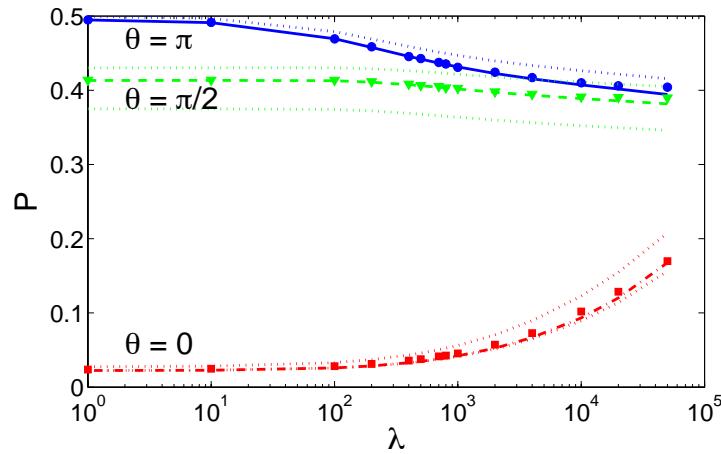


FIGURE 5.5 – La probabilité de réaction \mathcal{P} en tant que fonction du taux de désorption λ , dans un disque de rayon $R = 1$, avec $D_1 = 1$, $a = 0.1$ et $\mu = 1$. Les trois ensembles de courbes correspondent respectivement à trois positions de départ différentes. En haut, en bleu : $(r, \theta) = (R, \pi)$. Au milieu, en vert : $(r, \theta) = (R, \pi/2)$. En bas, en rouge : $(r, \theta) = (R - a, 0)$. Les simulations numériques de Monte-Carlo (symboles) sont comparées à l'approximation sur les cumulants 5.19 (ligne épaisse), alors que les lignes pointillées représentent les bornes inférieures et supérieures exactes 5.18 .

le territoire moyen exploré $\langle \mathcal{C} \rangle$ pour une cible O étendue. Il n'est en effet pas nécessaire ici de considérer que la cible T est étendue, car la surface $\partial\mathcal{D}$ est unidimensionnelle, $\langle \mathcal{C} \rangle$ est donc parfaitement défini même pour une cible $T \in \partial\mathcal{D}$ ponctuelle.

Nos résultats, présentés sur les figures 5.6 5.7, sont toujours en excellent accord avec les résultats issus des simulations numériques. Nous pouvons remarquer que le territoire moyen exploré (MCT) présente des comportements vis-à-vis du taux de désorption λ très variés, selon que l'on considère le cas de la *traversée* ou du *retour*.

Dans le cas de la *traversée*, la particule part du point opposé à la sortie O , et le MCT est alors une fonction de λ monotone décroissante.

Dans le cas opposé, celui de *retour*, la particule entre dans le disque \mathcal{D} par une zone voisine de la sortie O , à une distance a de celle-ci. Nous avons choisi cette distance comme celle de l'éjection, afin de ne pas introduire une nouvelle constante dans ce problème. Plus précisément, pour la figure 5.7, nous avons choisi de fixer le point de départ sur la surface \mathcal{D} , en $(R, \varepsilon + a)$, pour faciliter les calculs. Dans cette configuration, nous pouvons voir que le MCT est une fonction non-monotone de λ . Ce comportement peut s'expliquer de la manière suivante :

1. à faible λ , le MCT croît avec λ : l'éjection de la particule de $\partial\mathcal{D}$ empêche celle-ci de trouver immédiatement la sortie O par diffusion surfacique, et les excursions volumiques peuvent au contraire « l'éloigner » de cette cible
2. pour des valeurs de λ plus importantes, la particule ne reste que très peu de temps sur $\partial\mathcal{D}$, les excursions dans le volume $\mathring{\mathcal{D}}$ sont majoritaires, et la particule peut trouver la cible O directement depuis cette phase volumique. Mathématiquement, cette caractéristique est visible en considérant le résultat 2.3 donnant les probabilités de splitting : quand $\lambda \rightarrow \infty$, la probabilité de toucher une cible de taille nulle (T), avant celle de taille non nulle (O)

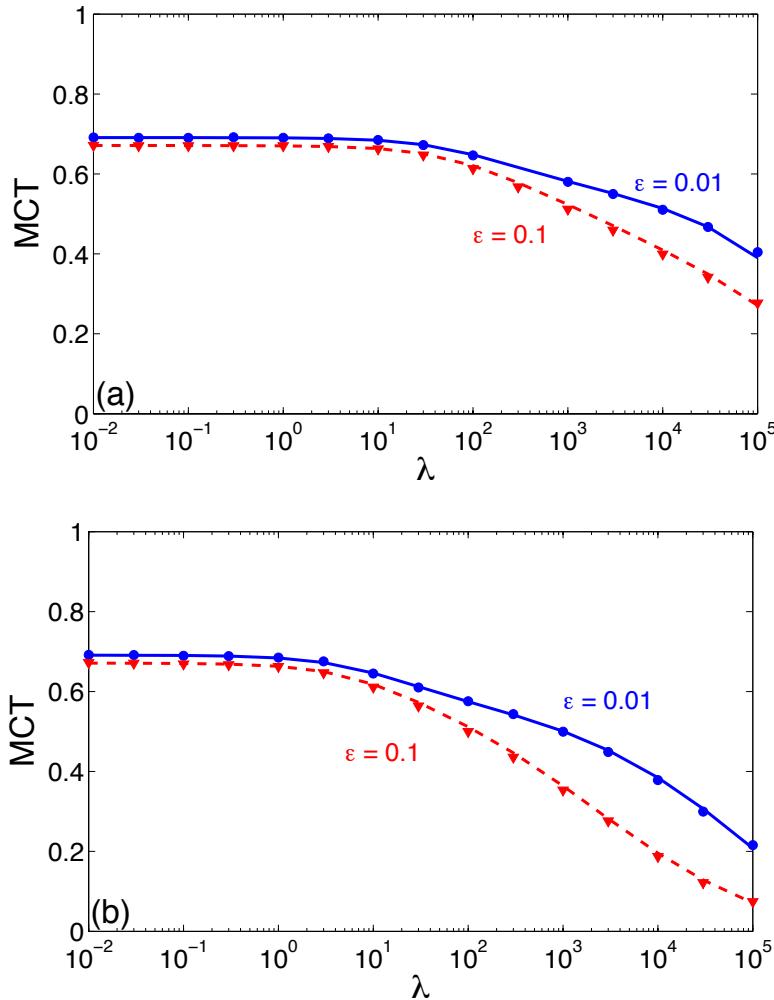


FIGURE 5.6 – Le territoire moyen exploré MCT normé $\langle \mathcal{C}(\mathbf{r}) \rangle$ dans un disque de rayon $R = 1$, comme fonction du taux de désorption λ , avec $D_1 = 1$ et deux choix pour ε ($\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.01$). Haut : $a = 0.01R$, bas : $a = 0.1R$. Nous représentons le cas de la *traversée*, avec le point de départ situé en (R, π) . Les lignes représentent les résultats exact issus de 2.3 et 5.3, alors que les symboles représentent les résultats des simulations numériques.

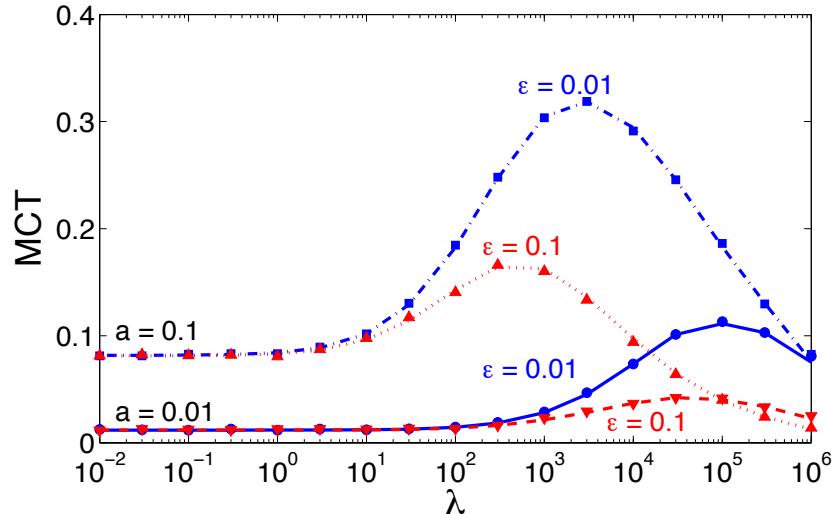


FIGURE 5.7 – Le territoire moyen exploré MCT normé $\langle \mathcal{C}(\mathbf{r}) \rangle$ dans un disque de rayon $R = 1$, comme fonction du taux de désorption λ , avec $D_1 = 1$ et deux choix pour a ($a = 0.1$ et $a = 0.01$) et ε ($\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.01$). Nous représentons le cas du *retour*, avec le point de départ situé en $(R, a + \varepsilon)$. Les lignes représentent les résultats exacts issus de 2.3 et 5.3, alors que les symboles représentent les résultats des simulations numériques.

tend vers 0, ce qui conduit à la limite suivante :

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \langle \mathcal{C} \rangle = 0 . \quad (5.21)$$

La combinaison de ces deux effets conduit à une propriété non triviale du MCT pour le cas du *retour* : cette quantité évolue de façon non-monotone avec λ . Le choix de ce paramètre d'éjection peut donc être déterminant.

Finalement, nous pouvons également montrer que comme dans le cas du chapitre 2 où la sortie O est ponctuelle, d'autres zones de \mathcal{D} peuvent présenter la même propriété vis-à-vis de λ . Nous avons représenté une telle situation sur la figure 5.8.

Cette figure 5.8 permet aussi de montrer que ce comportement non-monotone subsiste même si la cible T n'est plus ponctuelle. En effet, notre argument 1 pour la phase de croissance du MCT avec λ est toujours valide, mais il nous faut cependant adapter notre argument 2, pour la phase de décroissance. Pour cela, il nous suffit de remarquer qu'en ajustant la valeur de $\varepsilon_T > 0$, nous pouvons rendre $\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \Pi_{TS}$ aussi petit que nous le désirons : avec le bon choix d'un rayon ε_T non nul, nous pouvons donc obtenir la phase de décroissance du MCT avec λ .

Nous présentons, dans l'annexe F, une étude complémentaire de la non-monotonie du MCT, dans le but d'étendre nos résultats à d'autres géométries plus complexes.

5.4.2 Sphère

Dans le cas d'une sphère tridimensionnelle, il est cette fois absolument nécessaire d'étendre spatialement la cible T , pour que le territoire exploré ait un sens. Dans la suite de cette partie, nous considérons alors des cibles O et T de même extension spatiale, ε . Nous attirons l'attention

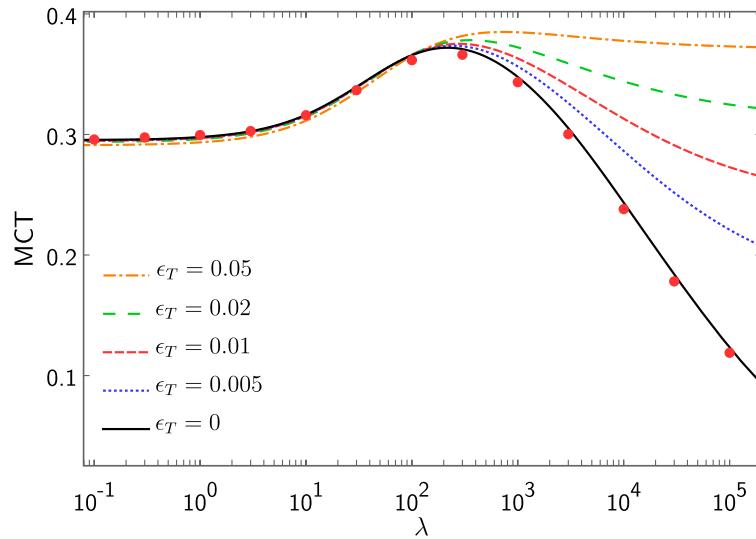


FIGURE 5.8 – Le territoire moyen exploré MCT normé $\langle \mathcal{C}(\mathbf{r}) \rangle$ dans un disque de rayon $R = 1$, comme fonction du taux de désorption λ , avec $D_1 = 1$ et $a = \varepsilon = 0.05$. Nous représentons un cas intermédiaire, situé entre celui du *retour* et celui de la *traversée*, avec le point de départ situé en $(R, 0.6)$. Les lignes représentent les résultats exacts issus de 2.3 et 5.3, alors que les symboles représentent les résultats des simulations numériques (seulement pour $\varepsilon_T = 0$).

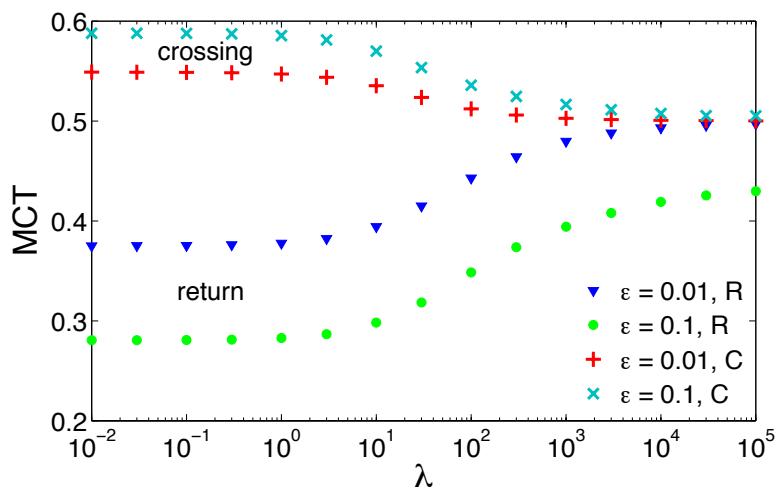


FIGURE 5.9 – Le territoire moyen exploré MCT normé $\langle \mathcal{C}(\mathbf{r}) \rangle$ dans une sphère de rayon $R = 1$, comme fonction du taux de désorption λ , avec $D_1 = 1$, a et deux choix pour $\varepsilon = \varepsilon_T = \varepsilon_O$ ($\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.01$). Les deux courbes du haut représentent le cas de la *traversée* (point de départ en (R, π)), alors que les deux courbes du bas le cas du *retour* (point de départ en $(R - a, 0)$). Dans tous les cas, le MCT pour $\varepsilon = 0.01$ est logiquement plus grand que pour $\varepsilon = 0.1$. Les lignes représentent les résultats exacts issus de 5.22, avec 5.8, et l’expression exacte des MFPT issus de [Bénichou *et al.*, 2011b].

sur le fait que comme mentionné précédemment, ce cas correspond aussi à la situation physique d'une particule d'extension spatiale ε , et des cibles O et T ponctuelles.

Nous allons toujours considérer les deux cas extrêmes de la *traversée* et du *retour*. Seulement, pour cette fois-ci profiter de l'invariance de ces situations par rapport à la rotation selon l'angle azimutal ϕ , la position de départ pour le cas du *retour* sera prise en $(R - a, 0, 0)$. On peut alors écrire, toujours en nous référant à la relation 2.3, dans ces deux cas précis :

$$\langle \mathcal{C} \rangle = 2\pi R^2 \int_{\varepsilon}^{\pi} \Pi(\mathbf{r}_T \mid \mathbf{r}) \sin \theta_T d\theta_T. \quad (5.22)$$

Pour exprimer la probabilité de splitting Π , nous nous réfèrons à l'équation 5.8.

Nous avons représenté sur la figure 5.9 le MCT dans les deux cas extrêmes en fonction du taux de désorption λ . Cette figure n'est guère différente des figures 5.6 et 5.7, analogues dans le cas d'un disque bidimensionnel. Le MCT montre en effet presque les mêmes comportements vis-à-vis du taux de désorption λ , suivant la position du point de départ, et peuvent s'expliquer grâce aux mêmes arguments. Cependant, nous n'avons plus ici $\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \langle \mathcal{C} \rangle = 0$, car les cibles O et T ont la même extension spatiale : le MCT dans le cas du *retour* est alors strictement croissant.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les pseudo-fonctions de Green définies au chapitre 3 permettaient de calculer, en plus du MFPT vers une cible volumique (chapitre 4), d'autres quantités de premier passage. Ces fonctions permettent en effet d'exprimer les probabilités de splitting en fonction des temps moyens de premier passage : le calcul d'une quantité faisant intervenir plusieurs cibles (probabilité de splitting) se réduit ainsi au calcul de « simples » temps moyens de premier passage, qui ne font plus intervenir qu'une unique cible.

Nous avons appliqué cette théorie à des cibles ponctuelles dans le cadre de notre modèle minimal, afin de calculer la probabilité de splitting à trois cibles. Cette probabilité, qui peut être intéressante pour elle-même, nous a surtout permis d'exprimer les fluctuations du territoire moyen exploré par la particule (le territoire lui-même a déjà été calculé au chapitre 2). Si nous nous plaçons dans un cadre proche de celui dit du problème de piégeage de *Rosenstock* (développé dans [Rosenstock, 1970]), ces fluctuations permettent également d'obtenir à la fois un encadrement, et une formule approchée de la probabilité de réaction avant de sortir du domaine. Sur la surface $\partial\mathcal{D}$ de modèle minimal sont alors disposés des sites réactifs absorbants : c'est une situation qui modélise parfaitement des réactions idéales de catalyse hétérogène. Nous avons alors étudié les rôles primordiaux que jouent le paramètre d'affinité de la particule avec la surface, λ , et la position d'entrée de la particule dans le disque \mathcal{D} , afin d'optimiser l'efficacité d'une telle catalyse.

Nous avons également étudié le cas de cibles étendues spatialement : elles ne sont alors plus ponctuelles, ce qui permet de traiter aussi le cas d'un domaine \mathcal{D} tridimensionnel. Dans ce cadre de notre modèle minimal dans un disque et une sphère, nous avons alors calculé la probabilité de splitting pour deux cibles étendues, puis le territoire moyen exploré, ainsi que sa monotonie vis-à-vis du paramètre de désorption λ .

Enfin, l'annexe F, présente des pistes pour étendre ces résultats à des géométries autres que celle du disque ou de la sphère.

Diffusion dans un milieu poreux ordonné

Sommaire

6.1	Introduction	77
6.2	Modèle de marche aléatoire en temps continu	82
6.2.1	Réseau de cavités	84
6.2.2	Diffusion à l'intérieur d'une cavité	87
6.2.3	Résultat	88
6.3	Modèle de marche aléatoire persistante	89
6.3.1	Marche aléatoire persistante	90
6.3.2	Diffusion à l'intérieur d'une cavité	91
6.4	Résultats et Simulations	95
6.4.1	Simulations	95
6.4.2	Mouvement brownien avec bords réfléchissants	100
6.4.3	Modèle de marche aléatoire persistante bidimensionnelle	108
6.5	Conclusion	119

6.1 Introduction

Nous aborderons dans ce dernier chapitre un problème assez différent de ceux vus précédemment : la diffusion d'une particule dans un milieu poreux. Les propriétés de diffusion dans un tel milieu sont le sujet de nombreuses études, dans des domaines variés.

Un milieu poreux est un matériau microstructuré de telle sorte qu'il est perméable à un fluide (gaz ou liquide). Selon la taille et l'agencement des microstructures internes à ce milieu (ou cavités), sa perméabilité peut varier grandement.

Le milieu poreux considéré peut être un système complètement artificiel [Hohlbein *et al.*, 2007, Nykypanchuk *et al.*, 2002], un réseau cristallographique [Cherdhirankorn *et al.*, 2010, Raccis *et al.*, 2011] ou bien un réseau poreux aléatoire simulé [Chou *et al.*, 1999, Bauer *et al.*, 2013]. La diffusion dans de tels milieux peut être un moyen de différencier et/ou trier des objets biologiques [Chou *et al.*, 1999, Crick, 1970], ou bien de contrôler un flux de gaz [Mu *et al.*, 2007].

En lien avec notre analyse de mouvements intermittents, nous pouvons aussi remarquer que ces milieux sont de très bon candidats pour être le support d'une réaction de catalyse hétérogène [Cahela et Tatarchuk, 2001, Gheorghiu et Coppens, 2004]. En effet, le trajet du fluide à travers ce milieu complexe (illustré dans la figure 6.2) peut se révéler très « tortueux » dans le cas d'une faible perméabilité, et ainsi permettre une importante surface de contact entre le fluide et la surface catalytique, et donc une plus grande probabilité de réaction de la particule sur les sites

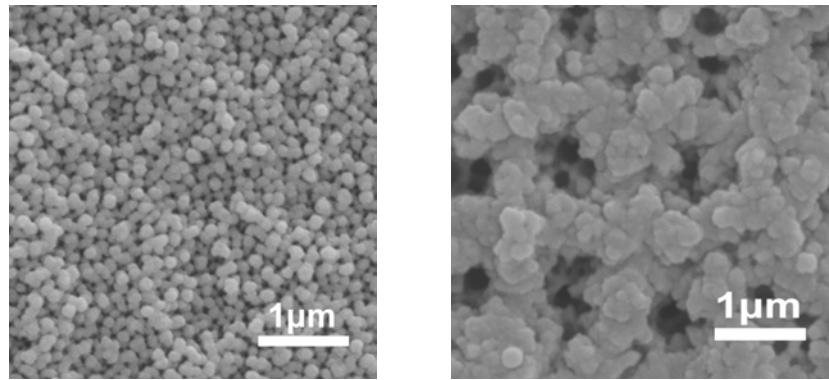


FIGURE 6.1 – Exemple d'un milieu poreux réel, issu de [Jia, 2011]. La matériau principal de ce milieu est du silicone, recouvert d'une fine couche de métal afin d'en rendre les propriétés optiques remarquables (ce matériau possède en effet un indice de réfraction non linéaire).

actifs (répartis sur cette même surface). Les articles [J.-M. Pellenq *et al.*, 2001, Pellenq *et al.*, 2000] montrent qu'une adsorption sur la surface d'un tel milieu est possible, et [Johnson *et al.*, 1996] étudient précisément le transport dans ce milieu poreux, en fonction de l'adsorption qui est possible sur la surface. Nous nous trouvons alors tout à fait dans le cadre d'un mouvement intermittent de type SMD (pour *Surface-Mediated Diffusion*), comme décrit en introduction 1.3, et étudié dans les chapitres précédents.

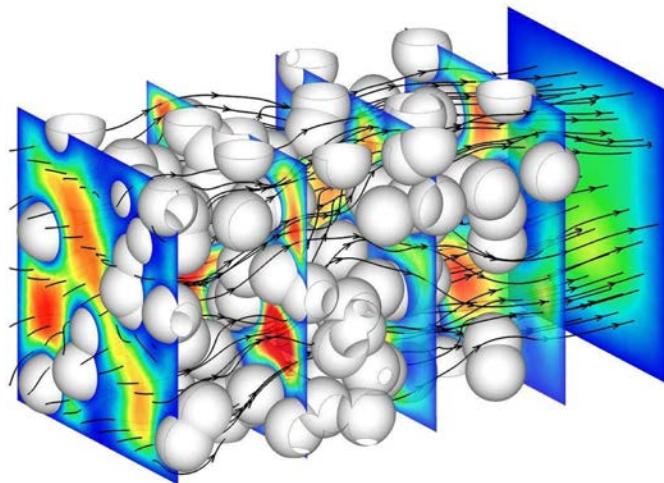


FIGURE 6.2 – Schéma d'un écoulement de fluide à travers un milieu poreux, issu de [Morais *et al.*, 2009].

De nombreux travaux reposent sur une approche considérant un milieu poreux comme un milieu où tout l'espace n'est pas disponible, et seul des pores permettent de passer d'une cavité de ce matériau à une autre. La quantité pertinente alors introduite est la porosité ϕ , qui est le rapport du volume effectivement accessible à la particule diffusante sur le volume réellement occupé par le réseau entier dans l'espace considéré.

La quantité à la fois la plus simple et la plus à même de caractériser la diffusion dans ces milieux complexes est le coefficient de diffusion effectif dans le poreux D_{eff} , défini par l'équation suivante :

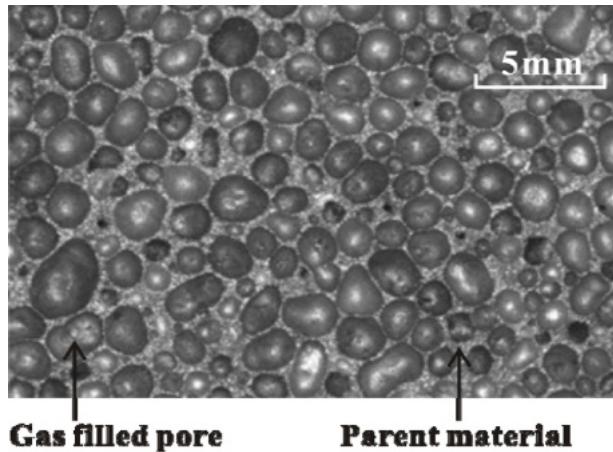


FIGURE 6.3 – Exemple d'un milieu poreux réel, issu de [Yang *et al.*, 2013]. Le milieu inaccessible (*Parent material*) est constitué d'une mousse d'aluminium, et les cavités accessibles (*pore*) sont remplies de gaz, selon une porosité $\phi = 0.76$.

$$D_{\text{eff}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{2dt}, \quad (6.1)$$

où $r(t)$ représente la distance parcourue par la particule après une durée t par rapport à son point de départ, et d la dimension de l'espace.

Cette définition du coefficient de diffusion dans le milieu poreux par l'équation 6.1 nécessite d'observer le comportement diffusif à grand temps : en effet, si on se contente de tronquer les trajectoires à des temps tels que la particule n'a que peu de chance de parcourir plusieurs cavités, le coefficient de diffusion observé ne tiendra pas compte de l'aspect poreux du milieu et sera plus proche de celui propre à la particule D_{part} .

Pour un réseau aléatoire de cavités bidimensionnel, un résultat simple dérivé de la formule de Maxwell du coefficient de diffusion d'un gaz dilué est donné dans [Mezedur *et al.*, 2002] :

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_{\text{part}}} = 1 - (1 - \phi)^2 \quad (6.2)$$

D'autres études [Bauer *et al.*, 2013, Pineda *et al.*, 2011] se concentrent sur le cas de canaux 2D étroits (quasi unidimensionnels), et parviennent à donner des résultats cohérents dans le cas d'une grande porosité, résultats qui s'expriment presque uniquement à l'aide de la fonction donnant le profil du canal. L'article [Bauer *et al.*, 2013] compare d'ailleurs ces résultats à ceux issus de simulations de dynamique moléculaire, permettant d'avoir des canaux de géométries diverses, présentant même un profil aléatoire mais périodique. Comme dans une partie de l'étude que nous allons présenter, les parois des canaux sont alors absorbantes.

Dans le cas que nous étudierons spécifiquement, la diffusion s'effectue dans un milieu parfaitement ordonné, constitué d'un réseau périodique de cavités. Des pores permettront à la particule de passer d'une cavité à une autre, et ainsi de se déplacer sur le réseau. En outre, notre milieu poreux ne sera constitué que d'un unique modèle de cavité (un disque ou une sphère). Nous nous poserons alors la question de savoir si les propriétés du mouvement de la particule dans une seule de ces cavités (notamment les quantités de premier passage), alliées à la connaissance du réseau supportant ces cavités, peut nous permettre de caractériser la diffusion dans tout le milieu. Il

s'agit donc ici d'extraire, à partir de quantités de premier passage dans l'unité de base du réseau (généralement microscopique), une propriété sur le déplacement de la particule dans l'ensemble de ce réseau (généralement macroscopique).

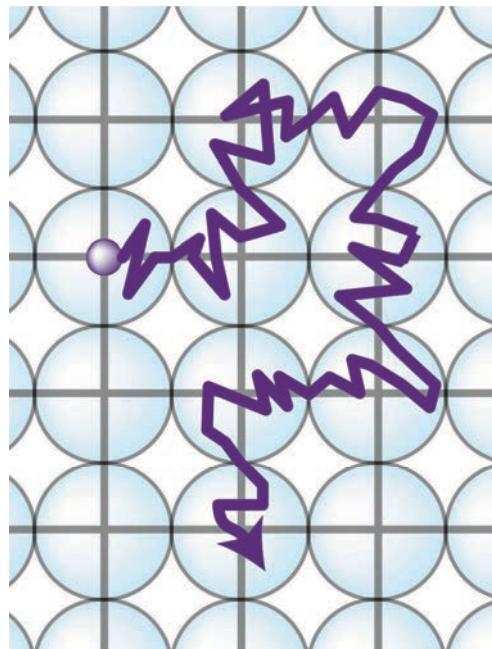


FIGURE 6.4 – Exemple de diffusion dans un réseau ordonné bidimensionnel dont les cavités sont des disques avec des parois réfléchissantes.

Le résultat 6.2, élégant car ne dépendant que du paramètre général ϕ , ne peut convenir dans le cas des milieux parfaitement ordonnés que nous voulons étudier : avec ce seul paramètre, on ne peut effectivement pas tenir compte des particularités géométriques du réseau et des cavités, qui, plus que la porosité ϕ , peuvent être le facteur limitant la diffusion. En particulier, un réseau constitué de cavités à peine jointives rendra le déplacement de la particule d'une cavité à une autre difficile, même si la porosité d'un tel milieu est élevée : la particule aura alors tendance à rester longuement dans une seule cavité, et la perméabilité d'un tel milieu sera très faible.

C'est pourquoi nous allons introduire une définition des pores tenant compte de cet aspect : ces pores désigneront les zones « limitantes » dans le déplacement de la particule à travers ce milieu poreux. Dans notre modèle, ces pores seront constitués des zones jointives entre les différentes cavités, que nous considérerons en général de petite extension spatiale. Nous noterons ε la taille typique de ces pores, et nous nous placerons dans le cas où ε est petit devant la taille typique de la cavité (son rayon R).

Dans la suite de ce chapitre, nous considérerons deux modèles permettant de traiter le cas d'un réseau parfaitement ordonné de cavités, où les pores seront les zones de chevauchement entre ces cavités.

Dans un premier temps, nous étudierons comment, à partir des quantités de premier passage dans une seule cavité, nous pourrons en déduire le coefficient de diffusion global de la particule dans le milieu. Cette particule sera soumise à un mouvement brownien « simple » (sans intermittence), avec les parois des cavités réfléchissantes. Dans un second temps, nous verrons comment nous pourrons étendre cette étude à des mouvements intermittents de type SMD. La surface délimitant chaque cavité peut alors être vue comme un obstacle au mouvement de la particule (la forçant à



FIGURE 6.5 – Réseau tridimensionnel de sphères se chevauchant légèrement, en vue normale (droite) et transparente (gauche). Les disques séparant les sphères sont appelés pores et permettent de passer d'une sphère à une autre.

rester dans une cavité), mais également comme une aide. En effet, cette diffusion le long d'une surface de dimension inférieure à celle du milieu rappelle par exemple fortement celle entrevue lors de la présentation de mouvement intermittent en introduction 1.2.3, mettant en jeu le déplacement des molécules à l'intérieur d'une cellule via le cytosquelette (illustré par la figure 1.13).

On peut alors se demander si un mouvement intermittent de type SMD peut mener à un coefficient de diffusion global (à l'échelle du milieu) plus important que dans le cas sans intermittence. Ou, formulé différemment, est-ce que la particule peut se déplacer plus efficacement dans un tel milieu complexe en utilisant des phases de déplacement absorbé sur la surface du matériau ? Nous chercherons à observer un tel comportement pour des milieux de faible permittivité : c'est en effet pour ceux-ci que nous espérons que les phases de diffusions absorbées « aideront » la particule à franchir les pores permettant de passer d'une cavité à une autre.

6.2 Modèle de marche aléatoire en temps continu

Dans le cas d'un réseau régulier de cavités identiques, la trajectoire de diffusion d'une particule peut être assimilée à une marche aléatoire en temps continu (abrégée par l'acronyme CTRW, pour *Continuous Time Random Walk*) : chaque cavité est alors considérée comme un point d'un réseau discret sur lequel la particule doit attendre un temps aléatoire avant de poursuivre sa marche.

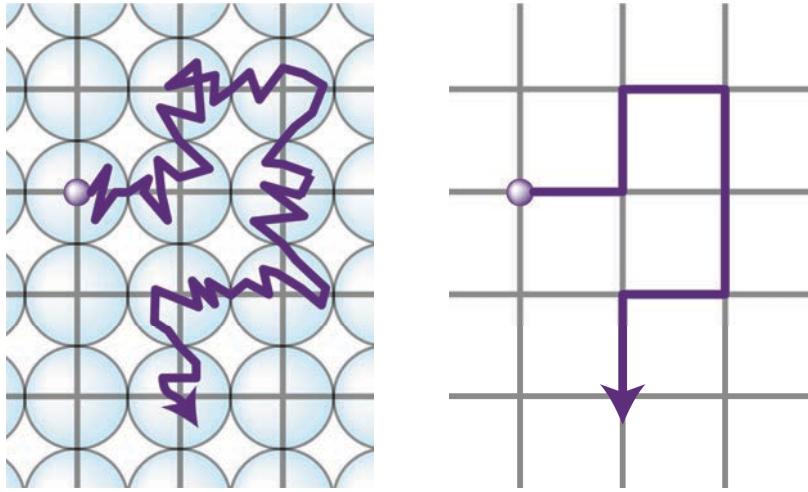


FIGURE 6.6 – Trajectoire de diffusion dans un milieu poreux ordonné modélisé par une marche aléatoire sur réseau discret.

Dans cette approche, le temps d'attente est en fait le temps nécessaire à la particule pour trouver l'une des issues de la cavité (et ainsi passer dans une cavité voisine, c'est à dire poursuivre sa marche sur un autre point du réseau discret). Le temps d'attente moyen, noté $\langle T_{\text{esc}} \rangle$, est alors le temps moyen que met la particule pour « s'échapper » d'une cavité.

Le cas le plus simple, et longuement étudié par Berezhkovskii *et al.*, est de supposer un milieu de perméabilité faible. La passage d'une cavité à une autre sera donc l'étape limitante du processus de diffusion, et le temps moyen d'attente $\langle T_{\text{esc}} \rangle$ important. Nous pourrons alors considérer que la position initiale de la particule quand elle entre dans une nouvelle cavité n'a que peu d'importance : la probabilité de présence de la particule sera presque homogène au sein de la cavité. Nous pourrons donc évaluer $\langle T_{\text{esc}} \rangle$ en prenant sa moyenne sur la position initiale $\langle \overline{T_{\text{esc}}} \rangle$, considérée comme uniformément répartie dans la cavité. On obtient alors une expression simple du coefficient de diffusion [Berezhkovskii *et al.*, 2003a, Berezhkovskii *et al.*, 2003b] pour ce modèle CTRW :

$$D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}} \simeq \frac{l^2}{2d \langle \overline{T_{\text{esc}}} \rangle}, \quad (6.3)$$

avec l la longueur de la maille du réseau, et d la dimension du réseau de cavité. Le coefficient de diffusion propre de la particule, qui semble ne pas apparaître dans cette formule, est en fait intégré dans $\langle \overline{T_{\text{esc}}} \rangle$: plus ce coefficient est faible, plus le temps pour échapper de la cavité est important.

Cette formule 6.3 est appliquée dans le cas d'un réseau cubique de cavités cubiques [Dudko *et al.*, 2005] ainsi que dans le cas d'un réseau linéaire de cavités circulaires [Pineda *et al.*, 2011]. Dans cette dernière étude, au lieu de considérer simplement $\langle \overline{T_{\text{esc}}} \rangle$, les auteurs doublent cette valeur en donnant la raison suivante : lorsqu'une particule arrive à « s'échapper » d'une cavité,

elle se retrouve en fait exactement au niveau du pore séparant deux cavités voisines. De ce point, la particule n'a qu'une chance sur deux d'effectivement traverser le pore pour rejoindre la nouvelle cavité, plutôt que de retourner dans la cavité initiale.

Néanmoins, nous considérons cette solution peu satisfaisante : de notre point de vue, l'ajout de ce facteur 2 n'a pas lieu d'être. Une explication qui nous semble plus pertinente repose sur une mauvaise estimation du temps moyen d'attente : en ne considérant que la moyenne sur la position d'entrée de la particule dans une nouvelle cavité du temps moyen d'attente (soit le temps moyen global d'attente), *Berezhkovskii et al.* négligent les corrélations entre les pas discrets successifs sur le réseau.

Ainsi, notre approche sera toujours fondée sur une marche aléatoire en temps continu, mais nous n'approximons pas $\langle \mathcal{T}_{\text{esc}} \rangle$ par $\langle \overline{\mathcal{T}_{\text{esc}}} \rangle$: nous pensons effectivement que la position initiale de la particule lorsqu'elle entre dans une nouvelle cavité est importante, d'autant plus qu'elle conditionne la sortie que va emprunter la particule. Par exemple, dans le cas d'un réseau bidimensionnel carré de disque (figure 6.7), le pore situé à l'opposé du pore par lequel est entrée la particule est bien plus difficile à atteindre par la particule que les autres pores, et sortir par ce pore « consomme » plus de temps, la distance alors parcourue est également plus importante.

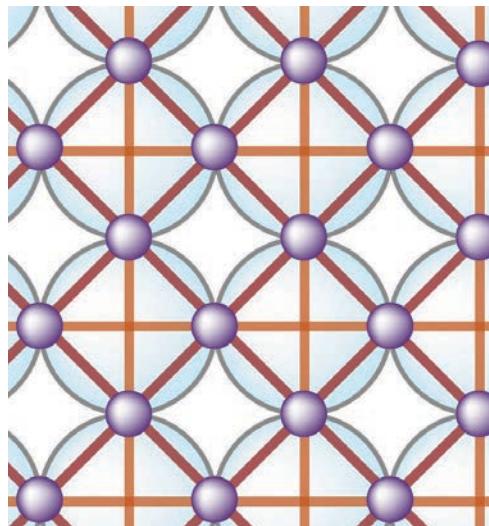


FIGURE 6.7 – Réseau bidimensionnel de disques, avec en violet, sous forme de petites boules, les pores, zones permettant de passer d'un disque à un autre. Nous pourrions ici considérer le réseau réciproque, celui associé aux pores eux-mêmes (ce réseau est ici un réseau carré, de couleur rouge), plutôt que celui associé aux centres des cavités.

6.2.1 Réseau de cavités

La démarche que nous allons désormais décrire n'est valable que pour un réseau de dimension d de type hypercubique, et composé de cavités quelconques mais identiques. Pour simplifier la présentation, nous raisonnons sur des réseaux bidimensionnels carrés de disques, ainsi que sur des réseaux tridimensionnels cubiques de sphères. Ce seront ces mêmes réseaux qui seront simulés numériquement, à des fins d'évaluation de notre théorie.

Nous appellerons pores les zones délimitant les cavités qui s'entre-chevauchent : dans le cas d'un réseau de disques, c'est en fait un segment partageant exactement la zone de chevauchement entre deux disques. Vu du centre des disques, les pores ont une demi-ouverture angulaire ε , ce qui nous donne la taille du pas du réseau : pour des disques de rayon R , les centres de deux disques voisins sont séparés d'une longueur $l = 2R \cos \varepsilon$.

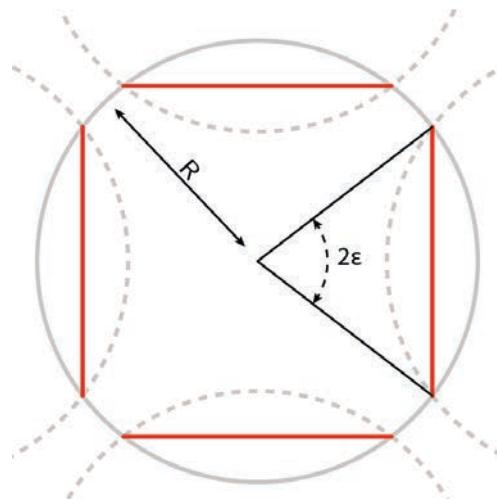


FIGURE 6.8 – Un disque du réseau, de rayon R , avec des pores (segments en rouge) de demi-ouverture angulaire ε .

Dans le cas d'un réseau tridimensionnel de sphères, le pores sont cette fois-ci des disques (comme présenté sur la figure 6.5) de rayon ε .

Afin de calculer les quantités qui nous intéressent, il nous faut tout d'abord nous ramener à l'étape critique du passage d'une cavité à une autre (soit d'un point du réseau discret à un autre). Lorsque la particule arrive exactement sur un pore séparant deux cavités (nous les nommerons cavités A et B), elle peut aller de manière équiprobable dans chacune des cavités. Une fois la nouvelle cavité A ou B « choisie », le chemin pour s'échapper de cette cavité est similaire, et passe soit par le pore initial séparant A et B, soit par un pore donnant sur une nouvelle cavité.

Cette symétrie entre les deux cavités voisines A et B va nous permettre d'utiliser une simplification : comme montré sur la figure 6.9, on peut, grâce à un « repliement » des trajectoires (méthode des images), se ramener à considérer une unique cavité, dans laquelle le pore, qui séparait initialement A et B, devient réfléchissant.

En considérant la figure 6.9, nous pouvons analyser la trajectoire 2 : celle-ci commence par explorer la cavité A, avant de repasser par le pore pour entrer dans la cavité B, puis sortir de l'ensemble A-B par un pore de la cavité B autre que celui initial. On peut replier cette trajectoire (selon l'axe formé par le pore séparant A et B) pour qu'elle se déroule alors uniquement dans la cavité B : d'après les propriétés du mouvement brownien, cette nouvelle trajectoire 2' et l'ancienne 2 sont également probables.

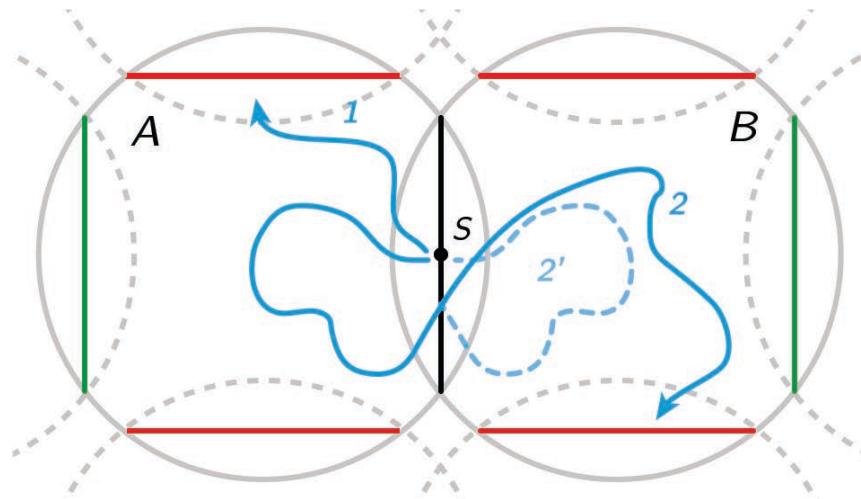


FIGURE 6.9 – Deux disques voisins d'un réseau carré 2D. La particule se trouvant initialement en S , au milieu du pore entre les deux disques A et B ; deux types de trajectoires sont possibles : celles donnant directement sur d'autres cavités (comme la trajectoire notée 1), ou celles repassant par le pore séparant A et B en premier , avant d'atteindre une nouvelle cavité (comme la trajectoire 2). On peut alors symétriser le début de la trajectoire 2 pour qu'elle se déroule uniquement dans la cavité B, donnant ainsi la trajectoire 2'.

Nous pouvons donc nous ramener à une unique cavité (nommée cavité D), dans laquelle le pore par lequel la particule est entrée se trouve être réflexif. La particule ne peut alors plus que s'échapper par les trois autres pores restants. Une fois la particule arrivée à l'un de ces pores, elle a en réalité une chance sur deux d'être arrivée en réalité au pore correspondant de la cavité A, et une chance sur deux au pore correspondant dans la cavité B, par symétrie. Cependant (et heureusement) ce choix importe peu, car les deux possibilités contribuent de façon égale dans le déplacement quadratique moyen.

Dans la suite, nous considérerons uniquement la cavité D, et nous effectuerons les calculs dans cette configuration. Afin de nous ramener à une géométrie déjà connue (et vue dans les chapitres précédents), nous allons considérer des disques non tronqués au niveau des pores, comme montrés sur la figure 6.10.

À chaque pore, nous associerons une cible sur le disque. Nous nommerons 1 la cible réfléchissante, car associée au pore réfléchissant sur lequel se trouve le point source S , 2 la cible absorbante située à l'opposé de 1, et 3 les deux cibles absorbantes, transversales par rapport à l'axe formé par les cibles 1 et 2. Dans le cas plus général d'une sphère à d dimension, les cibles 3 seront au nombre de $2(d - 1)$.

Nous allons maintenant chercher à établir une formule pour le coefficient de diffusion, semblable à celle de l'équation 6.3, basée sur une approche de marche aléatoire en temps continu. Pour ce faire, nous allons lier le déplacement quadratique au temps passé dans la cavité : en partant du point source S centre du pore 1, nous notons Π_{2S} (respectivement Π_{3S}) la probabilité d'atteindre en premier (c'est à dire de sortir par) la cible 2 (resp. une des cibles 3). Avec une probabilité Π_{2S} , la particule parcourt, au niveau du réseau, une distance quadratique l^2 ; et avec une probabilité Π_{3S} , elle parcourt une distance quadratique $\frac{l^2}{2}$. Nous allons maintenant utiliser une approche de type champs moyen pour obtenir une expression simple du coefficient de diffusion : la distance quadratique moyenne parcourue par la particule pour quitter une cavité est alors $l^2 \times \Pi_{2S} + \frac{l^2}{2} \times \Pi_{3S}$, tout ça pendant un temps $\langle T_{\text{esc}}(S) \rangle$, temps moyen de sortie en partant du point source S . Le

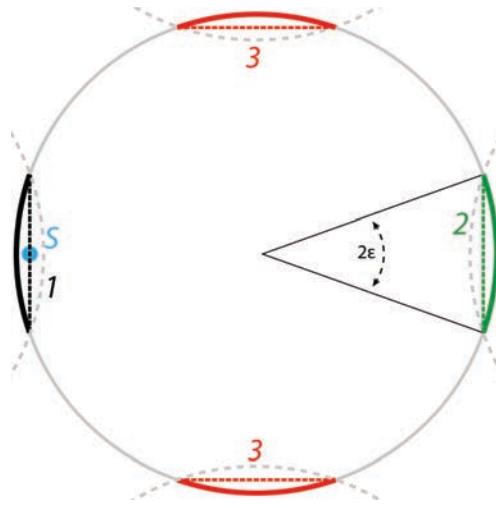


FIGURE 6.10 – Disque avec l'emplacement du point source, des pores du réseau (en pointillés), et les cibles (en traits pleins) .

coefficient de diffusion s'écrit alors :

$$D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}} = l^2 \frac{\Pi_{2S} + \frac{1}{2}\Pi_{3S}}{2d \langle \mathcal{T}_{\text{esc}}(S) \rangle} \quad (6.4)$$

En écrivant $\Pi_{3S} = 1 - \Pi_{2S}$:

$$D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}} = l^2 \frac{1 + \Pi_{2S}}{4d \langle \mathcal{T}_{\text{esc}}(S) \rangle} \quad (6.5)$$

Ce résultat ne vaut que si on est bien dans le cas d'une marche aléatoire en temps continu, il faut donc que la particule ait le temps de parcourir de nombreux points du réseau :

$$D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}} \underset{t \gg \mathcal{T}_{\text{esc}}(S)}{=} l^2 \frac{1 + \Pi_{2S}}{4d \langle \mathcal{T}_{\text{esc}}(S) \rangle} \quad (6.6)$$

Il est important de noter que dans cette formule, toutes les quantités ($\langle \mathcal{T}_{\text{esc}}(S) \rangle$ et Π_{2S}) sont à calculer dans un disque à quatre cibles (pour le cas d'un réseau bidimensionnel de disques) : celle correspondant au pore 1 doit être une cible réfléchissante (ce qui est d'ailleurs nécessaire pour que $\langle \mathcal{T}_{\text{esc}}(S) \rangle$ soit non nul), et celles correspondantes aux cibles 2 et 3 doivent être absorbantes.

Outre le fait de considérer des quantités moyennées (comme $\langle \mathcal{T}_{\text{esc}}(S) \rangle$), l'approche champ moyen réside également dans le fait de considérer que la particule entre dans une nouvelle cavité toujours en S , centre du pore 1.

Contrairement à la formule 6.3, le modèle que nous proposons ici tient compte explicitement du point d'entrée S de la particule dans une nouvelle cavité :

- ce modèle considère en effet $\langle \mathcal{T}_{\text{esc}}(S) \rangle$ plutôt que $\langle \overline{\mathcal{T}_{\text{esc}}} \rangle$
- le facteur $\frac{1+\Pi_{2S}}{2}$ souligne le fait que les pores 2 et 3 ne sont pas équivalents, pour un point source S situé proche du pore 1.

Grâce à l'approche champs moyen utilisée, ces deux corrections sont découplées, et pourront être traitées indépendamment l'une de l'autre. Dans la limite de taille de pore nulle ($\varepsilon \rightarrow 0$), le coefficient obtenu sera exact.

En assimilant les pores du réseau à des cibles réparties sur le cercle délimitant le disque, nous approximons certains termes. En ce qui concerne le calcul des probabilités Π_{2S} et Π_{3S} , nous

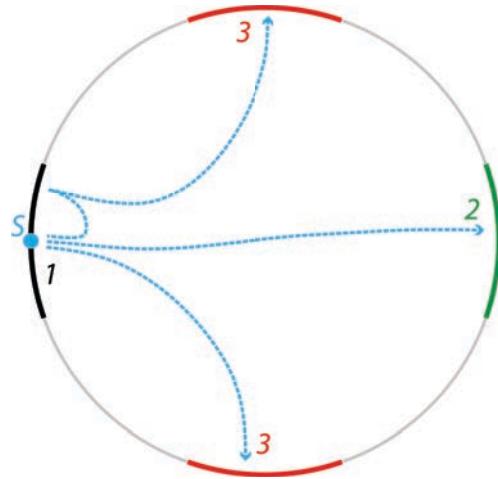


FIGURE 6.11 – Disque avec 4 cibles de demi-ouverture angulaire ε : la cible 1 (en noir) est réfléchissante, les autres absorbantes. En bleu, trois type de trajectoire : une qui vient s'absorber sur la cible longitudinale 2 (en vert), et deux autres qui viennent s'absorber sur les cibles transversales 3 (en rouge), en se réfléchissant ou non sur la cible 1.

pouvons aisément nous convaincre que dans le cas de pore de petite taille, l'erreur commise est minime : en effet, une fois le pore associé à la cible 2 atteint, la probabilité de rejoindre ensuite réellement la cible 2 plutôt qu'une cible 3 est très proche de 1. Quand au temps $\langle \mathcal{T}_{\text{esc}}(S) \rangle$, il est effectivement sur-estimé, les cibles étant plus « éloignées » que les pores associés. Cependant, la correction en longueur est contenue dans le terme l (taille du réseau) dans l'expression du coefficient de diffusion, et plus particulièrement dans le facteur $\cos \varepsilon$.

6.2.2 Diffusion à l'intérieur d'une cavité

Dans la section précédente, nous avons obtenu l'équation 6.6, qui donne le coefficient de diffusion dans le milieu poreux en fonction du temps moyen de sortie $\langle \mathcal{T}_{\text{esc}}(S) \rangle$ et de la probabilité de splitting Π_{2S} , quantités propres à un modèle de disque avec quatre cibles.

Nous allons maintenant calculer ces quantités en nous ramenant à des quantités mieux connues : des temps de premier passage dans un disque avec une seule cible. Pour ce faire, nous allons utiliser les pseudo-fonctions de Green H définies comme précédemment par :

$$H_{ij} = \int_0^\infty [W(\mathbf{r}_i, t | \mathbf{r}_j) - W_{\text{stat}}(\mathbf{r}_i)] dt \quad (6.7)$$

Dans un souci de simplicité, nous allons poursuivre les calculs en considérant toutes les cibles ponctuelles ; les résultats pourront, comme au chapitre 3, être généralisés au cas de cibles (et donc de pores) étendus. Nous allons alors nous contenter de résoudre le système d'équation 3.22, exact dans le cas de cibles ponctuelles.

En résolvant le système pour des cibles telles que décrites précédemment dans un disque, une sphère, ou même une hypersphère de dimension quelconque d , nous obtenons :

$$\Pi_{2S} = 1 - \frac{(2d-2)(H_{22} - H_{2S})}{(2d-2)(H_{22} - H_{23}) - 2H_{23} + H_{22} + H_{2S}} \quad (6.8)$$

$$\Pi_{3S} = \frac{(2d-2)(H_{22} - H_{2S})}{(2d-2)(H_{22} - H_{23}) - 2H_{23} + H_{22} + H_{2S}} , \quad (6.9)$$

et le temps de sortie :

$$\langle \mathcal{T}_{\text{esc}} \rangle = \frac{\Pi_{2S} H_{22} + \Pi_{3S} H_{23} - H_{2S}}{W_{\text{stat}}(\partial\mathcal{D})} \quad (6.10)$$

Ce qui conduit au résultat suivant :

$$\langle \mathcal{T}_{\text{esc}} \rangle = \frac{H_{22} - H_{2S}}{W_{\text{stat}}(\partial\mathcal{D})} \frac{H_{22} + H_{2S} - 2H_{23}}{(2d-2)(H_{22}-H_{23}) - 2H_{23} + H_{22} + H_{2S}} \quad (6.11)$$

6.2.3 Résultat

Nous allons combiner le résultat de l'équation 6.6, qui exprime le coefficient de diffusion d'une marche aléatoire en temps continu, avec les résultats des équations 6.8 et 6.11, qui expriment les quantités manquantes en fonction des pseudo-fonctions de Green. En remplaçant directement, nous obtenons :

$$D_{\text{eff}}^{CTRW} \underset{t \gg T_{\text{esc}}(S)}{=} \frac{l^2}{4d} \frac{W_{\text{stat}}(\partial\mathcal{D})}{H_{22} - H_{2S}} \frac{2 - \frac{(2d-2)(H_{22}-H_{2S})}{(2d-2)(H_{22}-H_{23}) - 2H_{23} + H_{22} + H_{2S}}}{\frac{H_{22} + H_{2S} - 2H_{23}}{(2d-2)(H_{22}-H_{23}) - 2H_{23} + H_{22} + H_{2S}}} \quad (6.12)$$

De façon surprenante, ce résultat se simplifie énormément en notant que nous pouvons faire intervenir le MFPT à une cible $\langle \mathcal{T}_{2S} \rangle \simeq \frac{H_{22}-H_{2S}}{W_{\text{stat}}(\partial\mathcal{D})}$ (relation exacte dans le cas d'une cible 2 ponctuelle), pour donner le résultat suivant :

$$D_{\text{eff}}^{CTRW} \underset{t \gg T_{\text{esc}}(S)}{\simeq} \frac{l^2}{2 \langle \mathcal{T}_{2S} \rangle} \quad (6.13)$$

Il est important de noter que dans cette expression, les propriétés de la cavité sont uniquement contenues dans le terme $\langle \mathcal{T}_{2S} \rangle$, temps moyen de traversé. On retrouve ainsi le facteur $\frac{1}{2}$ qui semblait manquer dans l'équation 6.3 issue de [Berezhkovskii *et al.*, 2003a, Berezhkovskii *et al.*, 2003b]. Il est cependant couplé cette fois-ci au temps moyen de traversé de la cavité, *et non* celui moyenné sur l'ensemble des positions de départ. En outre, de façon remarquable, ce résultat ne dépend pas explicitement de la dimension d de l'hypersphère considérée.

La simplicité de cette formule, ainsi que son côté pratique, viennent aussi du fait que $\langle \mathcal{T}_{2S} \rangle$ n'est pas un temps conditionnel, mais une quantité n'impliquant qu'une *unique* cible, placée au même endroit que la cible 2 dans la cavité. Il est ainsi plus aisé de calculer cette quantité. Cependant, il ne faut pas oublier que la zone correspondant à la cible 1 doit être prise parfaitement réfléchissante.

Ce résultat, étonnamment simple, est donc très facile à appliquer à de nombreux problèmes, dans diverses géométries pour lesquelles le problème dit de « narrow escape » a été étudié [Holcman et Schuss, 2004, Singer *et al.*, 2006b, Singer *et al.*, 2006a, Schuss *et al.*, 2007, Caginalp et Chen, 2011].

6.3 Modèle de marche aléatoire persistante

L'approche précédente, aussi efficace soit-elle, traite un problème équivalent, lequel repose sur une condition nécessaire importante : il est nécessaire que la cible située au niveau du pore 1 soit considérée comme parfaitement réfléchissante. Cette condition n'est pas contraignante dans le cas d'un simple mouvement brownien, sans intermittence, avec conditions aux bords réfléchissantes : considérer la cible 1 réfléchissante revient alors à l'intégrer au reste de la surface $\partial\mathcal{D}$, déjà réfléchissante.

Cependant, pour un mouvement de diffusion intermittent de type SMD, cette même condition pose problème : il faudrait effectivement que le pore 1 soit considéré comme réfléchissant, alors que le reste de la surface $\partial\mathcal{D}$ doit être absorbant. Il est mathématiquement très difficile de résoudre un problème avec de telles conditions aux bords mixtes.

Ainsi, nous avons préféré adapter notre modèle pour pouvoir prendre en compte des mouvements plus complexes tel qu'un mouvement intermittent de type SMD. Pour ce faire, nous n'emploierons pas une méthode des images, nous conserverons donc le pore 1 absorbant, ce qui impose de décaler le point source S . Nous allons donc considérer qu'à chaque changement de cavité, la particule se trouve ré-injectée dans la nouvelle cavité, à une distance $b \ll R$ du pore 1, et sur l'axe reliant les centres des deux cavités. Comme dans le modèle précédent, nous confondrons les pores avec les cibles associées.

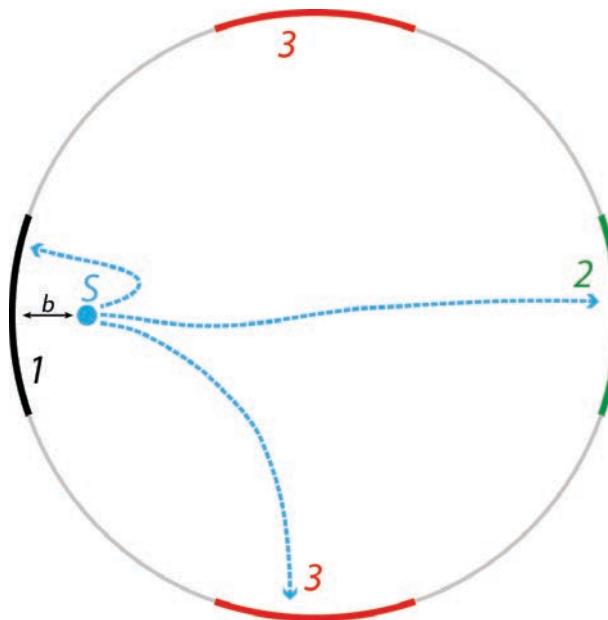


FIGURE 6.12 – Modèle d'une cavité circulaire, avec un point source S situé à une distance b de la cible 1. trois types de trajectoires (en bleu) sont possibles : soit revenir à la cavité précédente en atteignant la cible 1 (cible noire), soit atteindre une deux deux cibles longitudinales 3 (en rouge), ou encore atteindre la cible transverse 2 (en vert).

Dans ce modèle, le mouvement de la particule au niveau du réseau n'est plus assimilable à une marche aléatoire en temps continu, à cause de la distance de ré-injection. La symétrie montrée sur la figure 6.9 n'est en effet plus respectée : au passage de la cavité A à la cavité B , la particule va cette fois se retrouver à l'intérieur de la cavité B , et les pores 3 (respectivement 2) de la cavité

A ne sont plus équivalents aux pores 3 (resp. 2) de la cavité B , ces derniers étant plus « faciles » à atteindre.

Si nous observons le mouvement de la particule au niveau d'une cavité, du fait de l'introduction de la distance b , la probabilité de sortir par un pore dépend du pore d'entrée : la trajectoire de la particule présente des effets de mémoire. Nous allons donc employer un modèle de marche aléatoire persistante (abrégé par PRW pour *Persistent Random Walk*), permettant de prendre en compte de telles corrélations dans la marche.

Il est important de noter que si la symétrie entre les cavités A et B n'est plus respectée une fois que la particule est entrée dans la cavité B , elle doit cependant être respectée à l'étape antérieure, afin que la marche soit réellement « aléatoire » : en arrivant de la cavité A sur le pore 1 séparant A et B , la particule doit avoir une chance sur deux d'être ré-éjectée à une distance b dans la cavité A ; et une chance sur deux de passer dans la cavité B , en étant ré-injectée à la distance b .

Grâce à ce nouveau modèle, nous pourrons obtenir le coefficient de diffusion dans un milieu poreux ordonné, quelque soit le mouvement de déplacement considéré (notamment un mouvement intermittent de type SMD). En outre, dans la limite $b \rightarrow 0$, nous espérons retrouver le résultat 6.13 du modèle précédent (modèle CTRW).

6.3.1 Marche aléatoire persistante

Afin de calculer le coefficient de diffusion d'une marche aléatoire persistante, nous allons introduire les notations liées aux probabilités de splitting et aux temps de sortie dans ce modèle, et nous allons insister sur la différence avec le cas sans persistance : les nouvelles quantités seront surmontées d'un tilde. On notera \tilde{P}_{1S} la probabilité de sortir de la cavité par la cible 1, en partant de S , situé à la distance b de cette même cible, et enfin \tilde{P}_{2S} de sortir par la cible 2, toujours en partant de S .

En utilisant le résultat général de [Gilbert et Sanders, 2010], en dimension 2, nous obtenons immédiatement le coefficient de diffusion d'une marche aléatoire persistante, en fonction du coefficient de cette même marche sans persistance D^{RW} :

$$D_{\text{eff}}^{PRW} = \frac{1 - [\tilde{P}_{1S} - \tilde{P}_{2S}]}{1 + [\tilde{P}_{1S} - \tilde{P}_{2S}]} D^{RW} \quad (6.14)$$

Dans le cas d'un milieu poreux ordonné, le coefficient sans persistance est simplement proportionnel au rapport de la taille quadratique de la cavité sur le temps pendant lequel la particule reste à l'intérieur de celle-ci :

$$D^{RW} = \frac{1}{2d} \frac{l^2}{\langle \widetilde{T}_{\text{esc}} \rangle}, \quad (6.15)$$

Ainsi nous obtenons le résultat préliminaire suivant :

$$D_{\text{eff}}^{PRW} = \frac{1 - [\tilde{P}_{1S} - \tilde{P}_{2S}]}{1 + [\tilde{P}_{1S} - \tilde{P}_{2S}]} \frac{l^2}{2d \langle \widetilde{T}_{\text{esc}} \rangle} \quad (6.16)$$

Nous avons volontairement fait la distinction entre la probabilité de sortir d'une cavité, et celle d'atteindre pour la première fois une cible : comme la particule n'a qu'une chance sur deux

de réellement traverser le pore, il ne suffit donc pas de toucher ce pore pour la première fois. Cependant, dans la limite où la distance b est petite, même si la particule est ré-éjectée lorsqu'elle atteint un pore, elle a de grande chance d'y revenir pour finalement le traverser. Nous avons donc :

$$\lim_{b \rightarrow 0} \tilde{P}_{1S} = \tilde{\Pi}_{1S} \quad (6.17a)$$

$$\lim_{b \rightarrow 0} \tilde{P}_{2S} = \tilde{\Pi}_{2S} \quad (6.17b)$$

Plus précisément, nous pourrions exprimer les probabilités de sortie en fonction des probabilités de splitting de façon explicite, mais assez lourde. Une bonne approximation de \tilde{P}_{iS} est cependant obtenue en ne considérant que l'ensemble des trajectoires qui traversent le pore i , en ne passant auparavant que par la cible 1 : la particule peut se « réfléchir » de nombreuses fois sur la cible i avant finalement de la traverser. Lorsque la particule atteint une cible sans pouvoir traverser le pore, elle est ré-éjectée radialement à une distance b de cette cible, et doit ré-atteindre cette même cible : vis-à-vis de cette cible, on est alors dans le même cas que lorsque la particule débute en S et essaye d'atteindre la cible 1. Cette approximation se traduit mathématiquement par la relation suivante :

$$\tilde{P}_{iS} \simeq \tilde{\Pi}_{iS} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tilde{\Pi}_{1S} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tilde{\Pi}_{1S} \left(\frac{1}{2} + \dots \right) \right) \right) \quad (6.18)$$

avec $i \in \{1, 2, 3\}$. Soit :

$$\begin{aligned} \tilde{P}_{iS} &\simeq \frac{\tilde{\Pi}_{iS}}{2} \left[1 + \frac{1}{2} \tilde{\Pi}_{1S} + \frac{1}{4} \tilde{\Pi}_{1S}^2 + \dots + \frac{1}{2^n} \tilde{\Pi}_{1S}^n \right] \\ \tilde{P}_{iS} &\simeq \tilde{\Pi}_{iS} \frac{1}{2 - \tilde{\Pi}_{1S}} \end{aligned} \quad (6.19)$$

Avec la limite $\lim_{b \rightarrow 0} \tilde{\Pi}_{1S} = 1$, on retrouve bien les limites de 6.17.

Dans un premier temps, nous allons brutalement remplacer les probabilités P par les Π correspondantes, nous obtenons de cette façon le résultat suivant :

$$D_{\text{eff}}^{PRW} \simeq \frac{1 - [\tilde{\Pi}_{1S} - \tilde{\Pi}_{2S}]}{1 + [\tilde{\Pi}_{1S} - \tilde{\Pi}_{2S}]} \frac{l^2}{4 \langle \widetilde{T_{\text{esc}}} \rangle} \quad (6.20)$$

Nous pouvons remarquer qu'en prenant directement la limite $b \rightarrow 0$, le résultat de l'équation 6.20 reste indéterminé : il nous faut donc en premier lieu exprimer les probabilités de splitting et le temps de sortie en fonction du facteur b , pour ensuite en prendre la limite $b \rightarrow 0$.

6.3.2 Diffusion à l'intérieur d'une cavité

Pour exploiter le résultat 6.20, il nous faut exprimer les probabilités de splitting $\tilde{\Pi}_{2S}$ et $\tilde{\Pi}_{1S}$ ainsi que le temps moyen conditionnel $\langle \tilde{T}_{2S} \rangle$ en fonction de quantités plus simples, ne mettant en jeu qu'une unique cible. Dans ce but, nous allons employer la même méthode que dans le cas précédent de la marche aléatoire en temps continu, et poursuivre les calculs en considérant toutes les cibles ponctuelles.

En partant du système d'équations défini grâce aux équations 3.22, nous pouvons écrire le système suivant pour les probabilités de splitting dans le cas d'un disque :

$$\begin{aligned} \tilde{\Pi}_{1S} [3H_{11} - H_{12} - 2H_{13}] + \tilde{\Pi}_{2S} [3H_{12} - H_{11} - 2H_{13}] \\ + \tilde{\Pi}_{3S} [2H_{13} - H_{12} - H_{11}] = 3H_{1S} - H_{2S} - 2H_{3S} \end{aligned} \quad (6.21a)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Pi}_{1S} [3H_{12} - H_{11} - 2H_{13}] + \tilde{\Pi}_{1S} [3H_{11} - H_{12} - 2H_{13}] \\ + \tilde{\Pi}_{3S} [2H_{13} - H_{11} - H_{12}] = 3H_{2S} - H_{1S} - 2H_{3S} \end{aligned} \quad (6.21b)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Pi}_{1S} [2H_{13} - H_{11} - H_{12}] + \tilde{\Pi}_{2S} [2H_{13} - H_{12} - H_{11}] \\ + 2\tilde{\Pi}_{3S} [H_{12} - H_{13}] = 2H_{3S} - H_{1S} - H_{2S}, \end{aligned} \quad (6.21c)$$

que l'on peut ré-écrire de façon matricielle, pour des hypersphères de dimension quelconque d :

$$\begin{pmatrix} \tilde{\Pi}_{1S} \\ \tilde{\Pi}_{2S} \\ \tilde{\Pi}_{3S} \end{pmatrix} = \tilde{B}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} H_{1S} - H_{2S} \\ H_{1S} - H_{3S} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (6.22)$$

avec :

$$\tilde{B} = \begin{pmatrix} H_{11} - H_{12} & H_{12} - H_{11} & 0 \\ H_{11} - H_{13} & H_{12} - H_{13} & \frac{2H_{13} - H_{12}H_{11}}{2d-2} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.23)$$

En utilisant la relation habituelle reliant les pseudo-fonctions de Green et les temps moyens de premier passage à une cible :

$$\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle \simeq \frac{H_{TT} - H_{TS}}{W_{\text{stat}}(T)}, \quad (6.24)$$

nous obtenons le système en terme de temps de premier passage à une cible :

$$\begin{pmatrix} \tilde{\Pi}_{1S} \\ \tilde{\Pi}_{2S} \\ \tilde{\Pi}_{3S} \end{pmatrix} = B^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \langle \mathcal{T}_{2S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{1S} \rangle \\ \langle \mathcal{T}_{3S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{1S} \rangle \\ 1 \end{pmatrix} \quad (6.25)$$

avec :

$$B = \begin{pmatrix} \langle \mathcal{T}_{12} \rangle & -\langle \mathcal{T}_{12} \rangle & 0 \\ \langle \mathcal{T}_{13} \rangle & \langle \mathcal{T}_{13} \rangle - \langle \mathcal{T}_{12} \rangle & \frac{\langle \mathcal{T}_{12} \rangle - 2\langle \mathcal{T}_{13} \rangle}{2d-2} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.26)$$

Nous n'avons pas besoin de résoudre entièrement ce système pour obtenir la quantité qui nous intéresse, $\tilde{\Pi}_{1S} - \tilde{\Pi}_{2S}$, il nous suffit en effet de soustraire l'équation 6.21b à l'équation 6.21a :

$$\tilde{\Pi}_{1S} - \tilde{\Pi}_{2S} \simeq \frac{\langle \mathcal{T}_{2S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{1S} \rangle}{\langle \mathcal{T}_{12} \rangle} \quad (6.27)$$

Cette équation, ainsi que les suivantes, ne traitent plus que du cas d'un réseau bidimensionnel de disque ($d = 2$). Pour le temps moyen de sortie, nous avons le résultat suivant :

$$\langle \widetilde{\mathcal{T}_{\text{esc}}} \rangle \simeq \frac{1}{4} [\langle \mathcal{T}_{1S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{12} \rangle + \langle \mathcal{T}_{2S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{12} \rangle + 2(\langle \mathcal{T}_{3S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{13} \rangle)] , \quad (6.28)$$

exact pour le cas de cibles ponctuelles. Au final, en utilisant l'équation 6.20, nous obtenons l'expression suivante :

$$D_{\text{eff}}^{PRW}(b) \simeq l^2 \left(\frac{2\langle \mathcal{T}_{12} \rangle}{\langle \mathcal{T}_{12} \rangle + \langle \mathcal{T}_{2S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{1S} \rangle} - 1 \right) \frac{1}{\langle \mathcal{T}_{1S} \rangle + \langle \mathcal{T}_{2S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{12} \rangle + 2(\langle \mathcal{T}_{3S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{13} \rangle)} \quad (6.29)$$

Cette relation est exacte seulement pour le cas de cibles ponctuelles : il faudra donc nous restreindre à des cas où $\varepsilon \ll R$, soit des cas de faible permittivité du milieu poreux.

Par le biais du point source S , cette expression dépend de la distance de ré-injection b (S est en effet situé au niveau de la cible 1, mais à une distance b à l'intérieur de la cavité). Pour se rapprocher d'une situation plus « physique », et nous affranchir de ce paramètre, nous allons maintenant considérer la limite $b \rightarrow 0$. Pour ce faire, nous allons noter $\mathbf{t}_\varepsilon(r, \theta)$ la fonction donnant le temps moyen de premier passage dans un disque de rayon $R = 1$, en une cible de demi-ouverture angulaire ε située en $(1, 0)$, partant de $(1, \theta)$.

Nous avons alors les identités suivantes :

$$\langle \mathcal{T}_{12} \rangle = \mathbf{t}_\varepsilon(1, \pi) \quad (6.30a)$$

$$\langle \mathcal{T}_{13} \rangle = \mathbf{t}_\varepsilon(1, \frac{\pi}{2}) \quad (6.30b)$$

De plus, si nous supposons que cette fonction admet un développement de Taylor en $r = 1$:

$$\langle \mathcal{T}_{1S} \rangle = 0 + b \frac{\partial \mathbf{t}_\varepsilon}{\partial r}(1, 0) + \mathcal{O}(b^2) \quad (6.31a)$$

$$\langle \mathcal{T}_{2S} \rangle = \mathbf{t}_\varepsilon(1, \pi) + b \frac{\partial \mathbf{t}_\varepsilon}{\partial r}(1, \pi) + \mathcal{O}(b^2) \quad (6.31b)$$

$$\langle \mathcal{T}_{3S} \rangle = \mathbf{t}_\varepsilon(1, \frac{\pi}{2}) + b \frac{\partial \mathbf{t}_\varepsilon}{\partial r}(1, \frac{\pi}{2}) + \mathcal{O}(b^2) \quad (6.31c)$$

On peut alors ré-écrire 6.29 :

$$D_{\text{eff}}^{PRW}(b = 0) = \frac{l^2}{2\langle \mathcal{T}_{12} \rangle} \frac{\frac{\partial \mathbf{t}_\varepsilon}{\partial r}(1, 0) - \frac{\partial \mathbf{t}_\varepsilon}{\partial r}(1, \pi)}{\frac{\partial \mathbf{t}_\varepsilon}{\partial r}(1, 0) + \frac{\partial \mathbf{t}_\varepsilon}{\partial r}(1, \pi) + 2\frac{\partial \mathbf{t}_\varepsilon}{\partial r}(1, \frac{\pi}{2})} \quad (6.32)$$

Sous cette forme, $D_{\text{eff}}^{PRW}(b = 0)$ s'écrit comme le produit du résultat de l'équation 6.13, $D_{\text{eff}}^{CTRW} \simeq \frac{l^2}{2\langle \mathcal{T}_{2S} \rangle}$, et d'un facteur correctif, ne dépendant plus de b .

Cependant, le développement limité 6.31a n'est souvent pas valide, la fonction $\langle \mathcal{T}_{1S} \rangle(b)$ n'étant pas forcément de classe \mathcal{C}^1 :

$$\lim_{b \rightarrow 0} \frac{\partial \mathbf{t}_\varepsilon}{\partial r}(1 - b, 0) = +\infty \quad (6.33)$$

Cette divergence est due à la divergence de la fonction de Green du système en $r = 0$ (sauf en $d = 1$). Typiquement, dans le cas d'un réseau bidimensionnel de disque, nous avons la propriété suivante :

$$\frac{\partial \mathbf{t}_\varepsilon}{\partial r}(1, 0) \propto -\ln(b) \quad (6.34)$$

Dans ce cas, le facteur correctif de 6.32 se simplifie grandement, et nous obtenons la limite désirée :

$$D_{\text{eff}}^{\text{PRW}}(b = 0) = \frac{l^2}{2\langle T_{12} \rangle} \quad (6.35)$$

Dans ce cas précis de divergence de la fonction de Green, nos deux modèles (le modèle de marche aléatoire en temps continu CTRW et le modèle de marche aléatoire persistante PRW) deviennent donc équivalents dans la limite $b \rightarrow 0$. Une démonstration de cette propriété, dans le cadre d'un simple mouvement brownien sans intermittence, est effectuée dans l'annexe G. D'un point de vu pratique, nous utiliserons cette formule 6.34 dans le cas d'un mouvement SMD.

6.4 Résultats et Simulations

6.4.1 Simulations

Afin de vérifier nos résultats, nous avons, dans un premier temps, essayé de simuler des trajectoires d'une particule dans des milieux poreux ordonnés, avec une méthode du type Monte-Carlo, similaire à celle employée dans les chapitres précédents. Cependant, ces simulations posent deux problèmes majeurs :

- il est difficile de simuler un mouvement brownien dans de telles géométries : la complexité de la géométrie des bords, où auront lieu absorptions (dans le cas d'un mouvement brownien de type SMD) ou réflexions (dans le cas d'un simple mouvement brownien sans intermittence) de la particule, empêche une simulation dans le réseau entier. Une solution consiste à simuler les trajectoires de la particule en la ré-injectant toujours dans une seule et même cavité. Nous devons alors mémoriser le chemin parcouru par la particule sur le réseau formé par les cavités. Cette méthode de simulation rejoint d'ailleurs l'approche théorique que nous avons employée, en exprimant des quantités de premier passage dans une seule cavité. Cependant nous sommes obligés dans ce cas là, après chaque changement de cavité, de décaler le point de départ de la particule dans sa nouvelle cavité, et ce pour la même raison et dans le même but que dans le modèle de marche aléatoire persistante. Seulement, dans le cas d'une simulation brownienne, la distance b doit être très petite (si possible du même ordre de grandeur que la taille typique d'un pas de diffusion), et la trajectoire consiste alors essentiellement à passer de la cavité A à la cavité B , et inversement.
- en outre, pour avoir un coefficient de diffusion effectif cohérent, les trajectoires doivent être assez longues pour pouvoir explorer plusieurs cavités, et étant donné le problème soulevé au point précédent, le temps de simulation devient alors critique.

C'est pourquoi nous avons opté pour une résolution numérique des équations de diffusion de la particule par méthode des éléments finis, avec le logiciel *COMSOL Multiphysics* (version 4.3). Contrairement à une simulation de type brownienne, la méthode des éléments finis donne la solution d'une équation différentielle sous forme d'un champ : on a donc la solution directement sur l'ensemble du milieu. Ainsi nous obtenons le champ de la densité de probabilité de présence W dans tout le milieu poreux en fonction du temps, comme présenté sur les figures 6.13 et 6.14. Nous pourrons en déduire le coefficient de diffusion de la particule. Une description plus précise de ces résolutions numériques est détaillée dans l'annexe H.

Dans le cas du milieu poreux que nous considérerons, nous résoudrons les équations pour le propagateur $W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}')$, probabilité de présence en \mathbf{r} après un temps t , en étant parti de \mathbf{r}' . Ces équations *forward* ou *backward* pour le propagateur d'un mouvement intermittent de type SMD, dans notre modèle minimal d'un disque, peuvent-être trouvées au chapitre 3.

Pour déduire le coefficient de diffusion effectif dans le milieu poreux, nous rappelons ici l'équation 6.1 :

$$D_{\text{eff}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{2dt} \quad (6.36)$$

Nous allons définir une quantité proche de la distance quadratique moyenne :

$$\widehat{\langle r^2(t) \rangle}(\mathbf{r}') = \int_{\mathcal{D}} r^2 W(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}') d\mathbf{r} \quad (6.37)$$

De cette quantité, nous pouvons facilement accéder au déplacement quadratique moyen en prenant $\langle r^2(t) \rangle = \widehat{\langle r^2(t) \rangle}(\mathbf{r}' = 0)$. Nous allons désormais nous placer dans un cas général, dans lequel nous

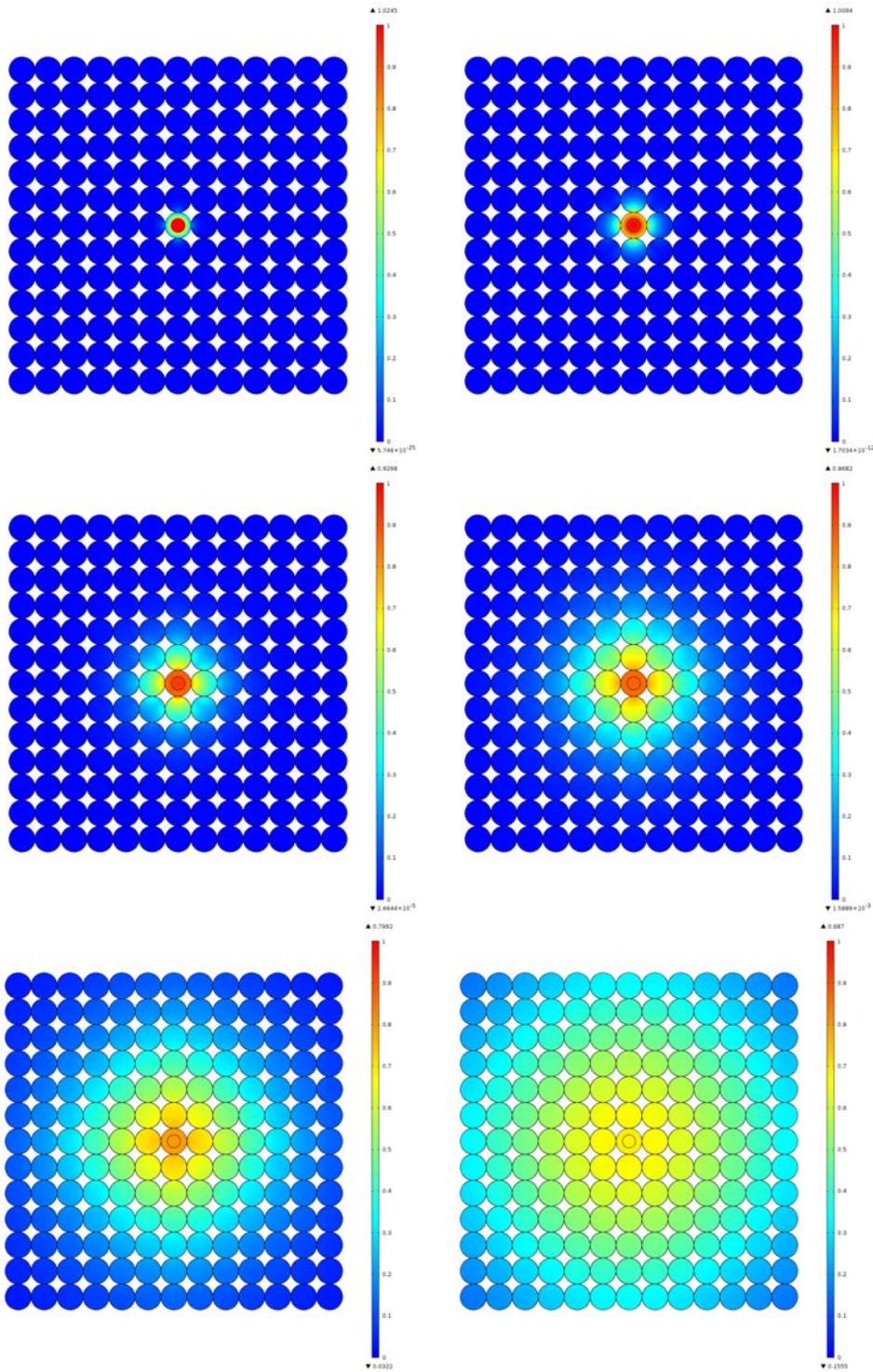


FIGURE 6.13 – Images issues du logiciel *COMSOL* montrant la diffusion pour un mouvement SMD de la probabilité de présence d'une particule en fonction du temps, initialement placée au centre, sur un réseau bidimensionnel de 11x11 disques, avec des pores de demi-ouverture angulaire $\varepsilon = 0.05$ (les cavités sont alors presque non-jointives). Afin de mieux voir les variations, la quantité représentée est $W(\mathbf{r}, t \mid 0)^{1/10}$. Évolution temporelle, de gauche à droite, puis de haut en bas : $t = 1$, puis $t = 4$, puis $t = 16$, puis $t = 63$, puis $t = 250$ et enfin $t = 1000$.

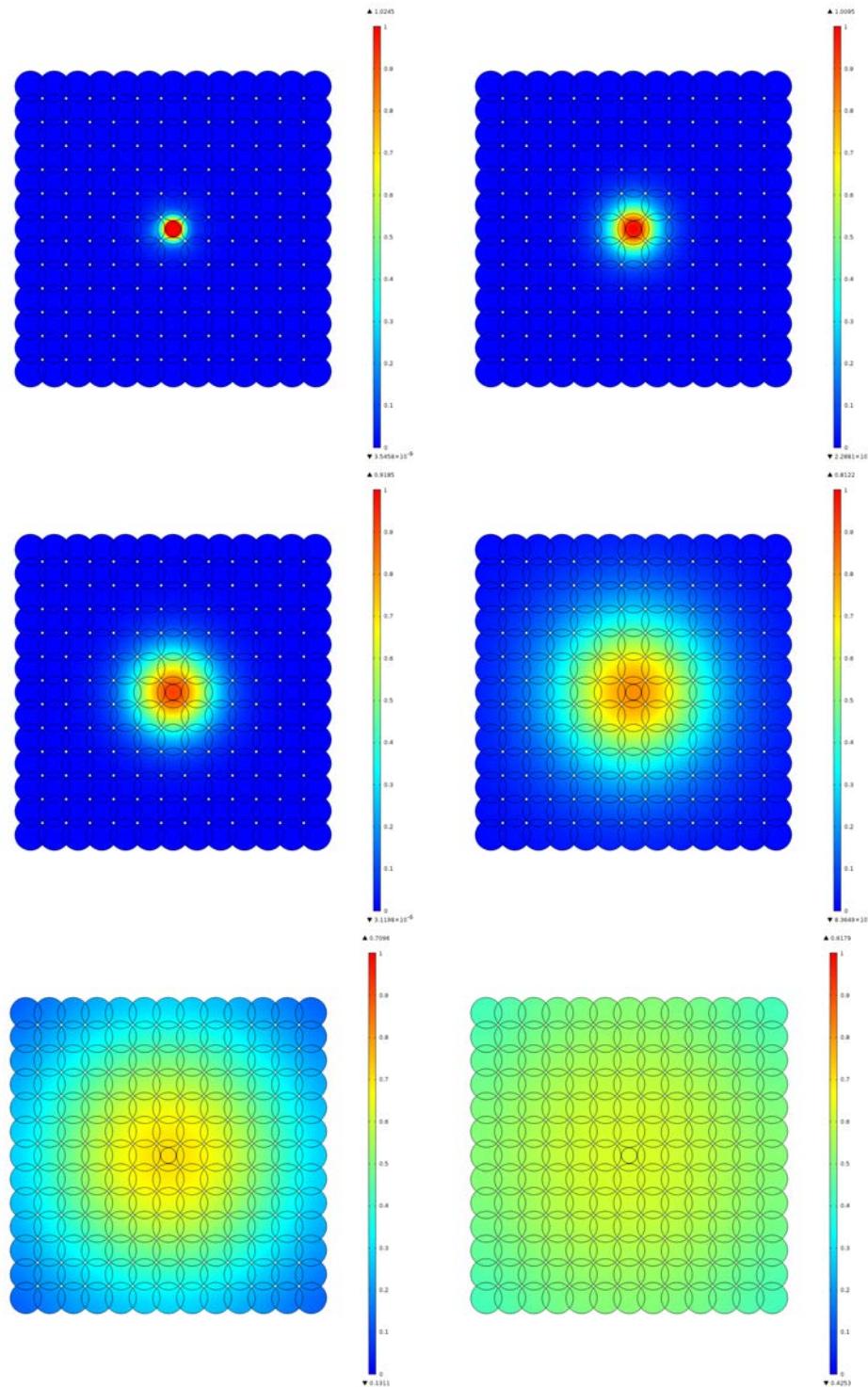


FIGURE 6.14 – Images issues du logiciel *COMSOL* montrant la diffusion pour un mouvement SMD de la probabilité de présence d'une particule en fonction du temps, initialement placée au centre, sur un réseau bidimensionnel de 11x11 disques, avec des pores de demi-ouverture angulaire $\varepsilon = 0.7$ (les cavités sont alors presque totalement jointives, peu d'espace est effectivement interdit à la particule). Afin de mieux voir les variations, la quantité représentée est $W(\mathbf{r}, t | 0)^{1/10}$. Évolution temporelle, de gauche à droite, puis de haut en bas : $t = 1$, puis $t = 4$, puis $t = 16$, puis $t = 63$, puis $t = 250$ et enfin $t = 1000$.

supposons simplement que les équations différentielles vérifiées par le propagateur sont linéaires, et d'ordre un sur la variable temporelle t . Nous pouvons écrire une équation « générique » *forward* :

$$\frac{\partial}{\partial t} W(\mathbf{r}, t \mid \mathbf{r}') = \mathcal{L}_{\mathbf{r}} W(\mathbf{r}, t \mid \mathbf{r}') \quad (6.38)$$

où $\mathcal{L}_{\mathbf{r}}$ est un opérateur différentiel linéaire agissant sur la variable d'espace \mathbf{r} . Une fois les équations résolues avec *COMSOL*, il nous reste à intégrer le champ obtenu sur la variable d'espace finale, \mathbf{r} , avec un poids r^2 .

La résolution des équations *forward* sur le propagateur n'est cependant pas toujours le choix le plus judicieux. En effet, cette résolution implique une condition initiale difficilement compatible avec la méthode des éléments finis :

$$W(\mathbf{r}, 0 \mid \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (6.39)$$

Non seulement nous avons été obligés de donner une dimension minimale non nulle à ce point-source, mais une telle concentration de la probabilité rend également les premiers instants de résolution à la fois cruciaux et peu précis.

C'est pourquoi nous avons essayé de résoudre les équations que vérifie directement le déplacement quadratique moyen. Écrivons tout d'abord l'équation *backward* sur le propagateur :

$$-\frac{\partial}{\partial t} W(\mathbf{r}, t \mid \mathbf{r}') = \mathcal{L}_{\mathbf{r}'} W(\mathbf{r}, t \mid \mathbf{r}') \quad (6.40)$$

Si nous considérons la définition $\widehat{\langle r^2(t) \rangle}(\mathbf{r}') = \int_{\mathcal{D}} r^2 W(\mathbf{r}, t \mid \mathbf{r}') d\mathbf{r}$, nous pouvons remarquer que l'intégration se fait seulement sur la variable d'arrivée \mathbf{r} , nous pouvons donc simplement appliquer nos opérateurs différentiels *backward* :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \widehat{\langle r^2(t) \rangle}(\mathbf{r}') &= - \int_{\mathcal{D}} r^2 \frac{\partial W(\mathbf{r}, t \mid \mathbf{r}')}{\partial t} d\mathbf{r} \\ &= \int_{\mathcal{D}} r^2 \mathcal{L}_{\mathbf{r}'} W(\mathbf{r}, t \mid \mathbf{r}') d\mathbf{r} \\ \frac{\partial}{\partial t} \widehat{\langle r^2(t) \rangle}(\mathbf{r}') &= \mathcal{L}_{\mathbf{r}'} \widehat{\langle r^2(t) \rangle}(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (6.41)$$

La condition initiale est donnée par :

$$\begin{aligned} \widehat{\langle r^2(0) \rangle}(\mathbf{r}') &= \int_{\mathcal{D}} r^2 W(\mathbf{r}, 0 \mid \mathbf{r}') d\mathbf{r} \\ &= \int_{\mathcal{D}} r^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} \\ &= r'^2 \end{aligned} \quad (6.42)$$

Pour résumer, les équations permettant de déterminer le champ $\widehat{\langle r^2(t) \rangle}(\mathbf{r}')$, que nous évaluerons uniquement en $\mathbf{r}' = 0$, sont :

$$-\frac{\partial}{\partial t} \widehat{\langle r^2(t) \rangle}(\mathbf{r}') = \mathcal{L}_{\mathbf{r}'} \langle r^2(t) \rangle \quad (6.43a)$$

$$\widehat{\langle r^2(0) \rangle}(\mathbf{r}') = r'^2 \quad (6.43b)$$

Dans la suite, les simulations dites « Backward » sont en fait les résolutions de ces équations 6.43, dont on extrait la valeur du champ $\widehat{\langle r^2(t) \rangle}(\mathbf{r}')$ en $\mathbf{r}' = 0$. La figure 6.15 compare les résultats des résolutions numériques des équations *forward* et *backward*.

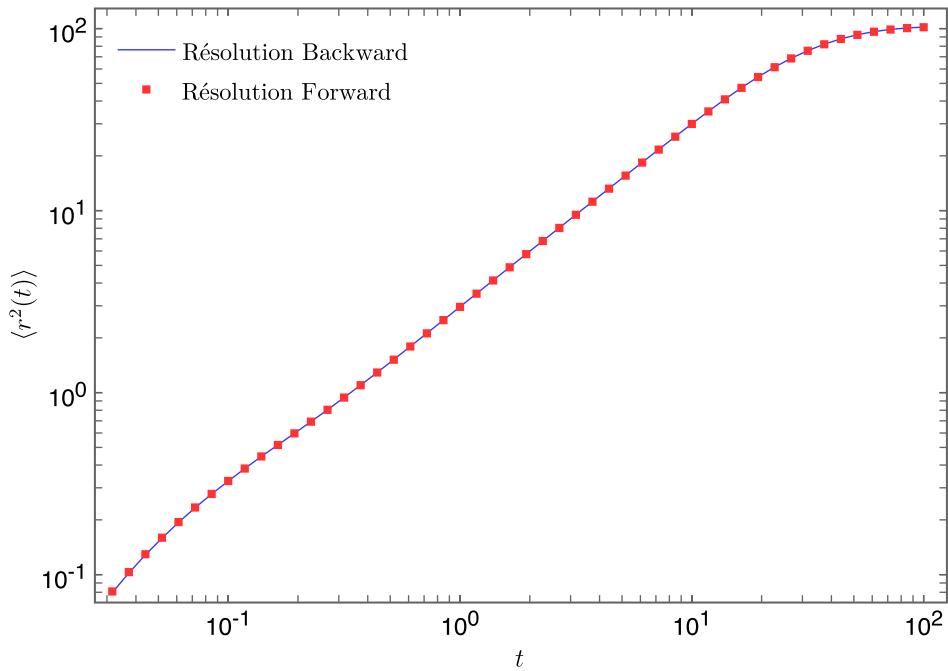


FIGURE 6.15 – Comparaison du MSD $\langle r^2(t) \rangle$ en fonction de t en résolvant les équations forward et backward (échelle logarithmique en abscisse et en ordonnée). Hormis une très légère différence au temps très court (ou la simulation suivant les équations forward semble plus difficile) les deux courbes ne sont pas distinguables. Pour les temps courts (tant que $\langle r^2(t) \rangle < 0.3$), la particule reste dans le premier disque, et tant que les bords du premier disque ne sont pas atteints : la particule est comme en espace infini, et son coefficient de diffusion est son coefficient propre D_{part} . Nous pouvons ensuite observer que le coefficient diminue, du à l'influence du confinement et du réseau poreux : c'est ici qu'on va extraire D_{eff} . Pour $\langle r^2(t) \rangle > 50$, on voit que cette quantité ne varie plus linéairement avec le temps : la particule commence à arriver aux limites de notre réseau 11x11, et le MSD sature.

6.4.2 Mouvement brownien avec bords réfléchissants

6.4.2.1 Cas d'un réseau bidimensionnel carré

Dans le cas d'une particule diffusant normalement à l'intérieur des cavités, subissant des réflexions sur les bords de celles-ci, nous pouvons appliquer directement la formule 6.13, rappelée ici :

$$D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}} = \frac{l^2}{2 \langle \mathcal{T}_{2S} \rangle}, \quad (6.44)$$

dans laquelle nous utiliserons une expression exacte du temps moyen de premier passage valable pour tout taille de cible, issue de [Caginalp et Chen, 2011], pour un disque en dimension 2. Si nous considérons une cible T de demi-ouverture angulaire ε située en $(r_T = 1, \theta_T = 0)$ sur le bord d'un disque de rayon 1, et un point source S situé en (r, θ) , le temps moyen de premier passage sur la cible, en partant de S , s'écrit :

$$\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle = \mathbf{t}_\varepsilon(r, \theta) = \frac{1}{D_{\text{part}}} \left[\frac{1 - r^2}{4} + \ln \frac{|1 - re^{i\theta} + \sqrt{1 - 2re^{i\theta} \cos \varepsilon + r^2 e^{2i\theta}}|}{2 \sin \frac{\varepsilon}{2}} \right] \quad (6.45)$$

Encadrement : Dans notre cas, $\langle \mathcal{T}_{2S} \rangle$ est défini de façon équivoque, due à la confusion que nous faisons entre le pore et la cible associée. La solution la plus simple consiste alors à considérer que la particule diffuse du point source S , situé sur le bord d'un disque de rayon 1 (le vrai rayon R des cavités est déjà inclus dans l), jusqu'à une cible de demi-ouverture angulaire ε , située à l'opposé. Comme $\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle$ représente normalement le temps moyen pour atteindre le pore et non la cible, qui est ici rigoureusement plus « éloignée » de la source (visible sur la figure 6.16), nous avons donc une borne inférieure du temps :

$$\langle \mathcal{T}_{2S} \rangle < \mathbf{t}_\varepsilon(1, \pi) = \frac{1}{D_{\text{part}}} \ln \frac{1 + \cos \frac{\varepsilon}{2}}{\sin \frac{\varepsilon}{2}} \quad (6.46)$$

Nous pouvons légèrement raffiner cette borne : nous savons en effet que le point source est situé sur le pore séparant cette cavité de la cavité précédente. La particule part toujours du côté opposé à la cible, mais à un rayon $\cos \varepsilon$. Cette nouvelle borne inférieure de $\langle \mathcal{T}(2 | S) \rangle$ est légèrement supérieure à la précédente :

$$\langle \mathcal{T}_{2S} \rangle < \mathbf{t}_\varepsilon(\cos \varepsilon, \pi) = \frac{1}{D_{\text{part}}} \left[\frac{1 - \cos^2 \varepsilon}{4} + \ln \frac{|1 + \cos \varepsilon + \sqrt{1 + 3 \cos^2 \varepsilon}|}{2 \sin \frac{\varepsilon}{2}} \right] \quad (6.47)$$

Afin d'obtenir une borne supérieure, nous allons considérer, comme sur la figure 6.16, le cercle inscrit qui est tangent aux pores, de rayon $\cos \varepsilon$. Si nous considérons dans ce disque que le point source se trouve sur le bord, à l'opposé de la cible, le véritable pore est rigoureusement plus éloigné. Nous obtenons donc bien cette fois-ci une borne supérieure :

$$\langle \mathcal{T}_{2S} \rangle > \cos^2 \varepsilon \mathbf{t}_\varepsilon(1, \pi) = \frac{\cos^2 \varepsilon}{D_{\text{part}}} \ln \frac{1 + \cos \frac{\varepsilon}{2}}{\sin \frac{\varepsilon}{2}} \quad (6.48)$$

Avec l'équation 6.13 et $l = 2R \cos \varepsilon$, nous pouvons finalement écrire l'encadrement exact suivant :

$$\frac{2R^2 D_{\text{part}}}{\ln \left[1 + \cos \frac{\varepsilon}{2} \right] - \ln \sin \frac{\varepsilon}{2}} > D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}} > \frac{2R^2 \cos^2 \varepsilon D_{\text{part}}}{\frac{1 - \cos^2 \varepsilon}{4} + \ln |1 + \cos \varepsilon + \sqrt{1 + 3 \cos^2 \varepsilon}| - \ln 2 \sin \frac{\varepsilon}{2}} \quad (6.49)$$

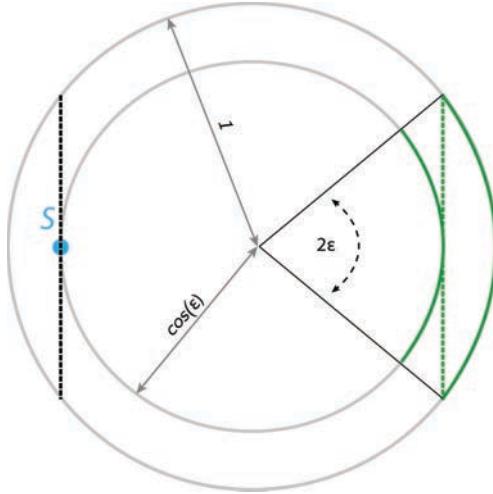


FIGURE 6.16 – Disques concentriques de rayon 1 et $\cos \varepsilon$ avec le pore d'entrée (en pointillé noir) sur lequel se trouve le point source S . Le pore 2 est le segment en pointillé vert, associé à la fois à la cible 2 du disque de rayon 1, et à celle du disque de rayon $\cos \varepsilon$.

En utilisant l'encadrement précédent (même l'encadrement moins précis avec les équations 6.46 et 6.48), nous pouvons déduire les deux premiers ordres du développement de $D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}}$ à ε petit. En effet, nous avons :

$$\mathbf{t}_\varepsilon(1, \pi) = -\frac{1}{D_{\text{part}}} [\ln \varepsilon + 2 \ln 2] + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad (6.50)$$

Et donc au final :

$$D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}} = \frac{2R^2 D_{\text{part}}}{2 \ln 2 - \ln \varepsilon} + \mathcal{O}\left(\frac{\varepsilon^2}{\ln \varepsilon}\right) \quad (6.51)$$

Résultat approché : Dans le cas où l'encadrement 6.49 se révélerait trop large (c'est-à-dire pour une taille de pore ε grande), nous présentons ici une expression approchée de $\langle T_{2S} \rangle$, comprise entre ces deux bornes.

Pour chaque trajectoire touchant un point de la cible, nous allons ajouter un facteur correctif. Si par exemple nous considérons une trajectoire (illustrée sur la figure 6.17) qui atteint la cible à un angle α ($-\varepsilon < \alpha < \varepsilon$), nous allons faire correspondre ce point de la cible à un point du pore, en suivant le rayon du disque porté par l'angle α . Ce point du pore, situé à un rayon $\frac{\cos \varepsilon}{\cos \alpha}$, peut être atteint par une trajectoire partant du même point source, mais dans un disque de rayon $\frac{\cos \varepsilon}{\cos \alpha}$: le point du pore est alors exactement sur la nouvelle cible, et nous pouvons lui associer le temps $\left(\frac{\cos \varepsilon}{\cos \alpha}\right)^2 \mathbf{t}_\varepsilon(\cos \alpha, \pi)$ ¹. Nous allons ensuite moyennner cette quantité sur tous les points de la cible initiale, en faisant l'approximation que la probabilité d'atteindre n'importe quel point de la cible initial est homogène.

Le résultat de cette approximation s'écrit alors :

$$\langle T_{2S} \rangle \simeq \frac{1}{\varepsilon} \int_0^\varepsilon \left(\frac{\cos \varepsilon}{\cos \alpha}\right)^2 \mathbf{t}_\varepsilon(\cos \alpha, \pi) d\alpha \quad (6.52)$$

1. En vertu des propriétés du mouvement brownien, le temps nécessaire pour atteindre une cible est proportionnel au carré de la taille typique du domaine, ici le rayon $\frac{\cos \varepsilon}{\cos \alpha}$

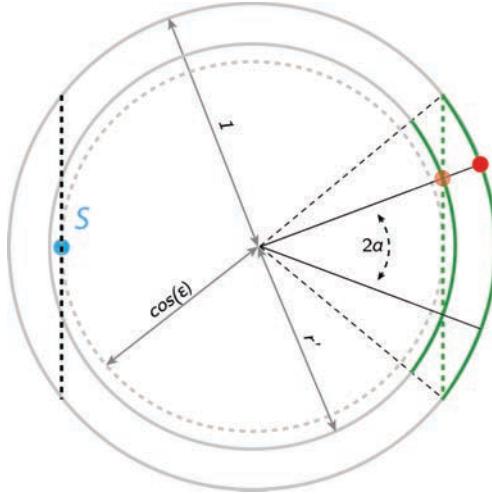


FIGURE 6.17 – A chaque point de la cible repéré par l’angle α (point rouge foncé), on fait correspondre un disque de telle sorte qu’en suivant le rayon du disque initial repéré par α , l’intersection avec le pore donne le nouveau point correspondant à la nouvelle cible (point rouge clair), sur ce disque de rayon $r' = \frac{\cos \varepsilon}{\cos \alpha}$

et donc :

$$D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}} \simeq \frac{2R^2 \varepsilon \cos^2 \varepsilon D_{\text{part}}}{\int_0^\varepsilon \left(\frac{\cos \varepsilon}{\cos \alpha} \right)^2 \left[\frac{1-\cos^2 \alpha}{4} + \ln |1 + \cos \alpha + \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cos \varepsilon + \cos^2 \varepsilon}| - \ln 2 \sin \frac{\varepsilon}{2} \right] d\alpha} \quad (6.53)$$

Résultats : Nous pouvons remarquer, à la fois sur le tableau 6.1 et sur les figures 6.19 et 6.19, que l’encadrement 6.49 est bien respecté par les données issues des simulations, si nous mettons de côté les valeurs $\varepsilon = 0.05$ et $\varepsilon = 0.1$. Cependant, pour ces deux valeurs, notre résolution numérique n’est pas assez précise pour remettre en cause cet encadrement. Cet encadrement ne donne une idée assez précise de $D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}}$ que à faible ε : en effet, à ε plus grand, on ne peut plus confondre le pore avec la cible associée. En revanche, nous remarquons que notre formule approchée tirée de l’équation 6.53 est très efficace, même jusqu’à $\varepsilon = 0.7$, où elle ne donne qu’une erreur relative de l’ordre de 2%.

6.4.2.2 Cas d’un réseau tridimensionnel cubique

Dans le cas d’un réseau cubique de sphères avec des conditions au bord réfléchissantes, nous allons encore une fois appliquer la formule 6.13, rappelée ici :

$$D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}} = \frac{l^2}{2 \langle T_{2S} \rangle} \quad (6.54)$$

En considérant que la fonction $t_\varepsilon(r, \theta)$ représente toujours le temps moyen de premier passage pour une cible située au pôle nord d’une sphère, en partant d’un rayon r , à la latitude θ ; nous avons toujours un encadrement du temps de traversée :

$$\cos^2 \varepsilon t_\varepsilon(1, \pi) < \langle T_{2S} \rangle < t_\varepsilon(1, \pi) \quad (6.55)$$

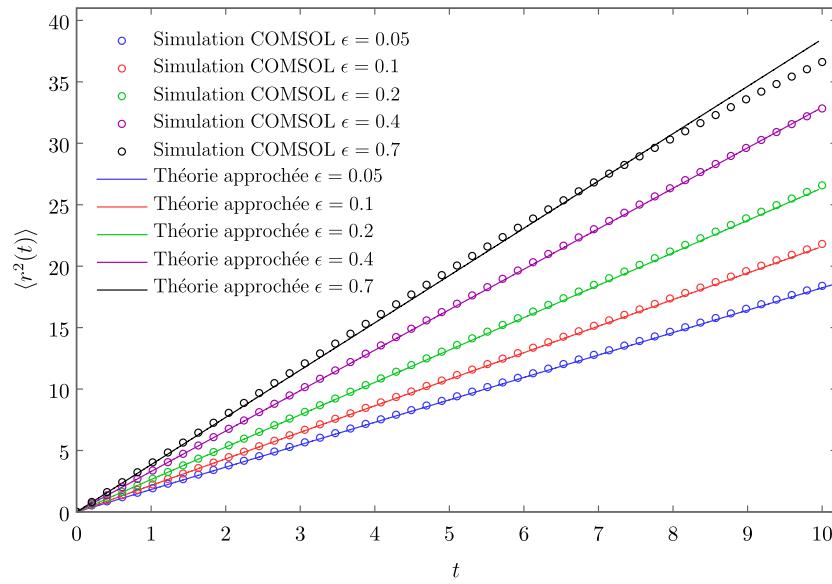


FIGURE 6.18 – Comparaison du MSD $\langle r^2(t) \rangle$ en fonction de t pour les données issues des simulations et les droites théoriques créées à partir de l'expression de D_{app} de l'équation 6.53. On remarque un très bon accord, à part pour la valeur extrême $\varepsilon = 0.7$. Par ailleurs, à cette valeur, on voit que le MSD sature réellement rapidement, ce qui rend la comparaison avec les valeurs théoriques peu aisée.

ε	$D_{\text{eff},\text{sim}}^{\text{CTRW}}$	$D_{\text{eff},\text{inf}}^{\text{CTRW}}$	$D_{\text{eff},\text{app}}^{\text{CTRW}}$	$D_{\text{eff},\text{sup}}^{\text{CTRW}}$
0.05	0.459	0.455	0.456	0.456
0.1	0.545	0.537	0.540	0.542
0.2	0.666	0.641	0.659	0.668
0.3	0.756	0.705	0.749	0.773
0.4	0.831	0.739	0.823	0.870
0.5	0.893	0.745	0.883	0.964
0.6	0.945	0.725	0.930	1.058
0.7	0.983	0.683	0.962	1.154

TABLE 6.1 – Valeur du coefficient de diffusion $D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}}$ dans le cas d'un réseau bidimensionnel de disques de rayon 1, avec des pores de demi-ouverture angulaire ε , et un coefficient de diffusion propre $D_{\text{part}} = 1$. Nous donnons ici les valeurs extraites de la résolution numérique D_{sim} (issue du logiciel COMSOL), faite pour un réseau de 7x7 disques, selon la méthode décrite précédemment (avec les équations *backward*). Les valeurs dites D_{inf} et D_{sup} sont données par l'encadrement 6.49, et la valeur approchée par l'équation 6.53.

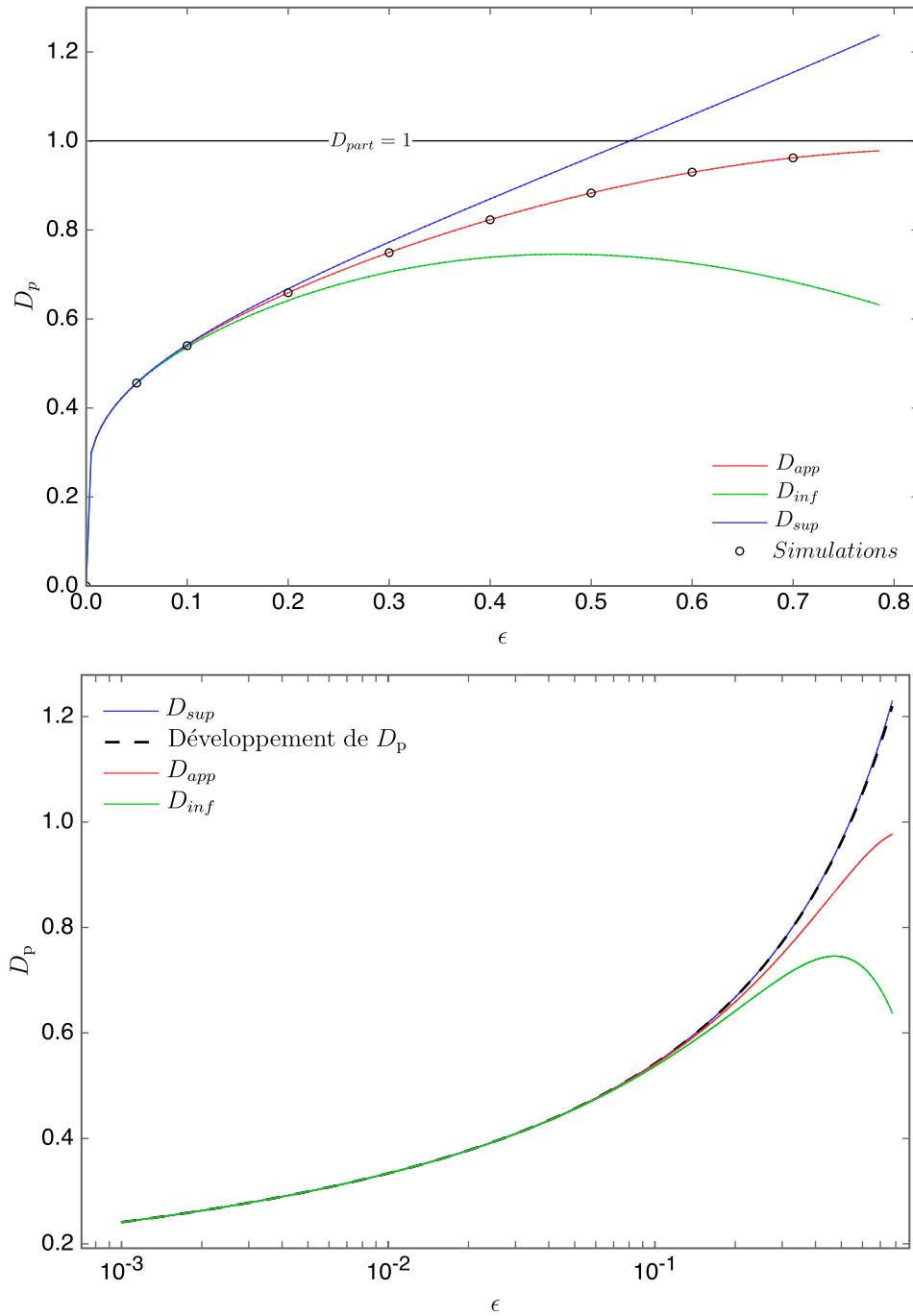


FIGURE 6.19 – Valeur du coefficient de diffusion $D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}}$ dans le cas d'un réseau bidimensionnel de disques de rayon 1, avec des pores de demi-ouverture angulaire ϵ , avec un coefficient de diffusion propre $D_{\text{part}} = 1$. Les valeurs dites D_{inf} et D_{sup} sont données par l'encadrement 6.49, et la valeur approchée par l'équation 6.53. Haut : D_{sim} représente les données issues des simulations (du logiciel *COMSOL*), faites pour un réseau de 7x7 disques, selon la méthode décrite précédemment (avec les équations backward). Bas : échelle logarithmique selon ϵ , on représente aussi le développement de $D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}}$ aux deux premiers ordres en ϵ issu de l'équation 6.51.

Cependant, dans le cas de la sphère, le temps de traversée de la sphère $\langle \mathcal{T}(2 | 1) \rangle$ n'est pas connu exactement. De deux choses l'une :

1. soit nous utilisons une expression dite « globale » de $\langle \mathcal{T}_{2S} \rangle$, c'est-à-dire moyennée sur la position de départ sur toute la sphère : $\langle \bar{\mathcal{T}}_2 \rangle$. Ce GMFPT est par ailleurs égal au MFPT en partant du centre $\mathbf{t}_\varepsilon(0, \pi)$. Pour des ouvertures de pores pas trop grandes (typiquement $\varepsilon < 0.1$), la différence que l'on parte du bord ou du centre n'est effectivement pas très importante. Nous pouvons trouver un développement en ε d'un tel temps dans [Singer et al., 2006a].
2. soit nous utilisons des données issues de simulations dans une seule sphère : on a ainsi $\mathbf{t}_\varepsilon(1, \pi)$ exact mais simulé.

En se référant au cas 2D, nous sommes capables d'obtenir une formule approchée plus précise que l'encadrement précédent. Cependant, contrairement au cas des disques, nous n'avons pas ici le temps moyen de premier passage en partant d'un point source quelconque situé à l'intérieur de la sphère $\mathbf{t}_\varepsilon(r, \pi)$, nous allons donc simplifier un peu la formule 6.52 en n'utilisant que $\mathbf{t}_\varepsilon(1, \pi)$:

$$\langle \mathcal{T}_{2S} \rangle \simeq \frac{1}{\varepsilon D_{\text{part}}} \int_0^\varepsilon \left(\frac{\cos \varepsilon}{\cos \alpha} \right)^2 \mathbf{t}_\varepsilon(1, \pi) d\alpha \quad (6.56)$$

Au final, on obtient à la fois un encadrement et une formule approchée pour D_{eff} :

$$\boxed{\frac{2R^2 D_{\text{part}}}{\mathbf{t}_\varepsilon(1, \pi)} > D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}} > \frac{2R^2 \cos^2 \varepsilon D_{\text{part}}}{\mathbf{t}_\varepsilon(1, \pi)}}, \quad (6.57)$$

et :

$$\boxed{D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}} \simeq \frac{2R^2 \cos \varepsilon \sin \varepsilon D_{\text{part}}}{\varepsilon \mathbf{t}_\varepsilon(1, \pi)}} \quad (6.58)$$

Dans le tableau 6.2 et la figure 6.20, nous présentons les résultats des résolutions numériques obtenues grâce au logiciel *COMSOL*, sur un réseau cubique de sphères 5x5x5, en résolvant les équations *backward*. Nous pouvons ainsi les comparer à nos résultats théoriques 6.57 et 6.58, calculés soit avec le temps moyen de premier passage exact issu d'une résolution numérique dans une seule sphère, soit du temps moyen de premier passage global.

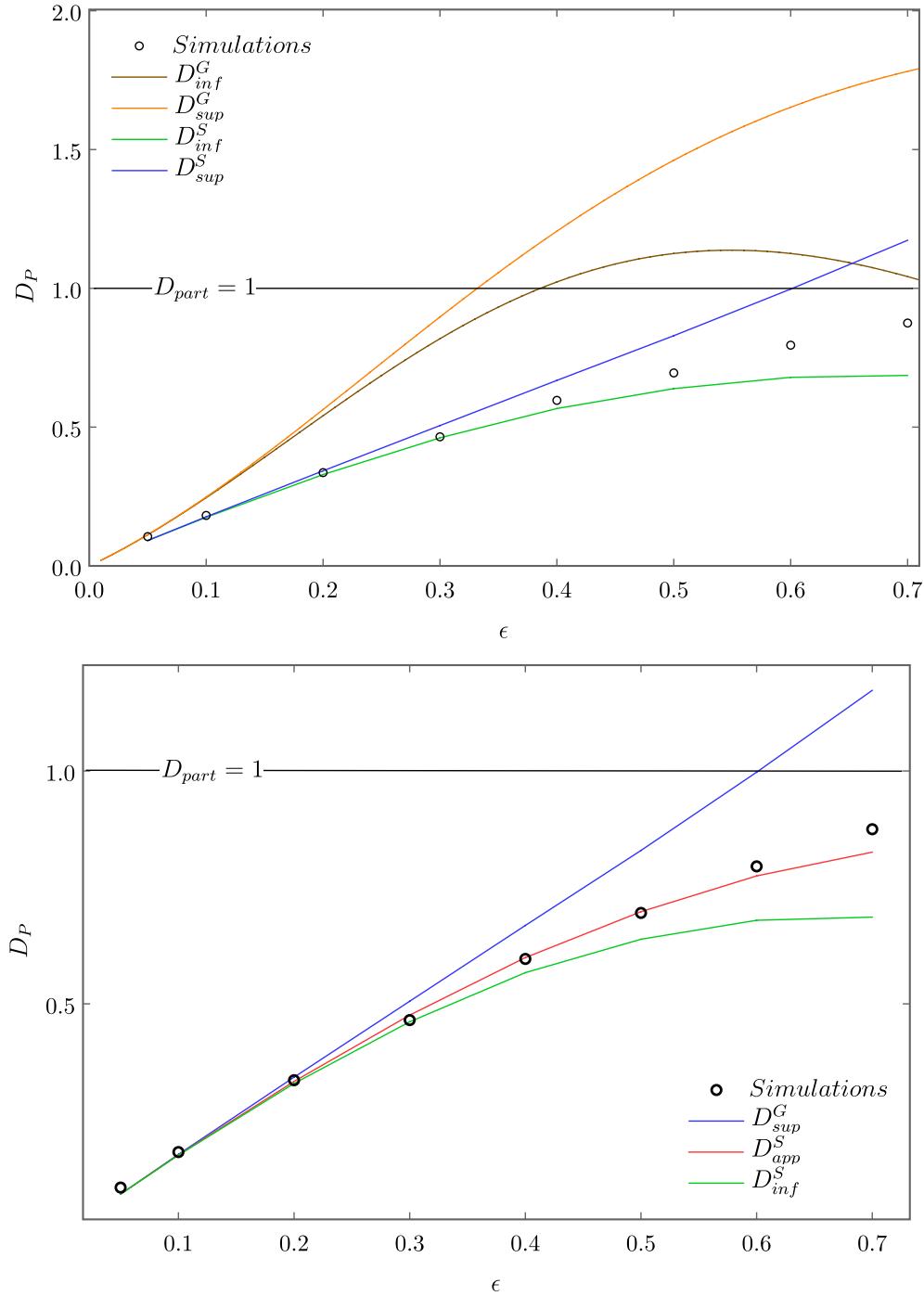


FIGURE 6.20 – Valeur du coefficient de diffusion D_{eff}^{CTRW} dans le cas d'un réseau tridimensionnel de $5 \times 5 \times 5$ sphères de rayon 1, avec des pores de demi-ouverture angulaire ϵ , avec un coefficient de diffusion propre $D_{part} = 1$, en fonction de ϵ . D_{sim} représente le coefficient de diffusion extrait de données des simulations (du logiciel *COMSOL*), par résolution des équations vers le passé. Les valeurs dites D_{inf} et D_{sup} sont données par l'encadrement 6.57, et la valeur approchée par l'équation 6.58. Haut : Les indices supérieurs D^G (respectivement D^S) représentent les coefficients de diffusion calculés à partir des équations vers le passé grâce au MFPT global (reps. au MFPT exact mais simulé). Bas : seulement les données issues des MFPT exacts sont représentées, avec en plus la version approchée D_{app}^S issue de la formule 6.58.

ε	$D_{\text{eff},\text{sim}}^{\text{CTRW}}$	$D_{\text{eff},\text{inf}}^{\text{CTRW}}$	$D_{\text{eff},\text{app}}^{\text{CTRW}}$	$D_{\text{eff},\text{sup}}^{\text{CTRW}}$	$D_{\text{G},\text{inf}}^{\text{CTRW}}$	$D_{\text{G},\text{app}}^{\text{CTRW}}$	$D_{\text{G},\text{sup}}^{\text{CTRW}}$
0.05	0.106	0.091	0.091	0.092	0.112	0.112	0.112
0.1	0.182	0.175	0.176	0.177	0.246	0.246	0.248
0.2	0.336	0.329	0.333	0.343	0.541	0.548	0.563
0.3	0.465	0.461	0.476	0.506	0.819	0.844	0.897
0.4	0.596	0.567	0.599	0.668	1.023	1.081	1.206
0.5	0.695	0.639	0.698	0.829	1.126	1.230	1.461
0.6	0.795	0.680	0.775	0.997	1.126	1.283	1.652
0.7	0.875	0.686	0.826	1.173	1.042	1.254	1.782

TABLE 6.2 – Valeur du coefficient de diffusion $D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}}$ dans le cas d'un réseau tridimensionnel de sphères de rayon 1, avec des pores de demi-ouverture angulaire ε , avec un coefficient de diffusion propre $D_{\text{part}} = 1$. Nous donnons ici les valeurs extraites de simulations D_{sim} (issues du logiciel *COMSOL*), faites pour un réseau de 5x5x5 sphères, selon la méthode décrite précédemment (avec les équations backward). Les valeurs dites D_{inf} et D_{sup} sont données par l'encadrement 6.57, et la valeur approchée par l'équation 6.58. Les valeurs dites D_{eff} (respectivement D_{G}) sont calculées avec une valeur exacte du MFPT (resp. une valeur approchée par le temps global).

Nous pouvons remarquer tout d'abord sur la figure 6.20 et sur le tableau 6.2, que les valeurs de $D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}}$ calculées avec un temps global ne sont pas satisfaisantes pour $\varepsilon > 0.05$. Au contraire, calculé avec une valeur exacte mais simulée, notre encadrement 6.57 est tout à fait valable, au moins pour $\varepsilon \geq 0.1$. De même, notre formule approchée 6.58 se montre satisfaisante, ne produisant qu'une erreur relative inférieure à 2% pour $\varepsilon \leq 0.6$.

En raison de la difficulté à résoudre précisément ces équations en 3 dimensions sur 25 sphères avec le logiciel *COMSOL*, les valeurs issues de ces simulations pour $\varepsilon \leq 0.1$ ne doivent être considérées qu'avec précaution.

6.4.3 Modèle de marche aléatoire persistante bidimensionnelle

Dans la partie précédente 6.4.2, nous avons obtenu des résultats sur le coefficient de diffusion présentant un bon accord avec les solutions issues de résolution numérique, même pour des tailles de pores grandes (et donc une grande perméabilité du milieu). Ces résultats ont été exprimés à la fois pour un réseau bidimensionnel carré de disques, et pour un réseau tridimensionnel cubique de sphères.

Cependant, comme nous avons modélisé les trajectoires de la particule dans ces milieux poreux par un modèle de marche aléatoire en temps continu (CTRW), nous n'avons pu traiter le cas d'un mouvement intermittent de type SMD, qui peut pourtant présenter un réel intérêt pour optimiser l'efficacité du déplacement de la particule dans un tel milieu. Ainsi, dans cette partie, nous étudierons le cas d'un tel mouvement dans un réseau bidimensionnel carré de disque, toujours en le comparant avec le résultat de résolution numérique, mais en employant cette fois-ci le modèle de marche aléatoire persistent (PRW). Nous pourrons ainsi observer comment l'intermittence peut aider la diffusion de la particule dans un tel milieu poreux, notamment dans le cas d'une faible permittivité ($\varepsilon \ll R$).

6.4.3.1 Simulations et validité des résultats

Le mouvement que nous allons étudier est un mouvement brownien intermittent, de type SMD (*Surface-Mediated Diffusion*), similaire à celui présenté précédemment dans les chapitres 2, 3, 4 et 5 : la particule considérée diffuse à l'intérieur des disques avec un coefficient D_2 , est absorbée sur les bords pour y diffuser avec le coefficient D_1 , avant d'être éjectée, après un temps régi par une loi exponentielle de paramètre λ , radialement à une distance a .

Ainsi, la particule peut passer d'une cavité à une autre en empruntant soit une trajectoire restant toujours à l'intérieur \mathcal{D} des disques : elle traversera alors le pore par diffusion bidimensionnelle, ou une trajectoire se déroulant sur le pourtour $\partial\mathcal{D}$ d'un disque. Deux options s'offrent alors à nous :

1. au niveau d'un pore, le bord d'un disque est adjacent au bord du disque voisin : on peut considérer que ces deux bords n'en forment en fait qu'un (qui forme un point de rebroussement au niveau du pore), et que la particule peut continuer à diffuser « normalement » sur celui-ci, sans que le passage du pore soit singulier. Ce cas est représentatif des résolutions numériques que nous avons effectuées grâce au logiciel *COMSOL*.
2. une autre solution, qui représente un choix physique tout aussi cohérent que le précédent, est de considérer qu'à chaque traversée d'un pore lors d'une phase de diffusion sur un bord, la particule est éjectée au centre du pore : tout se passe comme si la particule considère que les bords de deux cavités voisines sont disjoints et qu'elle n'a pas d'autre choix que d'être éjectée. Cette approche est très proche du raisonnement que nous avons effectué dans la section 6.3 : elle correspond même exactement au cas où $b \rightarrow 0$.

Nous allons donc exploiter la formule 6.29 :

$$D_{\text{eff}}^{PRW}(b) \simeq l^2 \left(\frac{2\langle \mathcal{T}_{12} \rangle}{\langle \mathcal{T}_{12} \rangle + \langle \mathcal{T}_{2S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{1S} \rangle} - 1 \right) \frac{1}{\langle \mathcal{T}_{1S} \rangle + \langle \mathcal{T}_{2S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{12} \rangle + 2(\langle \mathcal{T}_{3S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{13} \rangle)} \quad (6.59)$$

que nous allons appliquer avec la fonction donnant le temps moyen approché de premier passage suivante [Bénichou *et al.*, 2011b], pour une cible de demi-ouverture angulaire ε , située en $(1, \pi)$, dans un disque de rayon 1, et en partant de (r, θ) :

$$\mathbf{t}_\varepsilon(r, \theta) = \frac{R^2 - r^2}{4D_2} + \frac{R^2}{D_1} \left(1 + \lambda R^2 \frac{1 - x^2}{4D_2} \right) \psi(r, \theta), \quad (6.60)$$

où :

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta) \simeq & \varepsilon(\varepsilon - \pi) + \frac{1}{3\pi}(\pi^3 - \varepsilon^3) - \frac{2\omega^2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{L_k(\varepsilon, \omega, x)}{k} [\sin k\varepsilon + k(\pi - \varepsilon) \cos k\varepsilon] \\ & + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{r}{R} \right)^n \left(\frac{\omega^2}{\pi} \left[\sum_{k=1}^{\infty} L_k(\varepsilon, \omega, x) I_{kn} \right] - \frac{\sin n\varepsilon + n(\pi - \varepsilon) \cos n\varepsilon}{n^3} \right) \cos n\theta, \end{aligned} \quad (6.61)$$

avec : $\omega^2 = R^2 \lambda / D_1$, $x = 1 - a/R$, et :

$$\begin{aligned} I_{kn} = & (1 - \delta_{k,n}) \frac{2k}{n^3 - k^2 n} (n \cos n\varepsilon \sin k\varepsilon - k \cos k\varepsilon \sin n\varepsilon) \\ & + \delta_{k,n} \left(\pi - \varepsilon + \frac{\sin 2k\varepsilon}{2k} \right), \\ L_k(\varepsilon, \omega, x) = & \frac{(1 - x^k)(k(\pi - \varepsilon) \cos k\varepsilon + \sin k\varepsilon)}{k^3 \left[k^2 + \frac{\omega^2}{\pi} (1 - x^k)(\pi - \varepsilon + \frac{\sin 2k\varepsilon}{2k}) \right]}. \end{aligned}$$

Cette formule approchée est valable pour des cas où le produit $\lambda\varepsilon$ n'est pas trop grand : ainsi, pour pouvoir explorer plusieurs décades selon le paramètre λ , nous nous sommes restreint à des petits pores, qui représentent le cas le plus intéressant. C'est en effet pour des petits pores que l'on peut espérer qu'un mouvement de diffusion à deux états présente un avantage certain sur un mouvement diffusant uniquement à l'intérieur des disques. De ce fait, les détails de la partie précédente à propos de la taille de la cavité à considérer, au regard de ε (comme par exemple pour l'encadrement 6.49), ne sont pas pertinents ici, c'est pourquoi nous ne les aborderons pas.

Comme décrit à la partie 6.3.2, nous pourrions alors utiliser l'équation 6.32 :

$$D_{\text{eff}}^{PRW}(b=0) \simeq \frac{l^2}{2\langle \mathcal{T}_{12} \rangle} \frac{\frac{\partial \mathbf{t}_\varepsilon}{\partial r}(1, 0) - \frac{\partial \mathbf{t}_\varepsilon}{\partial r}(1, \pi)}{\frac{\partial \mathbf{t}_\varepsilon}{\partial r}(1, 0) + \frac{\partial \mathbf{t}_\varepsilon}{\partial r}(1, \pi) + 2\frac{\partial \mathbf{t}_\varepsilon}{\partial r}(1, \frac{\pi}{2})} \quad (6.62)$$

Cependant, nous nous trouvons ici dans le cas typique où cette formule n'est pas valable. En effet, le développement limité 6.31a n'est alors pas valide, la fonction $\langle \mathcal{T}_{1S} \rangle(b)$ n'étant pas forcément de classe \mathcal{C}^1 . Pour le voir, nous pouvons simplement considérer le terme \mathcal{G} de l'équation 6.61 :

$$\mathcal{G} = -\frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{r}{R} \right)^n \frac{\sin n\varepsilon + n(\pi - \varepsilon) \cos n\varepsilon}{n^3} \cos n\theta \quad (6.63)$$

Pour simplifier la démonstration, nous allons nous placer dans le cas de cible d'extension nulle ($\varepsilon = 0$). Alors, en prenant $\theta = 0$ et $r = 1 - b$ (coordonnées correspondantes au point source S) :

$$\left. \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial r} \right|_{\theta=0, r=1-b} = -\frac{2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{b}{R}\right)^{n-1} \frac{1}{n} \quad (6.64)$$

soit :

$$\left. \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial r} \right|_{\theta=0, r=1-b} \underset{b \rightarrow 0}{\sim} -\ln \frac{b}{R} \propto G_0 \left(\frac{b}{R} \right) \quad (6.65)$$

Cette équivalence est l'analogue de celle présentée par l'équation 6.34 de la partie précédente, qui exprime la divergence de la fonction de Green du système en $r = 0$ (sauf en $d = 1$).

Dans ce cas de divergence, nous avons alors la propriété remarquable exprimé par l'équation 6.35 :

$$D_{\text{eff}}^{PRW}(b=0) = \frac{l^2}{2\langle T_{12} \rangle} = D_{\text{eff}}^{CTRW} \quad (6.66)$$

Ainsi, même si le modèle de marche aléatoire en temps continu CTRW ne peut s'appliquer dans ce cas de mouvement de diffusion SMD, nous pouvons *a priori* appliquer « brutalement » le résultat 6.13, exprimant le coefficient de diffusion dans le milieu poreux en fonction seulement du temps moyen de traversée de la cavité $\langle T_{12} \rangle$.

Application du résultat D_{eff}^{CTRW} : Comme on peut le voir sur la première figure 6.21, notre théorie n'est pas toujours en accord avec les simulations obtenues avec le logiciel *COMSOL*, surtout pour les valeurs extrêmes du paramètre de désorption λ . Voici plusieurs remarques sur les désaccords que l'on peut observer :

- Lorsque le quotient $\omega^2 = \frac{\lambda R^2}{D_1}$ est trop faible (typiquement inférieur à 100), les résolutions numériques donnent des résultats qui peuvent être très différents de notre théorie. On remarque par ailleurs que le coefficient D_{eff} semble tendre vers 0 lorsque $\lambda \rightarrow 0$ en ce qui concerne ces simulations, contrairement aux données théoriques. Cette différence s'explique par les règles différentes qui régissent le changement de cavité : dans le cas des simulations, pour $\lambda \ll D_1$, la particule peut rester indéfiniment sur le premier pourtour d'une cavité qu'elle atteint, et continuer de diffuser sur ce bord en forme d'étoile partagé entre quatre cavités voisines. Pour $\lambda \rightarrow 0$, nous tendons donc bien vers une saturation presque immédiate du déplacement quadratique moyen, et le coefficient de diffusion tend bien vers 0. Comme notre théorie repose sur une « téléportation » de la particule à une distance b du centre du pore, nous ne sommes alors pas confrontés à ce problème de particule absorbée indéfiniment sur un bord de taille finie. Ce problème persiste même dans la limite $b \rightarrow 0$ dans le cas de pores non ponctuels ($\varepsilon > 0$).
- Dans le cas inverse, lorsque le facteur $\omega^2 \varepsilon$ est trop grand (typiquement supérieur à 100, ce qui donne $\lambda \gg \frac{D_1}{R^2 \varepsilon}$), la formule 6.60 donnant le MFPT devient trop imprécise : c'est pourquoi nos expressions théoriques ne sont plus en accord avec les simulations.

Entre ces deux cas extrêmes, sur un intervalle $[100 \frac{D_1}{R^2}, 100 \frac{D_1}{R^2 \varepsilon}]$, notre théorie donne des résultats tout à fait satisfaisants, comme le montre la deuxième figure 6.21. En outre, plus l'ouverture des pores sera petite, plus cet intervalle sera large, et donc intéressant.

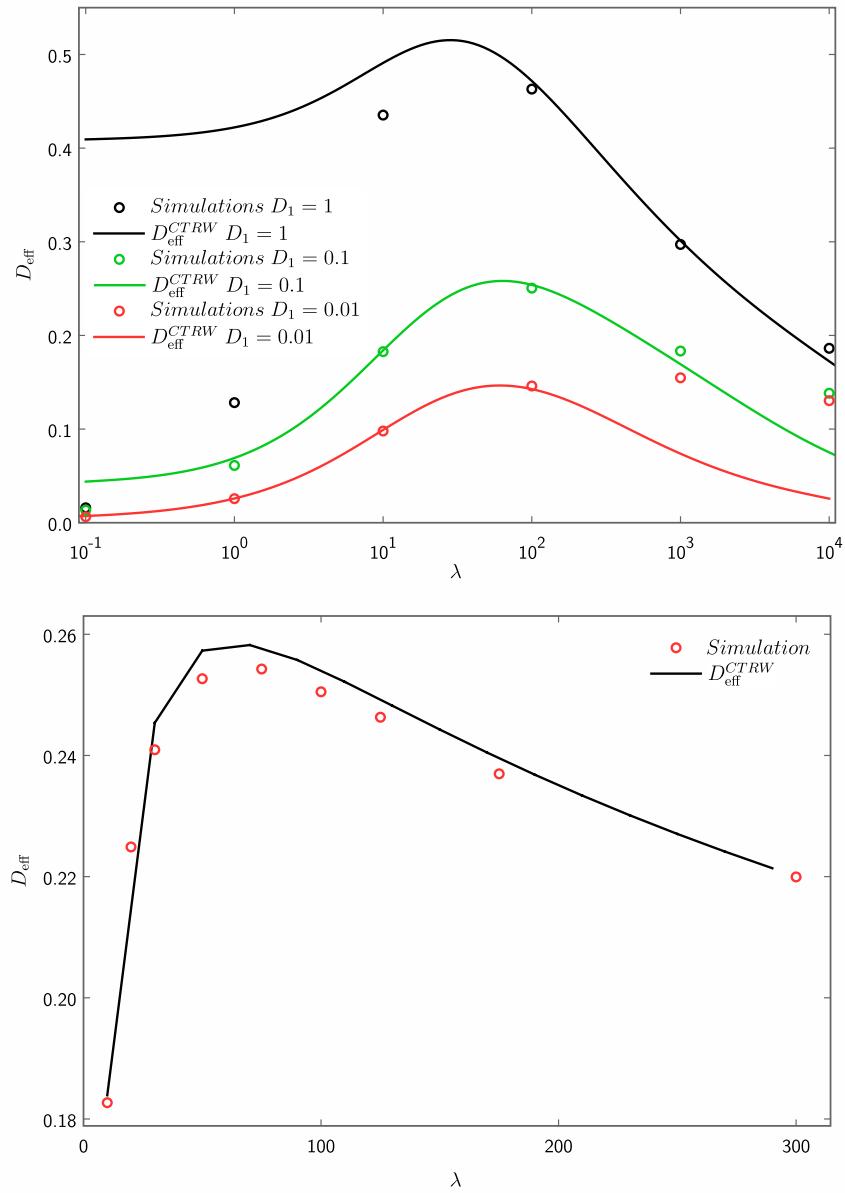


FIGURE 6.21 – Valeur du coefficient de diffusion D_{eff} en fonction de λ , dans le cas d'un réseau bidimensionnel de 7x7 disques de rayon 1, avec des pores de demi-ouverture angulaire $\varepsilon = 0.01$, avec une distance de ré-éjection $a = 0.1$, un coefficient de diffusion propre à l'intérieur des disque $D_2 = 1$, pour différentes valeurs du coefficient de diffusion propre sur le bord D_1 . Les cercles représentent les données issues des simulations (du logiciel *COMSOL*), par résolution des équations vers le passé. Les valeurs dites D_{eff}^{CTRW} sont données par le résultat 6.13, et calculées grâce au temps approché de l'équation 6.60. Haut : Trois valeurs différentes pour D_1 : 1, 0.1 et 0.01, échelle logarithmique selon λ . Bas : Une seule valeur $D_1 = 0.1$, avec une échelle linéaire selon λ .

Application du résultat $D_{\text{eff}}^{\text{PRW}}$: Afin de vérifier le comportement des formules issues de l'approche PRW, en nous affranchissant du problème évoqué ci-dessus des différentes règles de changement de cavité, nous avons voulu comparer la formule 6.16, rappelée ici :

$$D_{\text{eff}}^{\text{PRW}} = \frac{1 - [\tilde{P}_{1S} - \tilde{P}_{2S}]}{1 + [\tilde{P}_{1S} - \tilde{P}_{2S}]} \frac{l^2}{4\langle \tilde{T}_{\text{esc}} \rangle}, \quad (6.67)$$

avec des simulations selon une méthode de Monte-Carlo dans un réseau de disques, avec éjection d'une distance b à chaque changement de cavité. L'ajout de cette distance, si elle n'est pas trop faible, permet de rendre réalisables ces simulations de Monte-Carlo. Sur la figure 6.22, les données issues de ces simulations sont comparées à la formule 6.16, où les quantités \tilde{P} et $\langle \tilde{T}_{\text{esc}} \rangle$ sont issues de simulations (ainsi l'incertitude sur le MFPT à grand λ n'est plus présente). Nous avons aussi ajouté les données de la formule 6.20 :

$$D_{\text{eff}}^{\text{PRW}} \simeq \frac{1 - [\tilde{\Pi}_{1S} - \tilde{\Pi}_{2S}]}{1 + [\tilde{\Pi}_{1S} - \tilde{\Pi}_{2S}]} \frac{l^2}{4\langle \tilde{T}_{\text{esc}} \rangle}, \quad (6.68)$$

que l'on peut calculer de façon théorique, mais non exacte du fait de l'approximation $\tilde{P} \simeq \tilde{\Pi}$.

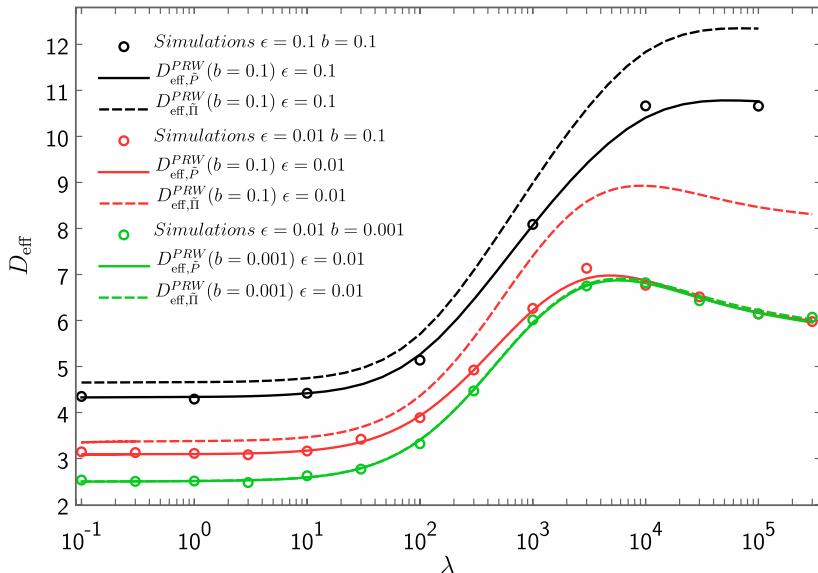


FIGURE 6.22 – Valeur du coefficient de diffusion D_{eff} en fonction de λ , dans le cas d'un réseau bidimensionnel de disques de rayon 1, avec des pores de demi-ouverture angulaire ε valant 0.1 ou 0.01, avec une distance d'éjection $a = 0.01$, des coefficients de diffusion propre $D_2 = 5$ et $D_1 = 1$. Les cercles représentent les données issues des simulations de type Monte-Carlo. Les valeurs dites $D_{\text{eff},\tilde{P}}^{\text{PRW}}$ et $D_{\text{eff},\tilde{\Pi}}^{\text{PRW}}$ sont données respectivement par les formules 6.16 et 6.20. Que ce soit pour les données issues de simulations ou théoriques, la distance de ré-éjection lors des passages de pores est b , valant 0.1 ou 0.001.

Sur la figure 6.22, on peut observer que dans tous les cas, la formule 6.16 donne des résultats en accord avec les simulations, ce qui valide notre approche PRW. Quand à la formule 6.20, elle n'est valable logiquement qu'à b très faible (ici $b = 0.001$). Dans le cas de mouvement plus classique, c'est-à-dire sans éjection lors du franchissement de pores, nous prenons la limite $b \rightarrow 0$: la distinction entre les formules 6.16 et 6.20 n'a plus lieu d'être.

La connaissance des fonctions $\tilde{\Pi}$ nous permet donc d'obtenir de façon tout à fait satisfaisante, grâce au résultat 6.16, le coefficient de diffusion dans ce milieu poreux parfaitement ordonné, avec éjection à chaque changement de pore : l'approche PRW est ainsi validée. Les résultats sur un tel mouvement peuvent être comparés à ceux issus de simulations de Monte-Carlo, tant que la distance b d'éjection n'est pas trop petite. En effet, dans la limite $b \rightarrow 0$, le temps nécessaire pour ces simulations diverge.

C'est ainsi que pour le cas d'un mouvement continu lors du changement de cavité (pas d'éjection), nos résultats ont été comparés aux résultats de résolutions numériques issues du logiciel *COMSOL*. Ces résolutions présentent également des avantages listés dans l'annexe H : nous pouvons citer entre autres la rapidité d'obtention de ces résultats, quelque soit les valeurs des paramètres D_1 , D_2 ou λ , ainsi que la liberté sur la géométrie des cavités.

6.4.3.2 Comportements spécifiques à la diffusion SMD - Optimisation

Nous allons maintenant considérer des cas spécifiques, mettant en avant des propriétés uniques dues au mouvement intermittent de type SMD. Dans un premier temps, nous allons tout d'abord nous ramener à un cas proche de celui présenté sur la figure 6.21 : nous pouvons en effet observer sur celle-ci que les courbes $D_{\text{eff}}(\lambda)$ peuvent être non monotones en λ .

Nous pouvons expliquer simplement cette non-monotonie. Pour des faibles valeurs de λ , pour que la particule se déplace plus efficacement dans le milieu, il est intéressant d'augmenter cette valeur de λ dans le cas où la valeur de coefficient D_1 est trop faible par rapport à D_2 : ce déplacement est effectivement plus rapide sur $\partial\mathcal{D}$. D_{eff} est alors une fonction croissante de λ . Pour de plus grandes valeurs de λ , il devient défavorable d'augmenter encore λ si ε est petit, car il bien plus difficile d'atteindre un pore séparant deux cavités en diffusant à l'intérieur du disque $\mathring{\mathcal{D}}$ plutôt que sur son pourtour $\partial\mathcal{D}$. On voit donc que pour avoir une non-monotonie marquée de D_{eff} en fonction de λ , il nous faut prendre ε le plus petit possible (ce qui rend les résolutions numériques moins aisées), et D_1 le plus faible possible. Cependant, nous devons être attentif à toujours faire en sorte que le changement de monotonie intervienne encore dans l'intervalle de « confiance » $[100D_1, 100\frac{D_1}{\varepsilon}]$, concernant l'accord entre nos résultats théoriques et ceux issus des résolutions numériques. Ainsi, nous avons choisi de présenter sur la figure 6.23 un cas avec $D_2 = 1$, $D_1 = 0.1$ et $\varepsilon = 0.002$.

Sur cette figure 6.23, nous pouvons observer que nos théories prédisent avec précision la présence d'un maximum marqué en λ . Le réel intérêt de cette non monotonie réside dans le fait que $D_{\text{eff}}(\lambda \rightarrow \infty) < \text{Max}(D_{\text{eff}})$. La valeur $D_{\text{eff}}(\lambda \rightarrow \infty)$ représente un cas sans intermittence, proche du cas purement réfléchissant (il faudrait encore prendre la limite $a \rightarrow 0$), et nous montrons qu'il peut être avantageux, si nous cherchons un grand coefficient de diffusion, d'utiliser des phases de diffusion sur les bords.

En outre, sur cette même figure 6.23, nous avons aussi représenté le coefficient effectif pour des pores ponctuels, $D_{\text{eff}}^{\text{CTRW}}(\varepsilon = 0)$, qui présente l'intérêt d'être calculé avec une expression du MFPT exacte. Nous pouvons alors remarquer que cette courbe est moins précise que celle considérant réellement la taille des pores, mais en contrepartie ne semble pas souffrir d'un changement de comportement pour $\lambda > 10^4$ (la courbure se rapproche de celle de la courbe des résultats de la résolution numérique). Ce comportement nous conforte dans l'hypothèse émise précédemment : le fait que nos prédictions théoriques pour de grandes valeurs de λ , à des tailles de pore $\varepsilon > 0$, ne soient pas en accord avec les résolutions numériques proviendrait de l'imprécision de la formule approchée donnant les MFPT. Cette imprécision est d'autant plus visible que même si ici $\varepsilon = 0.002$ est très petit, la valeur de D_{eff} à grand λ est très sensible à ce paramètre : en effet, dans ce cas

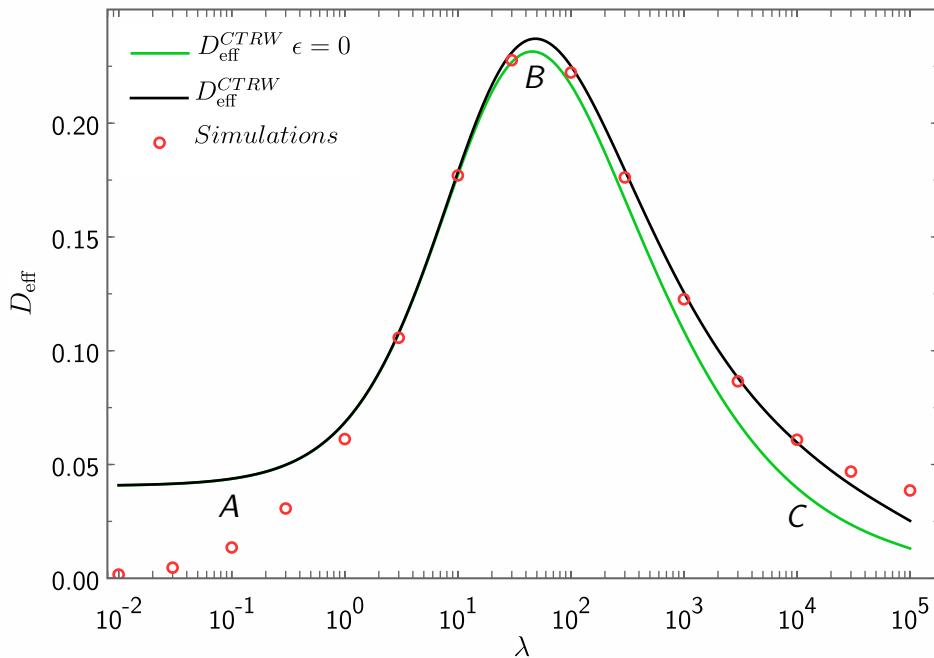


FIGURE 6.23 – Valeur du coefficient de diffusion D_{eff} en fonction de λ (échelle logarithmique), dans le cas d'un réseau bidimensionnel de 7×7 disques de rayon 1, avec des pores de demi-ouverture angulaire $\varepsilon = 0.002$, avec une distance de ré-éjection $a = 0.1$, des coefficients de diffusion propres $D_2 = 1$ et $D_1 = 0.1$. Les cercles représentent les données issues des simulations (du logiciel *COMSOL*), par résolution des équations vers le passé. Les valeurs dites D_{eff}^{CTRW} sont données par le résultat 6.13, et calculées grâce au temps approché de l'équation 6.60. La valeur $D_{\text{eff}}^{CTRW}(\varepsilon = 0)$ est aussi calculée grâce à la formule 6.13, en utilisant toujours l'équation 6.60 pour le MFPT. Cette expression du MFPT est en générale approchée, mais elle est exacte dans le cas d'une cible ponctuelle.

de figure, le passage d'une cavité à une autre se fait essentiellement par diffusion à l'intérieur des cavités, la taille des ouvertures est donc un paramètre très important.

Afin de mieux comprendre la non-monotonie montrée sur la figure 6.23, nous avons fait figurer sur les courbes trois zones, notées A , B et C , que nous allons analyser en observant la propagation de la probabilité de présence dans le milieu poreux. Les figures 6.25, 6.26 et 6.24 illustrent cette évolution du propagateur $W(\mathbf{r}, t | 0)$ en fonction du temps, pour le même jeu de paramètres que la figure 6.23. Nous avons choisi trois valeurs de λ différentes, caractéristiques des trois régimes différents. La zone A est représentée sur la figure 6.25, et correspond à $\lambda = 0.1$. De même, la zone B est représentée sur la figure 6.26, et correspond à $\lambda = 40$. Enfin la zone le zone B est représentée sur la figure 6.24, et correspond à $\lambda = 10^4$.

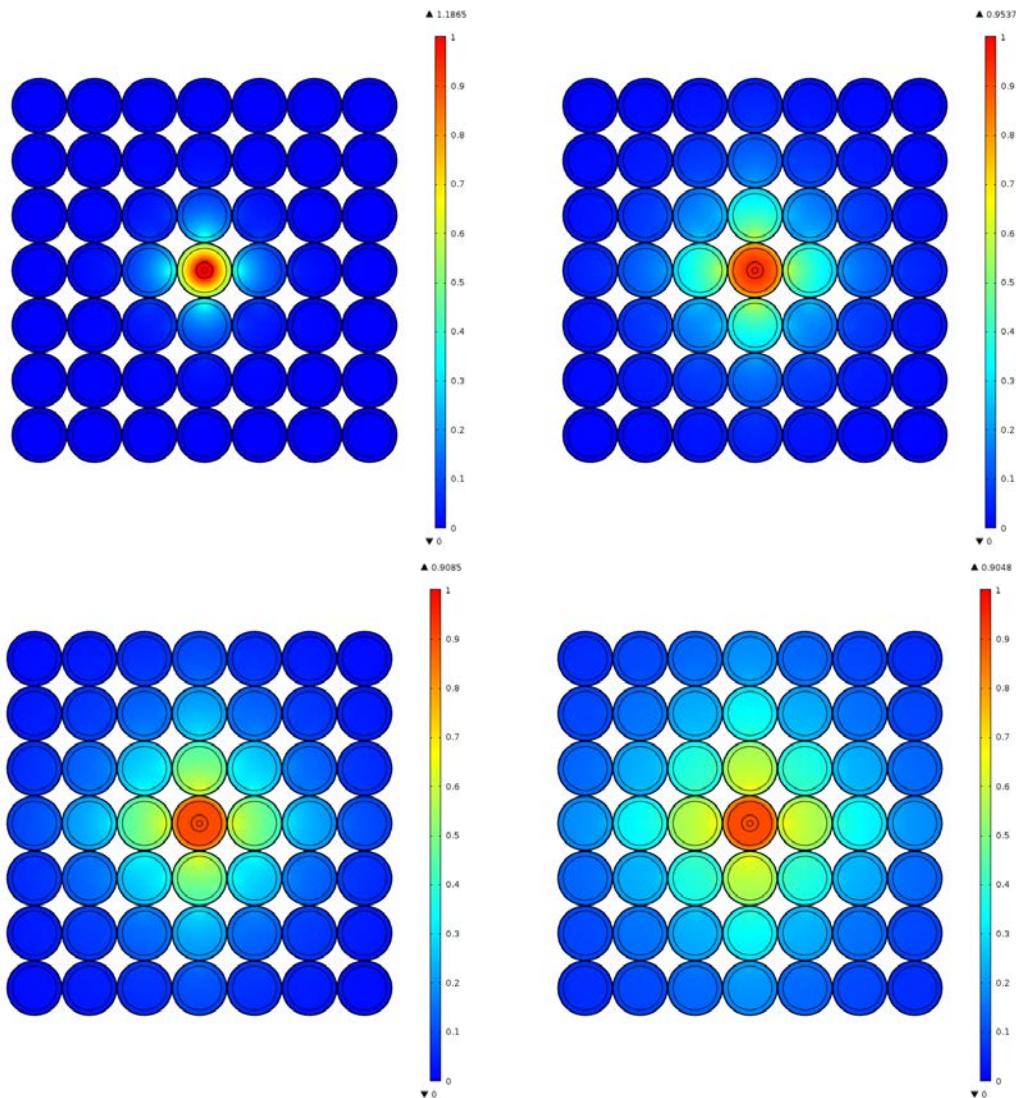


FIGURE 6.24 – Images issues du logiciel *COMSOL* montrant la diffusion de la probabilité de présence d'une particule en fonction du temps, initialement placée au centre, sur un réseau biddenionnel de 7x7 disques, avec des pores de demi-ouverture angulaire $\varepsilon = 0.002$, des coefficients de diffusion propres $D_2 = 1$ et $D_1 = 0.1$, une distance de ré-éjection $a = 0.1$ et $\lambda = 10^4$. Afin de mieux voir les variations, la quantité représentée est $W(\mathbf{r}, t | 0)^{1/10}$. Évolution temporelle, de gauche à droite, puis de haut en bas : $t = 1$, puis $t = 2$, puis $t = 4$ et enfin $t = 10$.

Zone C, $\lambda = 10^4$: La figure 6.24 , représentant la zone C , est présentée la première car c'est sans doute la plus simple à interpréter : à cette valeur $\lambda = 10^4$, la particule passe la majorité du temps dans le volume intérieur $\mathring{\mathcal{D}}$, et nous pouvons observer effectivement que la valeur du propagateur s'homogénéise très rapidement dans chaque nouvelle cavité atteinte. Le passage d'une cavité à une autre se faisant presque uniquement par une trajectoire diffusant à l'intérieur des disques, l'évolution du propagateur suit en fait la disposition du réseau formé par les pores : on voit que cette probabilité se propage selon un carré incliné de $45^\circ \diamondsuit$, suivant ainsi la géométrie du réseau réciproque formé par les pores.

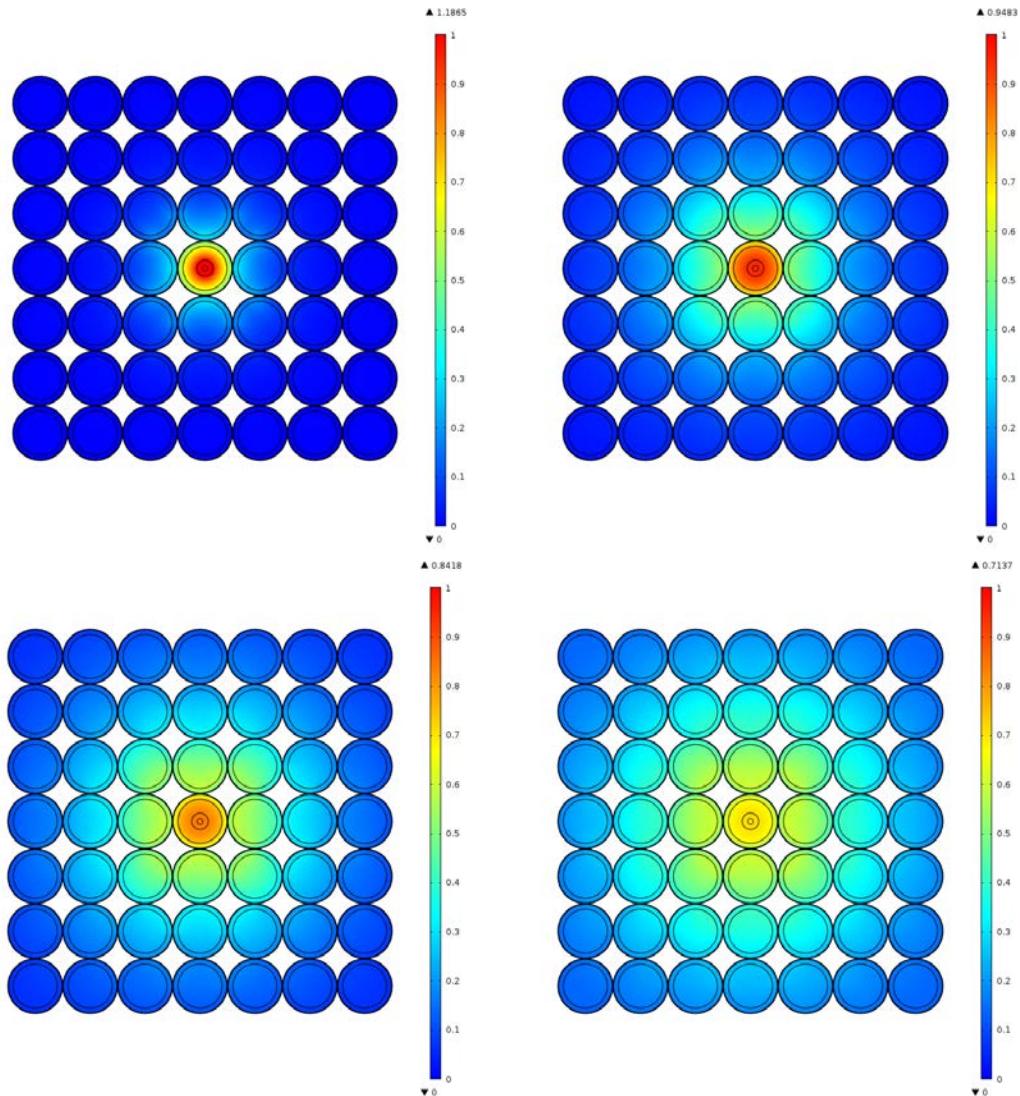


FIGURE 6.25 – Images issues du logiciel *COMSOL* montrant la diffusion de la probabilité de présence d'une particule en fonction du temps, initialement placée au centre, sur un réseau bidimensionnel de 7x7 disques, avec des pores de demi-ouverture angulaire $\varepsilon = 0.002$, des coefficients de diffusion propres $D_2 = 1$ et $D_1 = 0.1$, une distance de ré-éjection $a = 0.1$ et $\lambda = 0.1$. Afin de mieux voir les variations, la quantité représentée est $W(\mathbf{r}, t | 0)^{1/10}$. Évolution temporelle, de gauche à droite, puis de haut en bas : $t = 1$, puis $t = 2$, puis $t = 4$ et enfin $t = 10$.

Zone A, $\lambda = 0.1$: La figure 6.25 représente le cas opposé : à cette valeur $\lambda = 0.1$, la propagation se fait en suivant les bords. Or, dans nos simulations, les bords des cavités voisines sont jointifs, et la particule peut alors visiter les quatre cavités concernées sans jamais être éjectée. Nous pouvons alors adopter une autre vision de notre problème : on peut considérer que notre particule diffuse dans un espace « libre » mais rempli régulièrement d'obstacles, comme présenté sur la figure 6.2. Cependant, les obstacles sont ici absorbants en forme d'étoile à quatre branches ; et nous pouvons observer qu'effectivement la probabilité de présence se propage selon un carré \square , suivant ainsi la forme du réseau formé par les obstacles.

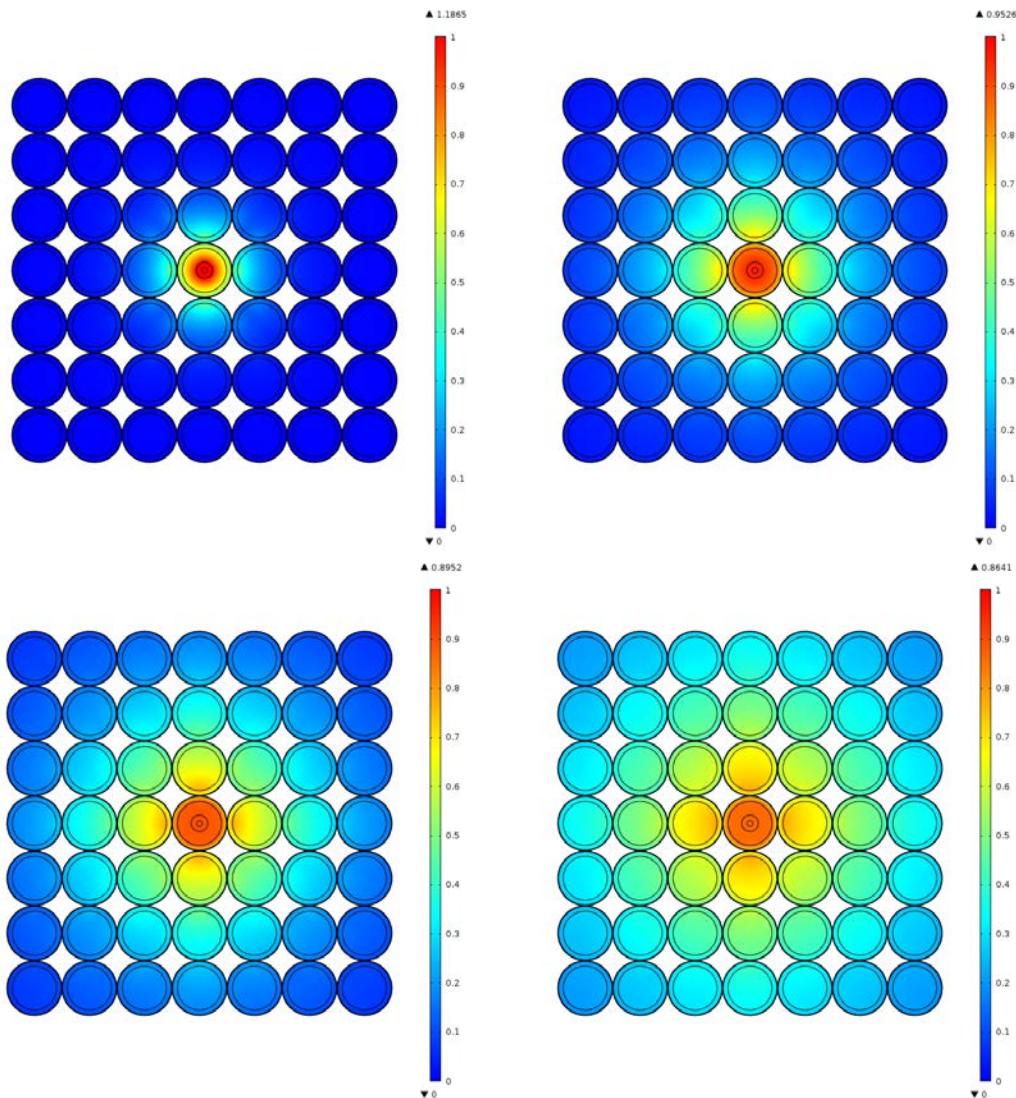


FIGURE 6.26 – Images issues du logiciel *COMSOL* montrant la diffusion de la probabilité de présence d'une particule en fonction du temps, initialement placée au centre, sur un réseau bidimensionnel de 7x7 disques, avec des pores de demi-ouverture angulaire $\varepsilon = 0.002$, des coefficients de diffusion propres $D_2 = 1$ et $D_1 = 0.1$, une distance de ré-éjection $a = 0.1$ et $\lambda = 40$. Afin de mieux voir les variations, la quantité représentée est $W(\mathbf{r}, t | 0)^{1/10}$. Évolution temporelle, de gauche à droite, puis de haut en bas : $t = 1$, puis $t = 2$, puis $t = 4$ et enfin $t = 10$.

Zone B, $\lambda = 40$: La dernière zone B , située au niveau du maximum de la courbe de $D_{\text{eff}}(\lambda)$ ($\lambda = 40$), est représentée sur la figure 6.26. Cette zone présente des caractéristiques à mi-chemin entre les deux zones extrêmes A et C : logiquement la forme de propagation de la probabilité est intermédiaire entre les deux carrés précédents, et donc proche d'un cercle. On peut aussi voir que c'est bien cette valeur de λ qui optimise la progression de la particule dans notre réseau. En effet, nous pouvons voir que la particule profite des phases de diffusion le long des pourtours des disques pour passer d'une cavité à une autre, puis est éjectée à l'intérieur de la cavité : elle progresse ensuite par diffusion volumique bidimensionnelle.

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons traité un sujet qui semblait, au premier abord, éloigné de ceux abordés précédemment : il s'agissait d'étudier la diffusion d'une particule dans un milieu poreux.

Dans ce but, nous avons modélisé ce milieu poreux par un réseau ordonné de cavités strictement identiques. Ces cavités sont jointives, de sorte que des pores symbolisent la zone permettant de passer d'une de ces cavités, à une autre. Ces cavités étant identiques, nous avons pu, à partir de la connaissance de quantités de premier passage (essentiellement des temps moyens de premier passage et des probabilités de splitting), exprimer simplement le coefficient de diffusion de la particule dans ce milieu complexe. Nous avons ensuite comparé nos résultats aux résolutions numériques dans le cadre d'un réseau carré (respectivement cubique) de disques (resp. sphères).

D'un point de vue théorique, nous nous sommes appuyés sur deux modèles distincts : le premier modélise la trajectoire de la particule par une marche aléatoire en temps continu sur un réseau. Ce modèle nous a permis d'obtenir des résultats convaincants, en comparaison aux résultats de résolutions numériques, pour un simple mouvement brownien sans intermittence.

La deuxième modélisation reposait sur une analogie avec les marches aléatoires persistantes sur réseau. Ce modèle présentait l'avantage de pouvoir traiter le cas d'un mouvement de diffusion intermittent de type SMD. Dans ce dernier cas l'expression du coefficient de diffusion effectif se ramène à une expression très simple, ne faisant intervenir que le MFPT de traversée de la cavité. En outre, cette expression est en fait la même que celle du cas sans intermittence : le modèle de marche aléatoire en temps continu, même s'il ne peut s'appliquer dans le cas avec intermittence, donne dans les faits le bon résultat.

Ce résultat 6.13 est tout à fait remarquable et pratique, car il ne dépend que du temps moyen de traversée de la cavité : nous pourrions donc l'appliquer à d'autres mouvements, et/ou dans d'autres cavités (la connaissance, même numérique, d'un seul MFPT est suffisante).

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'apport que pouvait présenter un mouvement de type SMD, comparé à un simple mouvement brownien. Est-ce que des phases de diffusion surfacique peuvent aider le déplacement de la particule dans ce milieu complexe ? Nous avons ainsi pu observer le rôle joué par les différents paramètres, et voir de façon graphique les différents comportements de diffusion en fonction de l'affinité de la particule avec la surface. Nous avons ainsi montré que le coefficient de diffusion effectif peut être rendu maximal en choisissant bien la valeur du taux de désorption λ .

Ces différents résultats et observations pourront être appliqués à l'étude et à l'optimisation de réaction de catalyse hétérogène en milieu poreux.

Synthèse des principaux résultats

Tableau des résultats des observables de premier passage étudiées dans cette thèse, pour un mouvement de type SMD (*Surface-Mediated Diffusion*).

DISQUE :

W_{stat}	- expression exacte, 3.33
H	- expression exacte, 3.35
$* \varepsilon = 0$	
MFPT	- expression exacte [Bénichou <i>et al.</i> , 2011b]
P. Splitting	- expression exacte, 2.11
MCT	- expression exacte, 2.3 avec 2.11
Variance CT	- expression exacte, 5.14 avec 2.11 et 5.16
P. Réaction	- expression approchée, 5.19
$* \varepsilon > 0$	
MFPT	- expression approchée, 4.4
GMFPT	- expression approchée, 4.16
P. Splitting	- expression approchée, 5.3 et 5.3, avec 5.5
MCT	- approchée, 2.3 avec 5.3 et 5.3

SPHÈRE :

$* \varepsilon > 0$	
MFPT	- expression approchée, 5.9
P. Splitting	- expression approchée, 5.8 avec 5.9
MCT	- expression approchée, 5.22 avec 5.8

FORME QUELCONQUE :

W_{stat}	- expression approchée, 4.38
$* \varepsilon > 0$	
MFPT	- expression approchée, E.10
GMFPT	- expression approchée, 4.30 ou E.4

Conclusion et perspectives

Conclusion : Dans l'ensemble de ce travail, nous avons étudié plusieurs observables de premier passage pour un mouvement de diffusion intermittent de type SMD (*Surface-Mediated Diffusion*). Les différents résultats obtenus sont résumés dans le formulaire synthétique 6.5.

Ainsi, nous avons pu exprimer :

- de façon exacte, le temps moyen de premier passage, la probabilité de splitting et le territoire moyen exploré dans le cadre de notre modèle minimal en géométrie circulaire, avec des cibles ponctuelles situées sur le cercle $\partial\mathcal{D}$.
- ces mêmes quantités, mais pour des cibles étendues spatialement. Le calcul se fait alors en utilisant les pseudo-fonctions de Green comme quantités intermédiaires, et donne des résultats approchés, mais en excellent accord avec ceux issus des simulations numériques effectuées.
- le temps moyen de premier passage pour une cible volumique, c'est-à-dire située à l'intérieur du domaine confiné, toujours de façon approchée.
- et enfin le coefficient de diffusion dans un milieu poreux constitué de cavités identiques réparties aux noeuds d'un réseau ordonné.

En outre, toutes les expressions approchées que nous avons données se révèlent exactes dans le cas de cibles ponctuelles (quand cette limite a un sens).

En étudiant ces observables, nous avons toujours eu à l'esprit la question de leur optimisation potentielle vis-à-vis de l'affinité de la particule avec la surface $\partial\mathcal{D}$. Nous avons notamment porté un intérêt particulier à l'avantage que pouvait présenter un tel mouvement intermittent de type SMD, par rapport à un simple mouvement brownien (avec parois réfléchissantes). Nous avons alors pu montrer que :

- la recherche de cibles volumiques pouvait être accélérée si la particule utilisait des phases de diffusion surfacique. Cette propriété est d'autant plus marquée que la particule ne peut pas trouver une cible volumique en restant absorbée sur la surface $\partial\mathcal{D}$. Ce résultat pourrait justifier certaines stratégies observées dans la nature (notamment le comportement thigmotactique de certains animaux), et se retrouve dans certains algorithmes employés en robotique.
- le territoire moyen exploré sur la surface $\partial\mathcal{D}$ peut être rendu maximal ou minimal en choisissant convenablement la valeur du paramètre de désorption λ . Une valeur optimale de λ peut en effet, si nous imaginons la surface $\partial\mathcal{D}$ couverte de sites actifs, optimiser la probabilité de survie (ou, au contraire, la probabilité de réaction) de la particule. Cette représentation d'une surface couverte de sites actifs modélise par exemple une réaction de catalyse hétérogène : une optimisation de la probabilité de réaction, même faible, pourrait avoir un impact potentiel du point de vue industriel.
- le coefficient de diffusion dans un milieu poreux peut lui aussi être optimisé vis-à-vis du taux de désorption λ . Nous pouvons ainsi améliorer les propriétés de transport dans ces milieux complexes.

Nous avons ainsi étendu des résultats connus dans le cas d'un simple mouvement brownien à un mouvement intermittent de type SMD, et présenté dans quelle mesure ces processus intermittents peuvent être avantageux.

Perspectives : Plusieurs perspectives de recherches futures, inspirées par ce travail, peuvent être envisagées.

Dans un premier temps, l'extension immédiate de ce travail, déjà abordée dans l'annexe E, est le développement des résultats obtenus dans le cas d'un disque à d'autres géométries. Nous ne pouvons espérer des formules tenant compte exactement de la forme précise du domaine, mais des résultats approchés, s'appuyant sur des raisonnements qualitatifs. Dans l'annexe E, nous développons plusieurs approches, plus ou moins complexes, pour obtenir le MFPT dans des ellipses, triangles ou sphères. Ces approches peuvent prendre en compte divers paramètres comme la taille de la cible ou sa position (proche d'un bord, ou plutôt centrée,). L'approche qui nous semble la plus prometteuse se fonde sur la comparaison de la forme du domaine, vu de la position de la cible, à un disque : ainsi nous nous ramenons à la géométrie circulaire de notre modèle minimal. Cependant, dans le cas d'un triangle, cette approche ne donne pas vraiment satisfaction : nous pourrions alors envisager d'autres approches, basées par exemple sur la forme locale d'un domaine (par exemple en la caractérisant par le rayon de courbure, qui peut être infini).

L'annexe F présente quant à elle une extension des résultats sur le MCT à d'autres géométries. Cette analyse est toujours fondée sur des raisonnements qualitatifs, mais nous permet d'obtenir des ordres de grandeurs du taux de désorption λ optimal.

Pour « accompagner » ces résultats dans des domaines variés, les simulations de type Monte-Carlo ne sont pas adaptées. En effet, les algorithmes de telles simulations peuvent devenir extrêmement complexes à mesure que le domaine s'éloigne d'une forme circulaire ou rectangulaire. C'est pourquoi nous avons majoritairement utilisé, dans l'annexe E, la résolution des équations par la méthode des éléments finis, via le logiciel *COMSOL*. Cependant, il est difficile de prendre en compte l'éjection normale à $\partial\mathcal{D}$ à une distance a dans ce type de simulation. De plus, ce logiciel de type « boîte noire » ne permet pas d'avoir une idée claire de l'erreur commise dans la résolution.

Néanmoins, il serait intéressant de conserver les avantages d'une telle résolution numérique (rapidité, forme du domaine facile à prendre en compte). C'est pourquoi il nous semble pertinent d'étudier la résolution numérique des équations par une méthode des éléments finis via un logiciel certes moins facile à prendre en main, mais plus en accord avec nos attentes, laissant plus de contrôle sur les paramètres fondamentaux de la résolution.

En se rapportant au chapitre 6, traitant de milieux poreux, nous pouvons aussi essayer d'étendre nos résultats sur le territoire moyen exploré et la probabilité de réaction, à un tel milieu. Il faudra alors optimiser cette probabilité de réaction de la particule, ainsi que son déplacement dans le milieu. Toujours en ayant à l'esprit la modélisation d'un système industriel de catalyse hétérogène, nous pourrions aussi calculer cette probabilité de réaction, mais en ajoutant, en plus du mouvement brownien intermittent, un terme de déplacement balistique : nous serons ainsi exactement dans le cas d'un écoulement fluide dans un milieu poreux.

Enfin, une dernière piste d'extension concerne les observations faites sur le comportement thigmotactique de certains animaux : si la phase de mouvement volumique peut effectivement être modélisée par un mouvement brownien, la phase surfacique est quant à elle plutôt de nature balistique. Nous pourrions alors étendre nos résultats dans un nouveau modèle minimal, mélangeant les phases de diffusion (dans le volume) et des phases balistiques (absorbées sur la surface). Nous avons déjà calculé la probabilité de splitting pour un tel mouvement intermittent dans un disque avec des cibles ponctuelles : la résolution des équations est très proche de celle que nous avons effectuée dans l'annexe A, ce qui nous laisse espérer une généralisation facile de nos résultats à cette nouvelle classe de processus de type SMD.

Disque : Calcul exact de la probabilité de splitting pour une cible ponctuelle

Dans cette annexe, nous présentons en détails le calcul menant au résultat 2.11, donnant la probabilité de splitting $\Pi_{TS} = \Pi(R, \theta_T | r, \theta)$ d'atteindre une cible T située en (R, θ_T) , partant du point source S situé en (r, θ) , avant de sortir du disque de rayon R par la cible O située en $(R, 0)$. Dans ce calcul, les deux cibles T et O ont une extension spatiale nulle. Dans la suite, $\Pi(R, \theta_T | r, \theta)$ sera abrégé en $\Pi(r, \theta)$ pour une meilleure lisibilité du calcul.

Cette probabilité obéit aux équations couplées suivantes :

$$\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \Pi(r, \theta) - \omega^2 [\Pi(r, \theta) - \Pi(R - a, \theta)] = 0, \quad (\text{A.1})$$

$$\Delta \Pi(r, \theta) = 0, \quad (\text{A.2})$$

où $\omega^2 = R^2 \lambda / D_1$, et $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$. Dans l'équation A.1, le second terme du membre de gauche décrit le événements de désorptions aléatoires (éjection de la particule radialement à une distance a). Ces équations sont complétées par les conditions aux bords suivantes :

$$\lim_{r \rightarrow R} \Pi(r, \theta) = \Pi(R, \theta), \quad (\text{A.3})$$

$$\Pi(R, 0) = \Pi(R, 2\pi) = 0, \quad (\text{A.4})$$

$$\Pi(R, \theta_T) = 1. \quad (\text{A.5})$$

Pour résoudre les équations A.1 et A.2, nous introduisons la fonction de Green sur le cercle $G(\theta, \theta')$:

$$\frac{\partial}{\partial \theta'} G(\theta | \theta') - \omega^2 G(\theta | \theta') = \delta(\theta - \theta'), \quad (\text{A.6})$$

avec une condition aux bords de type Dirichlet : $G(0 | \theta') = G(2\pi | \theta') = 0$.

En ré-écrivant l'équation A.1) ainsi :

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \Pi(r, \theta) - \omega^2 \Pi(r, \theta) = -\omega^2 \Pi(R - a, \theta), \quad (\text{A.7})$$

on obtient :

$$\Pi(r, \theta) = h(\theta) + \int_0^{2\pi} G(\theta | \theta') [-\omega^2 \Pi(R - a, \theta')] d\theta', \quad (\text{A.8})$$

où $h(\theta)$ est une solution de l'équation homogène $h''(\theta) - \omega^2 h(\theta) = 0$ avec la condition aux bords $h(0) = h(2\pi) = 0$ et $h(\theta_T) = 1$ [Barton, 1989].

$$h(\theta) = \frac{\sinh(\omega m_{\theta, \theta_T}) \sinh(\omega(2\pi - M_{\theta, \theta_T}))}{\sinh(\omega \theta_T) \sinh(\omega(2\pi - \theta_T))}. \quad (\text{A.9})$$

Une solution générale de A.2 est alors donnée par :

$$\Pi(r, \theta) = \alpha_0 + \sum_{n=1}^{\infty} r^n (\alpha_n \cos(n\theta) + \beta_n \sin(n\theta)), \quad (\text{A.10})$$

avec les coefficients encore indéterminés α_n et β_n .

Solution pour $\theta \in [0, \theta_T]$:

Lorsque $\theta \in [0, \theta_T]$, la fonction de Green s'écrit :

$$G(\theta | \theta') = -\frac{\sinh(\omega m_{\theta, \theta'}) \sinh(\omega(\theta_T - M_{\theta, \theta'}))}{\omega \sinh(\omega \theta_T)} \quad (\text{A.11})$$

quelque soit $\theta' \in [0, \theta_T]$, et est nulle autre part. La probabilité de splitting s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \Pi(R, \theta) &= \frac{\sinh(\omega \theta)}{\sinh(\omega \theta_T)} + \frac{\omega}{\sinh(\omega \theta_T)} \int_0^{\theta_T} \sinh(\omega m_{\theta, \theta'}) \\ &\quad \times \sinh(\omega(\theta_T - M_{\theta, \theta'})) \Pi(R - a, \theta') d\theta'. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

En partageant l'intervalle d'intégration $[0, \theta_T]$ en deux sous-intervalles, $[0, \theta]$ et $[\theta, \theta_T]$, et en substituant l'équation A.10, nous obtenons :

$$\Pi(R, \theta) = \frac{\sinh(\omega \theta)}{\sinh(\omega \theta_T)} + \frac{\omega A(\theta)}{\sinh(\omega \theta_T)}, \quad (\text{A.13})$$

avec

$$\begin{aligned} A(\theta) &= \alpha_0 N_0(0, \theta, \theta_T) \\ &\quad + \sum_{n=1}^{\infty} (R - a)^n (\alpha_n N_n(0, \theta, \theta_T) + \beta_n O_n(0, \theta, \theta_T)), \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

où nous avons introduit les notations suivantes :

$$\begin{aligned} J_n(\theta_-, \theta) &\equiv \int_{\theta_-}^{\theta} \sinh(\omega(\theta' - \theta_-)) \cos(n\theta') d\theta', \\ K_n(\theta, \theta_+) &\equiv \int_{\theta}^{\theta_+} \sinh(\omega(\theta_+ - \theta')) \cos(n\theta') d\theta', \\ L_n(\theta_-, \theta) &\equiv \int_{\theta_-}^{\theta} \sinh(\omega(\theta' - \theta_-)) \sin(n\theta') d\theta', \\ M_n(\theta, \theta_+) &\equiv \int_{\theta}^{\theta_+} \sinh(\omega(\theta_+ - \theta')) \sin(n\theta') d\theta', \\ N_n(\theta_-, \theta, \theta_+) &\equiv \sinh(\omega(\theta_+ - \theta)) J_n(\theta_-, \theta) \\ &\quad + \sinh(\omega(\theta - \theta_-)) K_n(\theta, \theta_+), \\ O_n(\theta_-, \theta, \theta_+) &\equiv \sinh(\omega(\theta_+ - \theta)) L_n(\theta_-, \theta) \\ &\quad + \sinh(\omega(\theta - \theta_-)) M_n(\theta, \theta_+). \end{aligned}$$

Après simplifications, nous obtenons :

$$\begin{aligned}\omega A(\theta) &= \alpha_0 \left[\sinh(\omega\theta_T) - \sinh(\omega\theta) - \sinh(\omega(\theta_T - \theta)) \right] \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} k_n \left[\alpha_n \left(\sinh(\omega\theta_T) \cos(n\theta) - \cos(n\theta_T) \sinh(\omega\theta) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sinh(\omega(\theta - \theta_T)) \right) \right. \\ &\quad \left. + \beta_n \left(\sinh(\omega\theta_T) \sin(n\theta) - \sin(n\theta_T) \sinh(\omega\theta) \right) \right],\end{aligned}\tag{A.15}$$

où

$$k_n \equiv (R - a)^n \frac{\omega^2}{\omega^2 + n^2}.\tag{A.16}$$

En notant :

$$F(\theta) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} k_n [\alpha_n \cos(n\theta) + \beta_n \sin(n\theta)],\tag{A.17}$$

$$S \equiv \alpha_0 + \sum_{n=1}^{\infty} k_n \alpha_n,\tag{A.18}$$

l'équation A.13 devient

$$\Pi(R, \theta) = \alpha_0 + F(\theta) + \lambda(\theta_T) \sinh(\omega\theta) + \mu(\theta_T) \sinh(\omega(\theta_T - \theta)),\tag{A.19}$$

avec

$$\lambda(\theta_T) \equiv -\frac{\alpha_0 - 1 + F(\theta_T)}{\sinh(\omega\theta_T)},\tag{A.20}$$

$$\mu(\theta_T) \equiv -\frac{S}{\sinh(\omega\theta_T)}.\tag{A.21}$$

Solution pour $\theta \in [\theta_T, 2\pi]$:

De façon similaire, nous allons résoudre ce même problème pour $\theta \in [\theta_T, 2\pi]$. La fonction de Green s'écrit alors :

$$G(\theta | \theta') = -\frac{\sinh(\omega(m_{\theta, \theta'} - \theta_T)) \sinh(\omega(2\pi - M_{\theta, \theta'}))}{\omega \sinh(\omega(2\pi - \theta_T))}\tag{A.22}$$

pour $\theta' \in [\theta_T, 2\pi]$, et est nulle autre part. Nous trouvons alors :

$$\begin{aligned}\Pi(R, \theta) &= \frac{\sinh(\omega(2\pi - \theta))}{\sinh(\omega(2\pi - \theta_T))} + \frac{\omega}{\sinh(\omega(2\pi - \theta_T))} \\ &\times \int_{\theta_T}^{2\pi} \sinh(\omega(m_{\theta, \theta'} - \theta_T)) \\ &\times \sinh(\omega(2\pi - M_{\theta, \theta'})) \Pi(R - a, \theta') d\theta',\end{aligned}\tag{A.23}$$

que l'on écrit sous la forme :

$$\Pi(R, \theta) = \frac{\sinh(\omega(2\pi - \theta))}{\sinh(\omega(2\pi - \theta_T))} + \frac{\omega B(\theta)}{\sinh(\omega(2\pi - \theta_T))}, \quad (\text{A.24})$$

avec

$$\begin{aligned} B(\theta) &= \alpha_0 N_0(\theta_T, \theta, 2\pi) \\ &\quad + \sum_{n=1}^{\infty} (R - a)^n (\alpha_n N_n(\theta_T, 2\pi) + \beta_n O_n(\theta_T, \theta, 2\pi)) \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Cette expression peut être simplifiée de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \omega B(\theta) &= \alpha_0 \left[\sinh(\omega(2\pi - \theta_T)) - \sinh(\omega(\theta - \theta_T)) - \sinh(\omega(2\pi - \theta)) \right] \\ &\quad + \sum_{n=1}^{\infty} k_n \left[\alpha_n \left(\sinh(\omega(2\pi - \theta_T)) \cos(n\theta) - \cos(n\theta_T) \sinh(\omega(2\pi - \theta)) - \sinh(\omega(\theta - \theta_T)) \right) \right. \\ &\quad \left. + \beta_n \left(\sinh(\omega(2\pi - \theta_T)) \sin(n\theta) - \sin(n\theta_T) \sinh(\omega(2\pi - \theta)) \right) \right]. \end{aligned}$$

Nous obtenons alors :

$$\Pi(R, \theta) = \alpha_0 + F(\theta) + \eta(\theta_T) \sinh(\omega(2\pi - \theta)) + \nu(\theta_T) \sinh(\omega(\theta - \theta_T)), \quad (\text{A.26})$$

avec

$$\begin{aligned} \eta(\theta_T) &\equiv -\frac{\alpha_0 - 1 + F(\theta_T)}{\sinh(\omega(2\pi - \theta_T))}, \\ \nu(\theta_T) &\equiv -\frac{S}{\sinh(\omega(2\pi - \theta_T))}. \end{aligned}$$

En combinant les équations A.19 et A.26, nous pouvons écrire la probabilité de splitting de la façon suivante :

$$\Pi(R, \theta) = \alpha_0 + F(\theta) + H(\theta), \quad (\text{A.27})$$

où

$$H(\theta) = \begin{cases} \lambda(\theta_T) \sinh(\omega\theta) + \mu(\theta_T) \sinh(\omega(\theta_T - \theta)), & (0 < \theta < \theta_T), \\ \eta(\theta_T) \sinh(\omega(2\pi - \theta)) + \nu(\theta_T) \sinh(\omega(\theta - \theta_T)), & (\theta_T < \theta < 2\pi). \end{cases} \quad (\text{A.28})$$

Le développement en série de Fourier de $H(\theta)$ donne

$$H(\theta) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} [a_n \cos(n\theta) + b_n \sin(n\theta)], \quad (\text{A.29})$$

avec les coefficients explicites a_n et b_n :

$$\begin{aligned}
a_0 &= \frac{1}{2\pi} \left[\lambda(\theta_T) J_0(0, \theta_T) + \mu(\theta_T) K_0(0, \theta_T) \right. \\
&\quad \left. + \nu(\theta_T) J_0(\theta_T, 2\pi) + \eta(\theta_T) K_0(\theta_T, 2\pi) \right], \\
a_n &= \frac{1}{\pi} \left[\lambda(\theta_T) J_n(0, \theta_T) + \mu(\theta_T) K_n(0, \theta_T) \right. \\
&\quad \left. + \nu(\theta_T) J_n(\theta_T, 2\pi) + \eta(\theta_T) K_n(\theta_T, 2\pi) \right], \\
b_n &= \frac{1}{\pi} \left[\lambda(\theta_T) L_n(0, \theta_T) + \mu(\theta_T) M_n(0, \theta_T) \right. \\
&\quad \left. + \nu(\theta_T) L_n(\theta_T, 2\pi) + \eta(\theta_T) M_n(\theta_T, 2\pi) \right].
\end{aligned}$$

En simplifiant, nous obtenons

$$\begin{aligned}
2\pi\omega a_0 &= [\lambda(\theta_T) + \mu(\theta_T)] [\cosh(\omega\theta_T) - 1] \\
&\quad + [\nu(\theta_T) + \eta(\theta_T)] [\cosh(\omega(2\pi - \theta_T)) - 1] \\
&= C \left(\frac{1 - \cosh(\omega\theta_T)}{\sinh(\omega\theta_T)} + \frac{1 - \cosh(\omega(2\pi - \theta_T))}{\sinh(\omega(2\pi - \theta_T))} \right), \tag{A.30}
\end{aligned}$$

où

$$C \equiv \alpha_0 - 1 + F(\theta_T) + S. \tag{A.31}$$

Les autres coefficients sont donnés par :

$$\begin{aligned}
(\omega^2 + n^2)\pi a_n &= \lambda(\theta_T) \left[-\omega + \omega \cosh(\omega\theta_T) \cos(n\theta_T) + n \sinh(\omega\theta_T) \sin(n\theta_T) \right] \\
&\quad + \mu(\theta_T)\omega \left[\cosh(\omega\theta_T) - \cos(n\theta_T) \right] + \nu(\theta_T)\omega \left[\cosh(\omega(2\pi - \theta_T)) - \cos(n\theta_T) \right] \\
&\quad + \eta(\theta_T) \left[-\omega + \omega \cosh(\omega(2\pi - \theta_T)) \cos(n\theta_T) - n \sinh(\omega(2\pi - \theta_T)) \sin(n\theta_T) \right] \\
&= \frac{\omega}{\sinh(\omega\theta_T) \sinh(\omega(2\pi - \theta_T))} \left[(C - S) \left(\sinh(\omega\theta_T) + \sinh(\omega(2\pi - \theta_T)) - \sinh(2\pi\omega) \cos(n\theta_T) \right) \right. \\
&\quad \left. + S \left(-\sinh(2\pi\omega) + \cos(n\theta_T)(\sinh(\omega(2\pi - \theta_T)) + \sinh(\omega\theta_T)) \right) \right], \\
(\omega^2 + n^2)\pi b_n &= \lambda(\theta_T) \left[\omega \cosh(\omega\theta_T) \sin(n\theta_T) - n \sinh(\omega\theta_T) \cos(n\theta_T) \right] \\
&\quad + \mu(\theta_T) [n \sinh(\omega\theta_T) - \omega \sin(n\theta_T)] - \nu(\theta_T) [n \sinh(\omega(2\pi - \theta_T)) + \omega \sin(n\theta_T)] \\
&\quad + \eta(\theta_T) [\omega \cosh(\omega(2\pi - \theta_T)) \sin(n\theta_T) + n \sinh(\omega(2\pi - \theta_T)) \cos(n\theta_T)] \\
&= \frac{\omega}{\sinh(\omega\theta_T) \sinh(\omega(2\pi - \theta_T))} \left[(C - S) (-\sinh(2\pi\omega) \sin(n\theta_T)) \right. \\
&\quad \left. + S \sin(n\theta_T) (\sinh(\omega(2\pi - \theta_T)) + \sinh(\omega\theta_T)) \right].
\end{aligned}$$

Les coefficients α_n , β_n peuvent être reliés aux a_n , b_n en substituant les équations A.10, A.17 et A.29 dans l'équation A.3.

$$\begin{aligned}
\alpha_0 + \sum_{n=1}^{\infty} R^n [\alpha_n \cos(n\theta) + \beta_n \sin(n\theta)] &= \alpha_0 + a_0 \\
&\quad + \sum_{n=1}^{\infty} [(a_n + k_n \alpha_n) \cos(n\theta) + (b_n + k_n \beta_n) \sin(n\theta)]. \tag{A.32}
\end{aligned}$$

Cette identité implique les relations suivantes :

$$a_0 = 0, \quad a_n = (R^n - k_n)\alpha_n, \quad b_n = (R^n - k_n)\beta_n. \quad (\text{A.33})$$

De la première relation, nous obtenons $C = 0$ dans l'équation A.30, et de là :

$$\alpha_0 = 1 - F(\theta_T) - S. \quad (\text{A.34})$$

Ce résultat va considérablement simplifier l'expression des autres coefficients :

$$a_n = \frac{\omega S (\cos(n\theta_T) - 1) (\sinh(\omega\theta_T) + \sinh(\omega(2\pi - \theta_T)) + \sinh(2\pi\omega))}{\pi(\omega^2 + n^2) \sinh(\omega\theta_T) \sinh(\omega(2\pi - \theta_T))} = \frac{\cos(n\theta_T) - 1}{\sin(n\theta_T)} b_n, \quad (\text{A.35})$$

d'où

$$\alpha_n = \frac{\cos(n\theta_T) - 1}{\sin(n\theta_T)} \beta_n. \quad (\text{A.36})$$

En substituant les équations A.17, A.18 et A.36 dans l'équation A.34, on obtient l'expression suivante :

$$\alpha_0 = 1 - \alpha_0 - \sum_{n=1}^{\infty} k_n \alpha_n \left[\cos(n\theta_T) + 1 + \frac{\sin^2(n\theta_T)}{\cos(n\theta_T) - 1} \right],$$

dans laquelle tous les termes de la somme valent zéro. Nous pouvons donc conclure que :

$$\alpha_0 = \frac{1}{2}. \quad (\text{A.37})$$

En écrivant

$$g(\theta_T) = \omega \frac{\sinh(\omega\theta_T) + \sinh(\omega(2\pi - \theta_T)) + \sinh(2\pi\omega)}{\pi \sinh(\omega\theta_T) \sinh(\omega(2\pi - \theta_T))},$$

nous obtenons

$$\alpha_n = S g(\theta_T) \frac{\cos(n\theta_T) - 1}{(R^n - k_n)(\omega^2 + n^2)}.$$

et en utilisant la définition de S issue de l'équation A.18, on trouve :

$$S(\theta_T) = \frac{\alpha_0}{1 - g(\theta_T) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{k_n}{R^n - k_n} \frac{\cos(n\theta_T) - 1}{\omega^2 + n^2}}.$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned} \alpha_n &= \frac{T(\theta_T)}{2} \frac{\cos(n\theta_T) - 1}{(R^n - k_n)(\omega^2 + n^2)}, \\ \beta_n &= \frac{T(\theta_T)}{2} \frac{\sin(n\theta_T)}{(R^n - k_n)(\omega^2 + n^2)}, \end{aligned}$$

où

$$T(\theta_T) \equiv 2S(\theta_T)g(\theta_T) = \frac{g(\theta_T)}{1 - g(\theta_T) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{k_n}{R^n - k_n} \frac{\cos(n\theta_T) - 1}{\omega^2 + n^2}}.$$

Et finalement nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \Pi(R, \theta_T | r, \theta) &= \frac{1}{2} + T(\theta_T) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(r/R)^n}{(1 - k_n)(\omega^2 + n^2)} \\ &\quad \times \sin(n\theta_T/2) \sin(n(\theta - \theta_T)/2), \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

avec

$$\begin{aligned}
 T(\theta_T) &\equiv \frac{g(\theta_T)}{1 - g(\theta_T) \sum_{n \geq 1} \frac{k_n}{1-k_n} \frac{\cos n\theta_T - 1}{\omega^2 + n^2}}, \\
 g(\theta_T) &\equiv \omega \frac{\sinh \omega\theta_T + \sinh \omega(2\pi - \theta_T) + \sinh 2\pi\omega}{\pi \sinh \omega\theta_T \sinh \omega(2\pi - \theta_T)}, \\
 k_n &\equiv x^n \frac{\omega^2}{\omega^2 + n^2}.
 \end{aligned}$$

Liens entre les pseudo-fonctions de Green, le MFPT et les probabilités de splitting

Nous présentons ici une démonstration plus « mathématique » permettant d'exprimer le MFPT et les probabilités de splitting en fonction des pseudo-fonctions de Green. Pour cela, nous allons nous appuyer sur le travail présenté par *Condamin et al.* [Condamin et al., 2007a], et généralisé pour un nombre indéterminé de cibles dans [Chevalier et al., 2011]. Ce travail utilise une analogie électrique pour écrire les équations suivantes sur les pseudo-fonctions de Green, semblable à une loi des noeuds.

In order to obtain explicit solution, we use pseudo-green functions, a one-target quantity. In a similar way to the work done in [Chevalier et al., 2011], we define these functions by the following equations :

$$W_{\text{stat}}(\mathbf{r}_T) - \delta_{\mathbf{r}_T, \mathbf{r}} = D_1 \Delta H(\mathbf{r}_T | R, \theta) + \lambda [H(\mathbf{r}_T | R - a, \theta) - H(\mathbf{r}_T | R, \theta)] \quad (\text{B.1a})$$

$$W_{\text{stat}}(\mathbf{r}_T) = D_2 \Delta H(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}) \quad (\text{B.1b})$$

$$\lim_{r' \rightarrow R} H(\mathbf{r}_T | r', \theta) = H(\mathbf{r}_T | R, \theta) \quad (\text{B.1c})$$

where $W_{\text{stat}}(\mathbf{r}_T)$ is the stationary probability (i.e. for infinite time) to be at place \mathbf{r}_T . Note that with these equations, H is defined up to a constant, and that we have just one target T .

Let G be the Green function of the problem, defined by the same equations as for H , except for the W_{stat} -term, which vanishes (infinite space limit). G take also into account the target T : $G_1(\theta_T + \varepsilon | \mathbf{r}) = G_1(\theta_T - \varepsilon | \mathbf{r}) = 0$

The first passage time, a well-known quantity, can easily be linked to G by the Green's formula :

$$\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle \propto \int_{\mathcal{D} \setminus T} G(\mathbf{r} | \mathbf{r}_S) d\mathbf{r} \quad (\text{B.2})$$

where $\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle$ is the mean first passage time to reach the target T , starting from the source-point S . The coefficient of proportionality takes into account respective diffusion coefficients.

In the small-extension target limit, the following expression of G is valid :

$$G(\mathbf{r} | \mathbf{r}_S) = \rho_0(\mathbf{r}_S) + H(\mathbf{r} | \mathbf{r}_S) - H(\mathbf{r} | \mathbf{r}_T) + g_\varepsilon \quad (\text{B.3})$$

Here g_ε is a function which vanishes for $\varepsilon \rightarrow 0$, and one can easily check that this expression for G the equations B.1 for infinite space. To determine the function ρ_0 , we use the last information we have : G_1 vanishes on the target, i.e. for $\varepsilon \rightarrow 0$:

$$0 = H(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S) - H(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_T) + \rho_0(\mathbf{r}_S) \quad (\text{B.4})$$

where we define :

$$H(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_T) \equiv G_0(\varepsilon) + H^*(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_T) \quad (\text{B.5})$$

with G_0 the free Green function (for infinite space) and H^* the regular part of H .

Finally, calculating the integral B.2 over $\partial\mathcal{D}^*$ (the extension of integration domain from $\partial\mathcal{D}$ deprived of the 2ε -width aperture to the entire ∂H) yields an error estimate to the product of the typical value of G on the target, $G_0(\varepsilon)$, and the surface of the target ε^d , with d the spatial dimension of the target (here $d = 1$ for a disk). The mean first passage time can be written as a difference of pseudo-Green function :

$$\begin{aligned} \langle T_{TS} \rangle &\propto \rho(\mathbf{r}_S) + \mathcal{O}(\varepsilon^d G_O(\varepsilon)) \\ &\propto H(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S) - H(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_T) + \mathcal{O}(\varepsilon^d G_O(\varepsilon)) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Splitting probabilities : Proceeding in the same manner as for one target, we consider the small ε asymptotics of \tilde{G} (Green-function for the problem with two targets, O and T), which now reads :

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\mathbf{r} | \mathbf{r}_S) &= \rho_0(\mathbf{r}_S) + H(\mathbf{r} | \mathbf{r}_S) + g_\varepsilon \\ &\quad - \Pi(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S)H(\mathbf{r} | \mathbf{r}_T) - \Pi(\mathbf{r}_O | \mathbf{r}_S)H(\mathbf{r} | \mathbf{r}_O) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

To determine ρ_0 , we express \tilde{G} on the two targets :

$$0 = \begin{aligned} &\rho_0(\mathbf{r}_S) + H(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S) - \Pi(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S)H(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_T) \\ &- \Pi(\mathbf{r}_O | \mathbf{r}_S)H(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_O) \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

$$0 = \begin{aligned} &\rho_0(\mathbf{r}_S) + H(\mathbf{r}_O | \mathbf{r}_S) - \Pi(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S)H(\mathbf{r}_O | \mathbf{r}_T) \\ &- \Pi(\mathbf{r}_O | \mathbf{r}_S)H(\mathbf{r}_O | \mathbf{r}_O) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

where we set $H(\mathbf{r}_O | \mathbf{r}_O) = H^*(\mathbf{r}_O | \mathbf{r}_O) + G_0(\varepsilon_O)$ and $H(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_T) = H^*(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_T) + G_0(\varepsilon_T)$ (note that we take into account targets can have different size).

To solve the system, we need the last obvious equation :

$$\Pi(\mathbf{r}_O | \mathbf{r}_S) + \Pi(\mathbf{r}_T | \mathbf{r}_S) = 1 \quad (\text{B.10})$$

Finally we obtain :

$$\Pi(T | S) = \frac{H(O | S) + H(T | T) - H(T | S) - H(O | T)}{H(O | O) + H(T | T) - 2H(O | T)} \quad (\text{B.11})$$

Using it together with the mean first passage time expression B.6, and noting $\varepsilon = \max(\varepsilon_O, \varepsilon_T)$ we find :

$$\Pi(T | S) = \frac{\langle T_{TO} \rangle + \langle T_{OS} \rangle - \langle T_{TS} \rangle}{\langle T_{TO} \rangle + \langle T_{OT} \rangle} + \mathcal{O}(\varepsilon^d G_0(\varepsilon)) \quad (\text{B.12})$$

Disque : calcul exact de la pseudo-fonction de Green H

Dans cette annexe du chapitre 3, nous allons présenter en détail le calcul permettant d'obtenir l'expression exacte de la pseudo-fonction de Green dans le cas d'un disque, avec un mouvement intermittent de type SMD.

Nous rappelons ici la définition de cette pseudo-fonction de Green :

$$H(\mathbf{r} \mid \mathbf{r}') = \int_0^{\infty} [W(\mathbf{r}, t \mid \mathbf{r}') - W_{\text{stat}}(\mathbf{r})] dt , \quad (\text{C.1})$$

ainsi que les équations 3.25a et 3.26 vers le passé vérifiées par H :

$$W_{\text{stat}}(\mathbf{r}) - \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} = D_1 \Delta H(\mathbf{r} \mid R, \theta') + \lambda [H(\mathbf{r} \mid R - a, \theta') - H(\mathbf{r} \mid R, \theta')] , \quad \text{pour } \mathbf{r}' = (R, \theta') \in \partial \mathcal{D} \quad (\text{C.2a})$$

$$W_{\text{stat}}(\mathbf{r}) - \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} = D_2 \Delta H(\mathbf{r} \mid \mathbf{r}') , \quad \text{pour } \mathbf{r}' = (r', \theta') \in \mathcal{D} \quad (\text{C.2b})$$

$$\lim_{r' \rightarrow R} H(\mathbf{r} \mid r', \theta) = H(\mathbf{r} \mid R, \theta) \quad (\text{C.2c})$$

Nous rappelons aussi l'expression des probabilités stationnaires 3.33 :

$$W_{\text{stat}}(T) = \frac{1}{\gamma \mathcal{V}_{\mathcal{D}}} \begin{cases} -\ln M_{x, x_T} , & \text{pour } x_T < 1 \\ \frac{R}{\omega_2^2} , & \text{pour } x_T = 1 \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

avec $\omega_2^2 = \frac{\lambda R^2}{D_2}$, $x_T = \frac{r_T}{R}$, $\mathcal{V}_{\mathcal{D}} = \pi R^2$ et enfin le paramètre a-dimensionné γ :

$$\gamma = \frac{1 - x^2}{2} + \frac{2}{\omega_2^2} \quad (\text{C.4})$$

Nous introduisons alors la fonction de Green $g(\theta' \mid \theta)$ de l'équation C.2a :

$$g(\theta \mid \theta') = \frac{\omega \sinh(\omega m_{\theta, \theta'}) \sinh(\omega(2\pi - M_{\theta, \theta'}))}{\sinh(2\pi\omega)} \quad (\text{C.5})$$

Avec :

$$M_{\theta, \theta'} = \max(\theta, \theta') \quad (\text{C.6})$$

$$m_{\theta, \theta'} = \min(\theta, \theta') \quad (\text{C.7})$$

On peut alors écrire :

$$H(\mathbf{r} | R, \theta') = \int_0^{2\pi} g(\phi | \theta') \left[-W_{\text{stat}}(R) + \frac{\delta(\theta - \phi)}{R} + \lambda H(\mathbf{r} | R - a, \phi) \right] d\phi \quad (\text{C.8a})$$

$$H(R, \theta | R, \theta') = \int_0^{2\pi} g(\phi | \theta') [-W_{\text{stat}}(r) + \lambda H(\mathbf{r} | R - a, \phi)] d\phi \quad (\text{C.8b})$$

Dans ces expressions, ainsi que dans celles qui vont suivre, on considérera que l'écriture \mathbf{r} représente un point situé dans $\mathring{\mathcal{D}}$ (donc $r < R$), alors que les points situés sur $\partial\mathcal{D}$ auront pour coordonnées (R, θ) .

RÉSOLUTION DE (C.2B) :

$$H(\mathbf{r} | \mathbf{r}') = f_2(\mathbf{r}') + g_2(\mathbf{r}') + \alpha_0 + \sum_{n \geq 1} \alpha_n \left(\frac{r'}{R} \right)^n \cos(n(\theta - \theta')) \quad (\text{C.9a})$$

$$H(R, \theta | \mathbf{r}') = f_1(\mathbf{r}') + \beta_0 + \sum_{n \geq 1} \beta_n \left(\frac{r'}{R} \right)^n \cos(n(\theta - \theta')) , \quad (\text{C.9b})$$

où $f_1(\mathbf{r}')$, $f_2(\mathbf{r}')$ et $g_2(\mathbf{r}')$ sont des solutions particulières.

Pour les équations du type $W_{\text{stat}}(r) = D_2 \Delta H(\mathbf{r} | \mathbf{r}')$, des solutions particulières peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$f_2(\mathbf{r}') = f_2(r') = \frac{W_{\text{stat}}(r)}{4D_2} r'^2 \quad (\text{C.10a})$$

$$f_1(\mathbf{r}') = f_1(r') = \frac{W_{\text{stat}}(R)}{4D_2} r'^2 \quad (\text{C.10b})$$

Pour l'équation $-\delta_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} = D_2 \Delta H(\mathbf{r} | \mathbf{r}')$, on exprime aussi une solution particulière :

$$D_2 \Delta g_2(\mathbf{r} | \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{1}{r'} \delta(r - r') \delta(\theta - \theta') = -\frac{1}{2\pi r'} \delta(r - r') \left[1 + 2 \sum_{n \geq 1} \cos(n(\theta - \theta')) \right] \quad (\text{C.11a})$$

En écrivant g_2 de la sorte : $D_2 g_2(\mathbf{r} | r', \theta') = a_0 + \sum_{n \geq 1} a_n(r') \cos(n(\theta - \theta'))$, on obtient le système suivant :

$$\begin{cases} r' \ddot{a}_0(r') + \dot{a}_0(r') = -\frac{1}{2\pi} \delta(r - r') \end{cases} \quad (\text{C.12a})$$

$$\begin{cases} r' \ddot{a}_n(r') + \dot{a}_n(r') - \frac{1}{r'} n^2 a_0(r') = -\frac{1}{\pi} \delta(r - r') \end{cases} \quad (\text{C.12b})$$

Puis ensuite :

$$\begin{cases} a_0(r') = \begin{cases} \lambda \ln(r') + \mu & , r' < r \\ \tilde{\lambda} \ln(r') + \tilde{\mu} & , r' \geq r \end{cases} \end{cases} \quad (\text{C.13a})$$

$$\begin{cases} a_n(r') = \begin{cases} \lambda_n r'^n + \mu_n r'^{-n} & , r' < r \\ \tilde{\lambda}_n r'^n + \tilde{\mu}_n r'^{-n} & , r' \geq r \end{cases} \end{cases} \quad (\text{C.13b})$$

On impose alors que a_0 et a_n ne doivent pas diverger en 0, ce qui nous donne $\lambda = \mu_n = 0$. Avec la continuité en $r' = r$, nous obtenons $\mu = \tilde{\lambda} \ln(r) + \tilde{\mu}$ et $(\lambda_n - \tilde{\lambda}_n)r^{2n} = \tilde{\mu}_n$.

g_2 doit aussi s'annuler en $r' = R$, ce qui conduit à la condition $\tilde{\mu} = -\tilde{\lambda} \ln R$ et $\tilde{\mu}_n = -\tilde{\lambda}_n R^{2n}$. Finalement, en intégrant de part et d'autre de $r' = r$, on obtient :

$$\begin{cases} \int_{r^-}^{r^+} \frac{(C.12a)}{r'} dr' = \frac{-1}{2\pi} \int_{r^-}^{r^+} \frac{\delta(r - r')}{r'} dr' = \frac{-1}{2\pi r} \\ \int_{r^-}^{r^+} \frac{(C.12b)}{r'} dr' = \frac{-1}{\pi} \int_{r^-}^{r^+} \frac{\delta(r - r')}{r'} dr' = \frac{-1}{\pi r} \end{cases} \quad (C.14a)$$

$$\begin{cases} \int_{r^-}^{r^+} \frac{(C.12b)}{r'} dr' = \frac{-1}{\pi} \int_{r^-}^{r^+} \frac{\delta(r - r')}{r'} dr' = \frac{-1}{\pi r} \end{cases} \quad (C.14b)$$

Ce qui conduit à :

$$g_2(r | r') = \frac{-1}{2\pi D_2} \left| \begin{array}{ll} \ln \frac{r}{R} & , r' < r \\ \ln \frac{r'}{R} & , r' \geq r \end{array} \right| + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{2n\pi D_2} \left| \begin{array}{ll} \left(\frac{r'}{r}\right)^n - \left(\frac{rr'}{R^2}\right)^n & , r' < r \\ \left(\frac{r}{r'}\right)^n - \left(\frac{rr'}{R^2}\right)^n & , r' \geq r \end{array} \right| \cos(n(\theta - \theta')) \quad (C.15)$$

Si on suppose qu'au moins $r \neq 0$ ou $r' \neq 0$, nous pouvons écrire :

$$g_2(r | r') = \frac{-1}{2\pi D_2} \ln \frac{M_{r,r'}}{R} + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{2n\pi D_2} \left[\left(\frac{rr'}{M_{r,r'}^2} \right)^n - \left(\frac{rr'}{R^2} \right)^n \right] \cos(n(\theta - \theta')) \quad (C.16)$$

Sous cette forme, la symétrie de g_2 en $r \leftrightarrow r'$ est manifeste. En utilisant :

$$\gamma_n(r | r') \left(\frac{r'}{R} \right)^n = \frac{1}{2n\pi D_2} \left[\left(\frac{rr'}{M_{r,r'}^2} \right)^n - \left(\frac{rr'}{R^2} \right)^n \right] \quad (C.17)$$

On obtient finalement :

$$H(\mathbf{r} | \mathbf{r}') = \alpha_0 + \frac{W_{\text{stat}}(r)}{4D_2} r'^2 - \frac{1}{2\pi D_2} \ln \frac{M_{r,r'}}{R} + \sum_{n \geq 1} \left(\frac{r'}{R} \right)^n (\gamma_n(r | r') + \alpha_n) \cos(n(\theta - \theta')) \quad (C.18a)$$

$$H(R, \theta | \mathbf{r}') = \beta_0 + \frac{W_{\text{stat}}(R)}{4D_2} r'^2 + \sum_{n \geq 1} \beta_n \left(\frac{r'}{R} \right)^n \cos(n(\theta - \theta')) \quad (C.18b)$$

RETOUR AUX ÉQUATIONS C.8A,C.8B :

Intégrales utiles :

$$\int_0^{2\pi} g(\phi | \theta') d\phi = \frac{1 - \cosh(\pi\theta') + \sinh(\omega\theta') \tanh(\omega\pi)}{\lambda} \quad (C.19a)$$

$$\int_0^{2\pi} g(\phi | \theta') \cos(n(\theta - \phi)) d\phi = \frac{\omega^2}{n^2 + \omega^2} \frac{\cos(n(\theta - \theta')) - \cos(n\theta) \frac{\cosh(\omega(\pi - \theta'))}{\cosh(\pi\omega)}}{\lambda} \quad (C.19b)$$

On peut alors ré-écrire les équations C.8a et C.8b, avec $\lambda\mu(r) = W_{\text{stat}}(r) (\frac{1}{4}\omega_2^2 x^2 - 1)$:

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r} \mid R, \theta') &= \left(\mu(r) + \alpha_0 - \frac{1}{2\pi D_2} \ln M_{\frac{r}{R}, x} \right) [1 - \cosh(\pi\theta') + \sinh(\omega\theta') \tanh(\omega\pi)] \\ &\quad + \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2 x^n}{\omega^2 + n^2} (\gamma_n(r \mid R - a) + \alpha_n) \left[\cos(n(\theta - \theta')) - \cos(n\theta) \frac{\cosh(\omega(\pi - \theta'))}{\cosh(\pi\omega)} \right] \end{aligned} \quad (\text{C.20a})$$

$$\begin{aligned} H(R, r \mid R, \theta') &= \frac{g(\theta \mid \theta')}{R} + (\mu(R) + \beta_0) [1 - \cosh(\pi\theta') + \sinh(\omega\theta') \tanh(\omega\pi)] \\ &\quad + \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2 x^n}{\omega^2 + n^2} \beta_n \left[\cos(n(\theta' - \theta)) - \cos(n\theta) \frac{\cosh(\omega(\pi - \theta'))}{\cosh(\pi\omega)} \right] \end{aligned} \quad (\text{C.20b})$$

Nous allons maintenant projeter ces fonctions sur $\cos(n(\theta' - \theta))$ et $\sin(n(\theta' - \theta))$:

$$\begin{aligned} \frac{\cosh(\omega(\pi - \theta'))}{\cosh(\omega\pi)} &= \cosh(\pi\theta') - \sinh(\omega\theta') \tanh(\omega\pi) \\ &= \frac{\tanh(\omega\pi)}{\omega\pi} + 2\omega \frac{\tanh(\omega\pi)}{\pi} \sum_{n \geq 1} \frac{1}{\omega^2 + n^2} [\cos(n\theta) \cos(n(\theta - \theta')) + \sin(n\theta) \sin(n(\theta - \theta'))] \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

$$\begin{aligned} g(\theta \mid \theta') &= \frac{1 - \cosh(\pi\theta) + \sinh(\omega\theta) \tanh(\omega\pi)}{2\pi\lambda} \\ &\quad + \frac{1}{\lambda\pi} \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2}{\omega^2 + n^2} \left[\begin{array}{l} \left(1 - \cos(n\theta) \frac{\cosh(\omega(\pi - \theta))}{\cosh(\omega\pi)} \right) \cos(n(\theta - \theta')) \\ - \sin(n\theta) \frac{\cosh(\omega(\pi - \theta))}{\cosh(\omega\pi)} \sin(n(\theta - \theta')) \end{array} \right] \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

Et avec :

$$S_2 = \sum_{k \geq 1} \frac{\omega^2 x^k}{\omega^2 + k^2} (\gamma_k(r \mid R - a) + \alpha_k) \cos(k\theta) \quad (\text{C.23a})$$

$$S_1 = \sum_{k \geq 1} \frac{\omega^2 x^k}{\omega^2 + k^2} \beta_k \cos(k\theta) \quad (\text{C.23b})$$

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r} \mid R, \theta') &= \left(\mu(r) + \alpha_0 - \frac{1}{2\pi D_2} \ln M_{\frac{r}{R}, x} \right) \left[1 - \frac{\tanh(\omega\pi)}{\omega\pi} \right] - S_2 \frac{\tanh(\omega\pi)}{\omega\pi} \\ &\quad + \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2}{\omega^2 + n^2} \left[\begin{array}{l} \left(-2 \left(\mu(r) + \alpha_0 + S_2 - \frac{1}{2\pi D_2} \ln M_{\frac{r}{R}, x} \right) \frac{\tanh(\omega\pi)}{\omega\pi} \cos(n\theta) \right) \cos(n(\theta - \theta')) \\ + x^n (\gamma_n(r \mid R - a) + \alpha_n) \\ - 2 \left(\mu(r) + \alpha_0 + S_2 - \frac{1}{2\pi D_2} \ln M_{\frac{r}{R}, x} \right) \frac{\tanh(\omega\pi)}{\omega\pi} \sin(n\theta) \sin(n(\theta - \theta')) \end{array} \right] \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

$$\begin{aligned}
H(R, \theta | R, \theta') &= \frac{1 - \cosh(\pi\theta) + \sinh(\omega\theta)\tanh(\omega\pi)}{2\pi R\lambda} + (\mu(R) + \beta_0) \left[1 - \frac{\tanh(\omega\pi)}{\omega\pi} \right] - S_1 \frac{\tanh(\omega\pi)}{\omega\pi} \\
&+ \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2}{\omega^2 + n^2} \left[\begin{aligned} &- 2(\mu(R) + \beta_0 + S_1) \frac{\tanh(\omega\pi)}{\omega\pi} \cos(n\theta) \\ &+ x^n \beta_n + \frac{1}{\lambda\pi R} \left(1 - \cos(n\theta) \frac{\cosh(\omega(\pi - \theta))}{\cosh(\omega\pi)} \right) \end{aligned} \right] \cos(n(\theta - \theta')) \\
&- \left[\begin{aligned} &- \left(2(\mu(R) + \beta_0 + S_1) \frac{\tanh(\omega\pi)}{\omega\pi} + \frac{\cosh(\omega(\pi - \theta))}{\lambda\pi R \cosh(\omega\pi)} \right) \sin(n\theta) \sin(n(\theta - \theta')) \end{aligned} \right]
\end{aligned} \tag{C.25}$$

On va ensuite utiliser l'équation de continuité C.2c :

$$H(\mathbf{r} | R, \theta') = \lim_{r' \rightarrow R} H(\mathbf{r} | r', \theta) = f_2(R) + g_2(R) + \alpha_0 + \sum_{n \geq 1} \alpha_n \cos(n(\theta - \theta')) \tag{C.26}$$

$$H(R, \theta | R, \theta') = \lim_{r' \rightarrow R} H(R, \theta | r', \theta) = f_1(R) + \beta_0 + \sum_{n \geq 1} \beta_n \cos(n(\theta - \theta')) \tag{C.27}$$

pour déduire la valeur de S_1 et de S_2 :

$$0 = \mu(r) + \alpha_0 + S_2 - \frac{1}{2\pi D_2} \ln M_{\frac{r}{R}, x} \tag{C.28}$$

$$0 = 2(\mu(R) + \beta_0 + S_1) \frac{\tanh(\omega\pi)}{\omega\pi} + \frac{\cosh(\omega(\pi - \theta))}{\lambda\pi R \cosh(\omega\pi)} \tag{C.29}$$

On peut alors ré-injecter dans les équations C.24 et C.25 :

$$\begin{aligned}
H(\mathbf{r} | R, \theta') &= f_2(R) + g_2(R) + \alpha_0 + \sum_{n \geq 1} \alpha_n \cos(n(\theta - \theta')) \\
&= \frac{W_{\text{stat}}(r)}{4D_2} R^2 + 0 + \alpha_0 + \sum_{n \geq 1} \alpha_n \cos(n(\theta - \theta')) \\
H(\mathbf{r} | R, \theta') &= \mu(r) + \alpha_0 - \frac{1}{2\pi D_2} \ln M_{\frac{r}{R}, x} \\
&+ \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2}{\omega^2 + n^2} x^n (\gamma_n(r | R - a) + \alpha_n) \cos(n(\theta - \theta'))
\end{aligned} \tag{C.30}$$

et :

$$\begin{aligned}
H(R, \theta | R, \theta') &= f_1(R) + \beta_0 + \sum_{n \geq 1} \beta_n \cos(n(\theta - \theta')) \\
&= \frac{W_{\text{stat}}(R)}{4D_2} R^2 + \beta_0 + \sum_{n \geq 1} \beta_n \cos(n(\theta - \theta')) \\
&= \frac{1}{2\pi R \lambda} \left(1 - \cosh(\pi\theta) + \sinh(\omega\theta) \tanh(\omega\pi) + \frac{\cosh(\omega(\pi - \theta))}{\cosh(\omega\pi)} \right) + \mu(R) + \beta_0 \\
&\quad + \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2}{\omega^2 + n^2} \left(x^n \beta_n + \frac{1}{\lambda\pi R} \right) \cos(n(\theta - \theta')) \\
H(R, \theta | R, \theta') &= \frac{1}{2\pi R \lambda} + \mu(R) + \beta_0 \\
&\quad + \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2}{\omega^2 + n^2} \left(x^n \beta_n + \frac{1}{\lambda\pi R} \right) \cos(n(\theta - \theta')) \tag{C.31}
\end{aligned}$$

α_0 et β_0 restent cependant indéterminés, et on peut vérifier les valeurs de W_{stat} en égalant les termes constants :

$$W_{\text{stat}}(r) = \mu(r) \frac{4D_2}{R^2} - \frac{2}{\pi R^2} \ln M_{\frac{r}{R}, x} \tag{C.32a}$$

$$W_{\text{stat}}(R) = \frac{4D_2}{R^2} \left(\frac{1}{2\pi R \lambda} + \mu(R) \right) \tag{C.32b}$$

On retrouve donc bien les valeurs de la formule C.3.

Finalement, on peut déduire des équations C.30 et C.31 la valeur des coefficients α_n et β_n :

$$\alpha_n = \frac{\omega^2}{\omega^2 + n^2} x^n (\gamma_n(r | R - a) + \alpha_n) \tag{C.33a}$$

$$\beta_n = \frac{\omega^2}{\omega^2 + n^2} \left(x^n \beta_n + \frac{1}{\lambda\pi R} \right) \tag{C.33b}$$

Soit :

$$\alpha_n = \frac{\omega^2}{\omega^2(1 - x^n) + n^2} x^n \gamma_n(r | R - a) \tag{C.34a}$$

$$\beta_n = \frac{\omega^2}{\omega^2(1 - x^n) + n^2} \frac{1}{\lambda\pi R} \tag{C.34b}$$

Avec :

$$\begin{aligned}
\sum_{n \geq 1} \left(\frac{r'}{R} \right)^n \gamma_n(r | r') \cos(n(\theta - \theta')) &= \sum_{n \geq 1} \frac{1}{2n\pi D_2} \left[\left(\frac{rr'}{M_{r,r'}^2} \right)^n - \left(\frac{rr'}{R^2} \right)^n \right] \cos(n(\theta - \theta')) \\
&= \frac{1}{4\pi D_2} \ln \frac{1 + \left(\frac{rr'}{R^2} \right)^2 - 2\frac{rr'}{R^2} \cos(\theta - \theta')}{1 + \left(\frac{rr'}{M_{r,r'}^2} \right)^2 - 2\frac{rr'}{M_{r,r'}^2} \cos(\theta - \theta')} \\
\sum_{n \geq 1} \left(\frac{r'}{R} \right)^n \gamma_n(r | r') \cos(n(\theta - \theta')) &= \frac{1}{2\pi D_2} \ln \frac{M_{r,r'}}{R} + \frac{1}{4\pi D_2} \ln \frac{R^2 + \left(\frac{rr'}{R} \right)^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta')}{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta')} , \tag{C.35}
\end{aligned}$$

nous obtenons finalement une expression complètement explicite pour la pseudo-fonction de Green H :

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r} \mid \mathbf{r}') = & \alpha_0(\mathbf{r}) - \frac{r'^2}{4\gamma D_2 \mathcal{V}_D} \ln M_{\frac{r}{R},x} + \frac{1}{4\pi D_2} \ln \frac{R^2 + \left(\frac{rr'}{R}\right)^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta')}{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta')} \\ & + \frac{1}{2\pi D_2} \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2}{n(\omega^2(1 - x^n) + n^2)} x^n \left[\left(\frac{rr'}{M_{r,R-a}^2} \right)^n - \left(\frac{rr'}{R^2} \right)^n \right] \cos(n(\theta - \theta')) \end{aligned} \quad (\text{C.36a})$$

$$H(R, \theta \mid \mathbf{r}') = \beta_0(\mathbf{r}) + \frac{R}{4\gamma D_2 \mathcal{V}_D \omega_2^2} r'^2 + \frac{1}{\lambda \pi R} \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2}{\omega^2(1 - x^n) + n^2} \left(\frac{r'}{R} \right)^n \cos(n(\theta - \theta')) \quad (\text{C.36b})$$

Remarque : H est ici déterminée à une constante près (constante seulement par rapport à \mathbf{r}'), ce qui est généralement suffisant, mais en supposant $H(\mathbf{r} \mid \mathbf{r}') = \int_0^\infty [W(\mathbf{r}, t \mid \mathbf{r}') - W_{\text{stat}}(\mathbf{r})] dt$, nous pouvons déterminer la valeur de α_0 ou β_0 en imposant la relation classique suivante, issue d'un bilan détaillé :

$$\sum_{i=1,2} \int_V H(i, \mathbf{r} \mid j, \mathbf{r}') d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{C.37})$$

Nous allons maintenant ré-écrire le terme $\frac{R^2 + \left(\frac{rr'}{R}\right)^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta')}{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta')}$, en mettant en avant la symétrie $\mathbf{r} \leftrightarrow \mathbf{r}'$.

En supposant qu'au moins $r \neq 0$ ou $r' \neq 0$ (et donc que $M_{r,r'} \neq 0$), on obtient :

$$\frac{R^2 + \left(\frac{rr'}{R}\right)^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta')}{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta')} = \frac{\left| \frac{R}{M_{r,r'}} M_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} - \frac{M_{r,r'}}{R} m_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} \right|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \quad (\text{C.38})$$

et pour révéler la symétrie $\mathbf{r} \leftrightarrow \mathbf{r}'$:

$$\frac{R^2 + \left(\frac{rr'}{R}\right)^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta')}{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta')} = \left(\frac{M_{r,r'}}{R} \right)^2 \frac{\left| \left(\frac{R}{M_{r,r'}} \right)^2 M_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} - m_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} \right|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \quad (\text{C.39})$$

En utilisant la notation suivante $\tilde{M}_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} = \left(\frac{R}{M_{r,r'}} \right)^2 M_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}$, on peut écrire :

$$\frac{R^2 + \left(\frac{rr'}{R}\right)^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta')}{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta')} = \left(\frac{M_{r,r'}}{R} \right)^2 \frac{\left| \tilde{M}_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} - m_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} \right|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \quad (\text{C.40})$$

Soit :

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r} \mid \mathbf{r}') = & \alpha_0 - \frac{r'^2}{4\gamma D_2 \mathcal{V}_D} \ln M_{\frac{r}{R},x} + \frac{1}{2\pi D_2} \left(\ln \frac{|\tilde{M}_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} - m_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}|}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \ln \frac{M_{r,r'}}{R} \right) \\ & + \frac{1}{2\pi D_2} \sum_{n \geq 1} \frac{\omega^2}{n(\omega^2(1 - x^n) + n^2)} x^n \left(\frac{rr'}{R^2} \right)^n \left[\left(\frac{1}{M_{r/R,x}^2} \right)^n - 1 \right] \cos(n(\theta - \theta')) \end{aligned} \quad (\text{C.41})$$

ANNEXE D

Distribution du temps de premier passage

Dans cette annexe au chapitre 4, nous présentons le résultat de simulations dans un disque, avec des cibles dans le volume $\mathring{\mathcal{D}}$. Nous nous intéressons notamment à la distribution du temps de premier passage, afin de savoir dans quelle mesure sa moyenne (le MFPT) est une variable pertinente pour représenter toute cette distribution.

Pour une cible intérieure à un milieu confiné, avec des parois réfléchissantes, il a déjà été montré [Bénichou *et al.*, 2010] que pour un simple mouvement brownien, la distribution attendue est une distribution exponentielle avec comme temps caractéristique de décroissance le GMFPT. Si nous notons $\text{Dist}(t)$ la distribution du temps de premier passage, nous devrions alors avoir :

$$\text{Dist}(t) = \frac{\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle}{\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle} \exp\left(-\frac{t}{\langle \mathcal{T}_T \rangle^2}\right) \quad (\text{D.1})$$

La détermination du MFPT $\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle$ et du GMFPT $\langle \mathcal{T}_T \rangle$ nous donne alors l'entièvre distribution du temps de premier passage.

Dans le cadre de notre modèle minimal du disque avec mouvement intermittent de type SMD, la distribution du temps de premier passage pour une cible située sur le cercle $\partial\mathcal{D}$ est connue [Bénichou *et al.*, 2010] : c'est une distribution multi-exponentielle, faisant donc intervenir plusieurs échelles de temps.

Nous présentons, sur la figure D.1, les résultats de simulations pour une cible dans le volume, dans ce même modèle. nous remarquons que la distribution est toujours très bien modélisée par une distribution exponentielle avec comme temps caractéristique de décroissance le GMFPT.

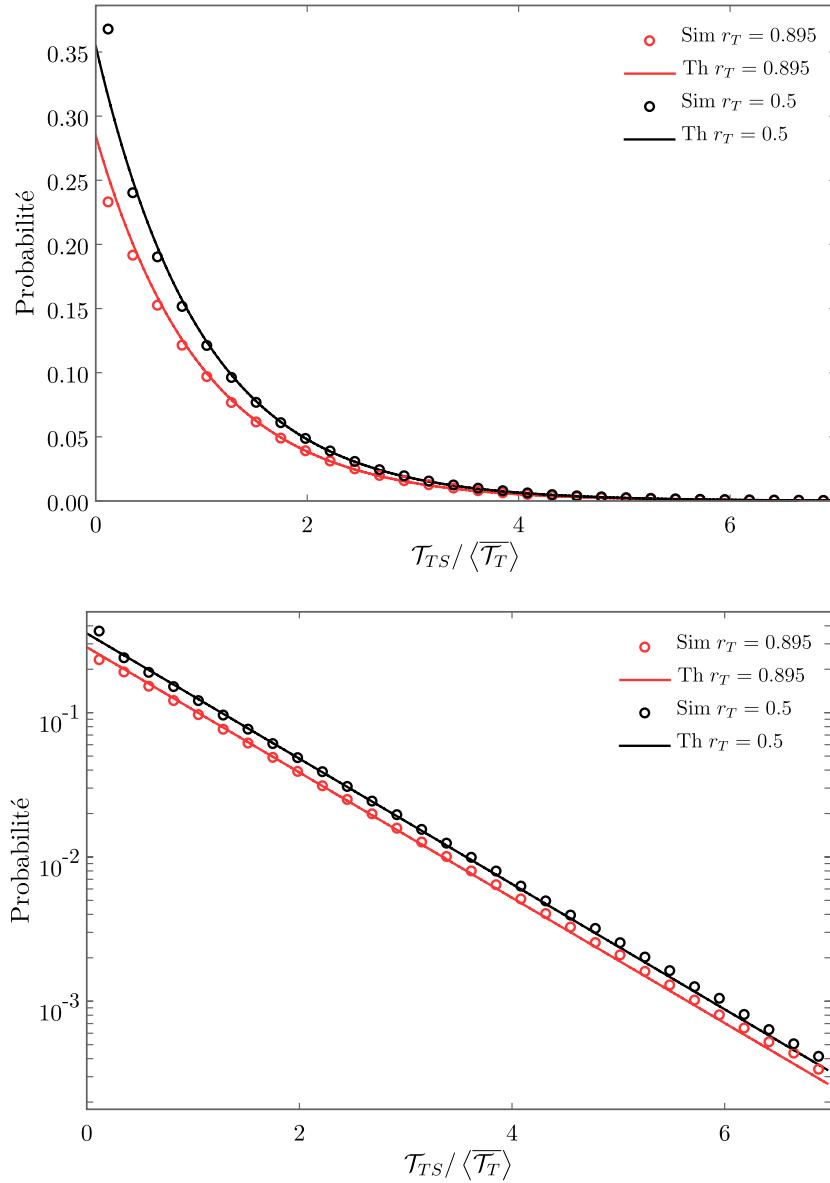


FIGURE D.1 – Distribution entière du temps de premier passage, pour une cible située en r_T , et en partant du centre du disque, avec les valeurs des paramètres suivantes : $\varepsilon = 0.005$, $D_1 = D_2 = 1$, $a = 0.1$ et $\lambda = 100$. Les simulations sont des simulations de type Monte-Carlo, alors que les courbes théoriques représentent de résultat D.1

Temps de premier passage : géométries diverses

Dans cette annexe au chapitre 4, nous essayerons, dans la mesure du possible, d'étendre nos résultats sur le MFPT et GMFPT pour atteindre une cible dans le volume, à d'autres géométries que celle du seul disque. Ainsi, nous considérerons, pour ce qui concerne les géométries bidimensionnelles, des ellipses et des triangles, ainsi que des sphères pour représenter des géométries tridimensionnelles.

Nos raisonnements s'appuieront sur la formule suivante :

$$\langle \bar{T}_T \rangle = \frac{H_{TT}}{W_{\text{stat}}(T)}, \quad (\text{E.1})$$

dans laquelle nous approximerons le terme H_{TT} de différentes façons, en fonction de cas considéré (temps moyen ou temps moyen global, géométrie du domaine, position de la cible, ...).

E.1 Ellipses

Dans un premier temps, pour une cible de petite taille devant celle du domaine \mathcal{D} , on peut estimer que la partie prépondérante de H_{TT} est représentée par la partie notée précédemment H_{TT}^* , c'est-à-dire la fonction de Green G_0 en espace infini, prise au point coïncident, $G_0(\varepsilon)$. Cette fonction diverge avec $\varepsilon \rightarrow 0$ pour une dimension d'espace d strictement supérieure à 1. En approximant H_{TT} par $G_0(\varepsilon)$, on ne tient toujours pas compte de l'effet du confinement, qui sera alors uniquement contenu dans le terme $W_{\text{stat}}(T)$: nous espérons donc que cette approximation sera qualitative dans les cas où la cible T est assez éloignée de la frontière $\partial\mathcal{D}$ du domaine.

L'expression du temps global moyen de premier passage en T selon cette approximation s'exprime alors de la manière suivante :

$$\langle \bar{T}_T \rangle \simeq \frac{G_0(\varepsilon)}{W_{\text{stat}}(T)} = \gamma \mathcal{V}_{\mathcal{D}} G_0(\varepsilon) \quad (\text{E.2})$$

Dans le cas bidimensionnel, la fonction G_0 s'écrit :

$$G_0(r) = -\frac{\ln(r)}{2\pi D_2} \quad (\text{E.3})$$

Afin de prendre en compte l'effet de confinement également dans le terme H_{TT} , on peut approximer ce terme par le même terme, mais calculé dans le cas d'un disque. Nous noterons cette dernière quantité $H_{TT,D}$. Pour que l'effet du confinement soit comparable, le disque considéré D est choisi de même volume, et la distance de la cible au bords doit être conservée, tout en laissant les autres paramètres (a, λ, D_1, D_2) inchangés. A partir du GMFPT d'atteindre la cible T dans le disque $\langle \bar{T}_T \rangle_D$ et de la probabilité stationnaire dans le disque $W_{\text{stat}}^D(T)$, nous pouvons écrire notre approximation :

$$\langle \bar{\tau}_T \rangle \simeq \frac{W_{\text{stat}}^D(T)}{W_{\text{stat}}(T)} \langle \bar{\tau}_T \rangle_D \quad (\text{E.4})$$

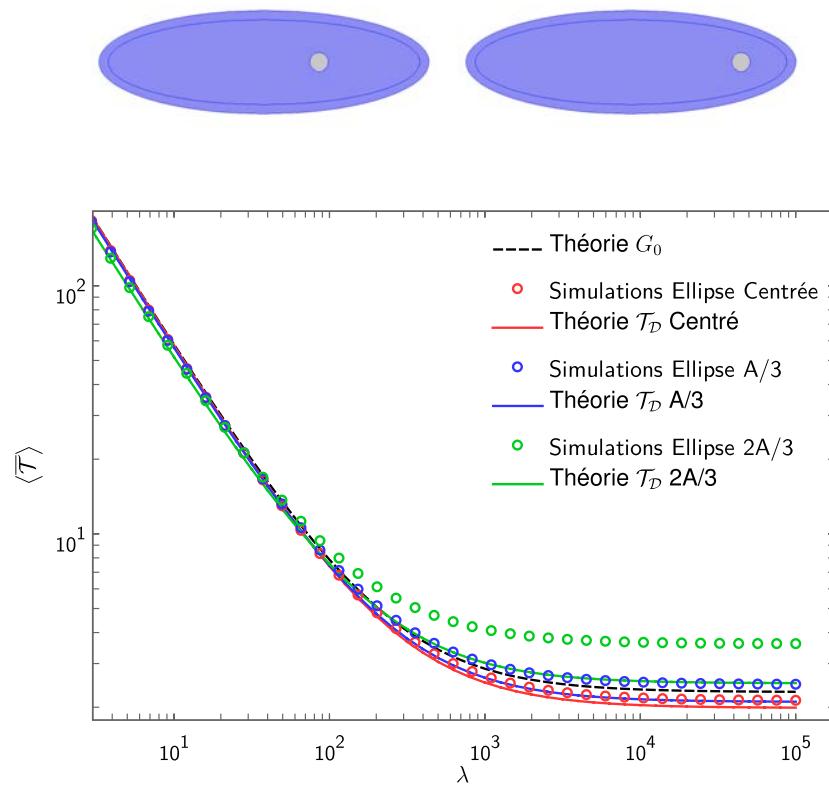


FIGURE E.1 – Haut : Schéma d'une ellipse d'excentricité 0.95 et de volume π , avec une cible en gris. Pour une meilleure lisibilité, nous avons choisi $a = \varepsilon = 0.1$. Bas : GMFPT $\langle \bar{\tau} \rangle$ dans le cas d'une ellipse d'excentricité 0.95 et de volume π , en fonction du taux de désorption λ , pour les valeurs de paramètres suivantes : $\varepsilon = a = 0.01$ et $D_1 = D_2 = 1$. La cible T est située soit au centre, soit au tiers du demi-grand axe de l'ellipse (situation notée A/3, correspondant au schéma en haut à gauche), soit au deux tiers du demi-grand axe de l'ellipse (situation notée 2A/3, correspondant au schéma en haut à droite).

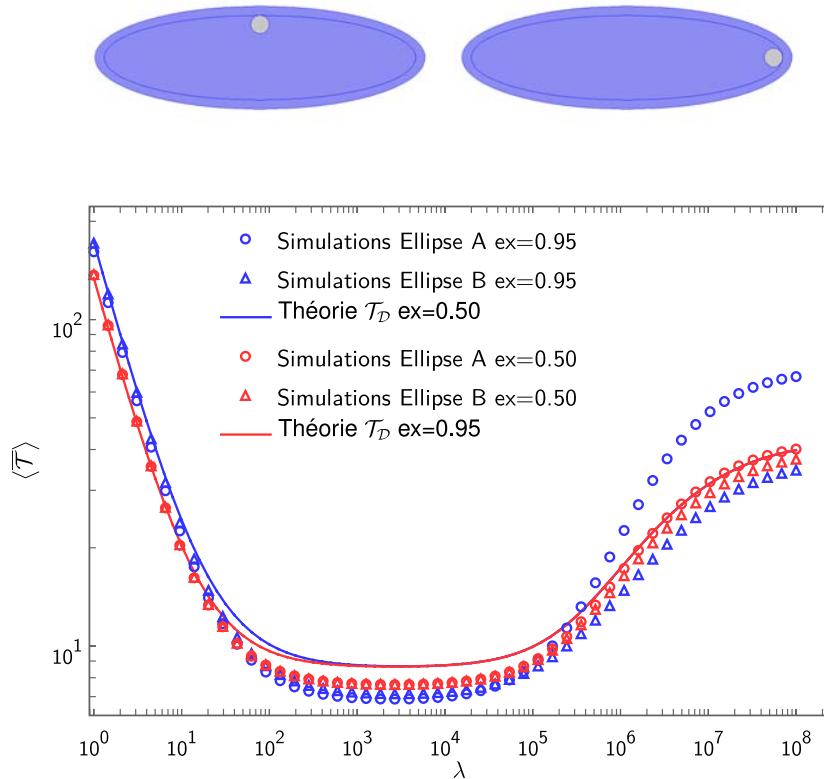


FIGURE E.2 – Haut : Schéma d'une ellipse d'excentricité 0.95 et de volume π , avec une cible en gris. Pour une meilleure lisibilité, nous avons choisi $a = \varepsilon = 0.1$. Bas : GMFPT $\langle \bar{T} \rangle$ dans une ellipse d'excentricité 0.95 et de volume π , pour une cible de taille $\varepsilon = 0.01$, en fonction du taux de désorption λ ; avec $a = 0.01$, $D_1 = 10^4$ et $D_2 = 1$. La théorie dite G_0 est issue de l'équation E.6, alors que la théorie $\langle T \rangle_D$ représente l'équation E.9. La cible T est située soit au niveau demi-petit axe de l'ellipse, à une distance minimum a du bord (situation notée B, correspondant au schéma en haut à gauche), soit au niveau demi-grand axe de l'ellipse, à une distance minimum a du bord (situation notée A, correspondant au schéma en haut à droite). Les simulations se réfèrent aux résultats obtenus grâce au logiciel COMSOL.

Sur la figure E.1, on peut voir que notre théorie dite G_0 , issue du résultat E.2, prévoit bien le comportement du GMFPT en fonction de λ dans le cas d'une ellipse très allongée (excentricité de 0.95), et fournit donc une bonne première approximation. La théorie utilisant le GMFPT dans un disque de même volume (équation E.4) est cependant plus précise, et décrit parfaitement bien la phase de décroissance à faible λ (inférieur à 100), même pour une cible située au deux-tiers du demi-grand axe.

Sur la figure E.2, nous avons essayé de retrouver dans le cas d'une ellipse, les conditions de la figure 4.4, montrant un comportement non-monotone. Le comportement global, notamment les différentes variations de monotonies, sont bien prévues par notre théorie utilisant le GMFPT dans un disque de même volume (équation E.4).

Dans le même esprit, nous pouvons faire des conjectures pour le MFPT (non global). En suivant le formalisme développé dans le chapitre 3 (et en particulier l'équation 4.2), nous pouvons écrire ce temps $\langle T_{TS} \rangle$, en partant de la source S , sous la forme générale suivante :

$$\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle = \frac{H_{TT} - H_{TS}}{W_{\text{stat}}(T)} \quad (\text{E.5})$$

De la même manière que précédemment, nous allons approximer le terme $H_{TT} - H_{TS}$, tout d'abord en ne considérant que le terme divergent quand $\varepsilon \rightarrow 0$. Ce terme est celui formé par la fonction de Green en espace infini G_0 . On a donc cette première approximation, version locale de l'équation E.2 :

$$\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle \simeq \gamma \mathcal{V}_{\mathcal{D}} [G_0(\varepsilon) - G_0(|\mathbf{r}_T - \mathbf{r}_S|)] \quad (\text{E.6})$$

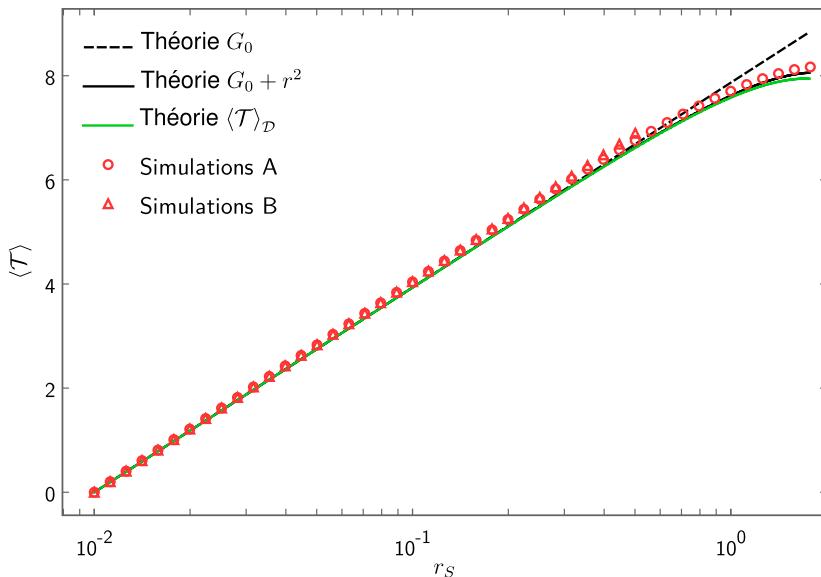


FIGURE E.3 – MFPT $\langle T \rangle$ dans une ellipse d'excentricité 0.95, pour une cible de taille $\varepsilon = 0.01$, située au centre, en fonction de la distance à celle-ci r ; avec $a = 0.01$ et $D_1 = D_2 = 1$. La théorie dite G_0 est issue de l'équation E.6, alors que la théorie dite $G_0 + r^2$ se réfère à l'équation E.8, et enfin la théorie $\langle T \rangle_{\mathcal{D}}$ représente l'équation E.9. Les simulations se réfèrent aux résultats obtenus grâce au logiciel COMSOL, en suivant le demi-grand axe dans le cas A, et le demi-petit axe dans le cas B.

Afin d'obtenir une solution encore très simple, mais plus précise, on peut rajouter à l'expression E.6 obtenue en considérant seulement G_0 , la solution particulière de l'équation 4.1b prise dans un espace infini :

$$\Delta \langle T \rangle = -1. \quad (\text{E.7})$$

Ce terme s'écrit habituellement sous la forme $\frac{r^2}{2dD_2}$ (voir les équations C.10 de l'annexe C). En rajoutant ce terme dans H_{TT} et H_{TS} l'équation du MFPT en espace infini, et on obtient :

$$\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle \simeq \gamma \mathcal{V}_{\mathcal{D}} [G_0(\varepsilon) - G_0(|\mathbf{r}_T - \mathbf{r}_S|)] + \frac{r_T^2 - r_S^2}{2dD_2} \quad (\text{E.8})$$

Afin de prendre en compte les effets de confinement autres que dans la probabilité stationnaire, nous allons établir une formule similaire à celle de l'équation E.4, cette fois en considérant le MFPT d'atteindre la cible T en partant de S dans le disque de même volume, $\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle_{\mathcal{D}}$, et la probabilité stationnaire dans ce même disque $W_{\text{stat}}^{\mathcal{D}}(T)$. On alors alors l'approximation suivante :

$$\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle \simeq \frac{W_{\text{stat}}^{\mathcal{D}}(T)}{W_{\text{stat}}(T)} \langle \mathcal{T}_{TS} \rangle_{\mathcal{D}} \quad (\text{E.9})$$

Sur la figure E.3, on peut voir que nos différentes théories donnent de très bons résultats, en particulier celle dite $G_0 + r^2$ (issue de l'équation E.14) : malgré sa simplicité, elle est effectivement efficace quelque soit la position de la source S , pour une cible centrée. Sur la figure E.4, on peut remarquer que notre théorie donne encore de bons résultats lorsque la cible n'est plus centrée, mais il faut alors se limiter à des positions de source pas trop éloignées de la cible.

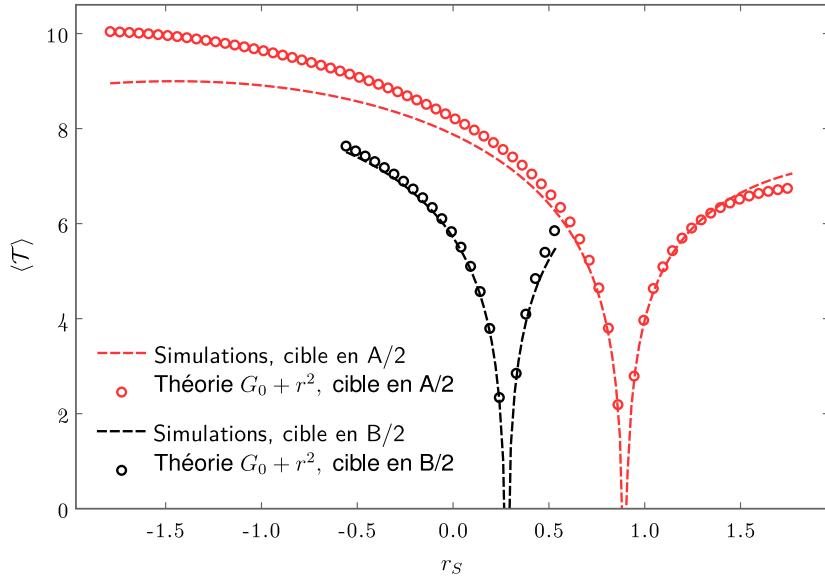


FIGURE E.4 – MFPT $\langle \mathcal{T} \rangle$ pour une cible de taille $\varepsilon = 0.01$, en fonction de la distance à celle-ci r_S ; dans le cas d'une ellipse d'excentricité 0.95, d'aire π , avec $a = 0.01$ et $D_1 = D_2 = 1$. La théorie dite $G_0 + r^2$ est issue de l'équation E.8. Les simulations se réfèrent aux résultats obtenus grâce au logiciel COMSOL. Le cas de la cible en A/2 (respectivement B/2) représente les résultats obtenus lorsque la cible est située au milieu du demi-grand axe (respectivement demi-petit axe), et que la source S parcourt ce même axe.

Sur la figure E.5, on peut voir que dans le cas d'une cible située très proche de la surface $\partial\mathcal{D}$, la théorie dite $G_0 + r^2$ n'est plus assez efficace, il faut alors tenir compte de l'effet du confinement très proche. C'est ainsi que notre théorie avec MFPT calculé dans le disque de même aire (issue de l'équation E.9) donne une approximation très efficace.

Sur la figure E.6, nous avons essayé de voir comment notre théorie utilisant le calcul du MFPT dans le disque de même volume permettrait de traiter tous les cas possibles au niveau de la position de la cible (qu'elle soit plutôt au centre du domaine, ou plutôt proche de la surface $\partial\mathcal{D}$). A cette fin, nous avons introduit une dernière théorie approchée, permettant de corriger légèrement l'équation E.9 : cette théorie dite $\langle \mathcal{T} \rangle_{\mathcal{D}} + r^2$ utilise le MFPT calculé dans le disque de même volume, auquel on retranche la solution en r^2 . Comme précédemment, on tient compte de la forme du domaine en multipliant cette quantité par le rapport des probabilités stationnaires ; et enfin, comme dans la théorie $G_0 + r^2$, on ajoute la solution particulière en r^2 :

$$\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle \simeq \frac{W_{\text{stat}}^{\mathcal{D}}(T)}{W_{\text{stat}}(T)} \left[\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle_{\mathcal{D}} - \frac{r_T^2 - r_S^2}{2dD_2} \right] + \frac{r_T^2 - r_S^2}{2dD_2} \quad (\text{E.10})$$

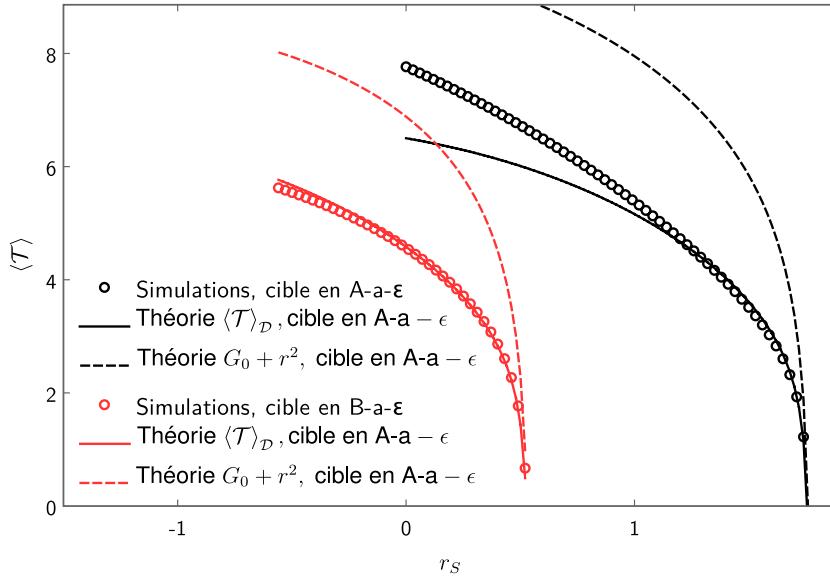


FIGURE E.5 – MFPT $\langle T \rangle$ pour une cible de taille $\varepsilon = 0.01$, en fonction de la distance à celle-ci r_S ; avec $a = 0.01$ et $D_1 = D_2 = 1$. La théorie dite $\langle T \rangle_D$ est issue de l'équation E.9. Les simulations se réfèrent aux résultats obtenus grâce au logiciel COMSOL. Cas d'une ellipse d'excentricité 0.95. Le cas de la cible en $A-a-\varepsilon$ (respectivement $A-a-\varepsilon$) représente les résultats obtenus lorsque la cible est située à l'extrémité du demi-grand axe (respectivement demi-petit axe), de sorte que la distance minimale entre l'ellipse et la cible soit a ; et que la source S parcourt ce même axe.

Combinant les avantages de nos précédentes théories, cette formule donne d'excellents résultats, en particulier dans le cas montré sur la figure E.6 d'une source située au milieu du demi-grand axe.

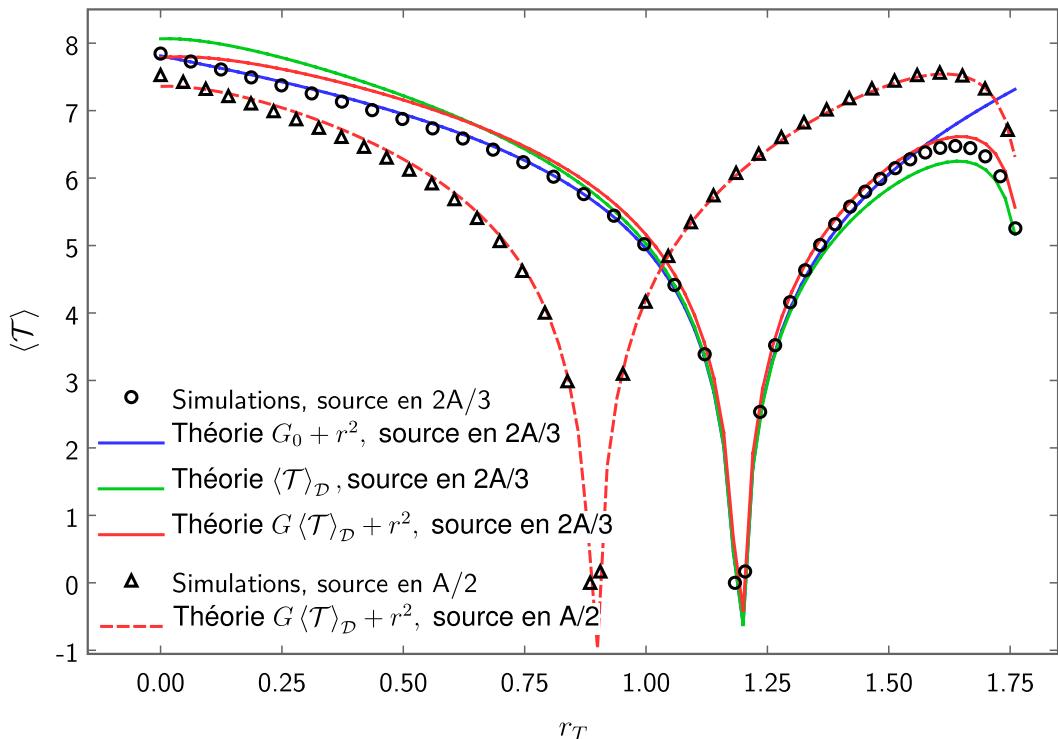


FIGURE E.6 – MFPT $\langle T \rangle$ dans une ellipse d'aire π et d'excentricité 0.95, pour une cible de taille $\varepsilon = 0.01$, en fonction de la position de celle-ci r_T , avec un point source S situé au deux tiers du demi-grand axe ; avec $a = 0.01$ et $D_1 = D_2 = 1$. La théorie dite $\langle T \rangle_D$ est issue de l'équation E.9, alors que la théorie $G_0 + r^2$ est issue de l'équation E.8. Les simulations se réfèrent aux résultats obtenus grâce au logiciel COMSOL.

E.2 Triangles

Nous avons voulu appliquer au cas de surfaces moins « circulaires » les résultats précédents. C'est pourquoi nous avons choisi d'exprimer les théories dites G_0 , $G_0 + r^2$ et $\langle T \rangle_D$ dans des triangles. Cette surface a en effet l'intérêt de présenter des bords droits et des coins.

La figure E.7 nous permet d'observer que la théorie G_0 est toujours en excellent accord avec les simulations, en particulier dans la phase de décroissance du GMFPT avec λ .

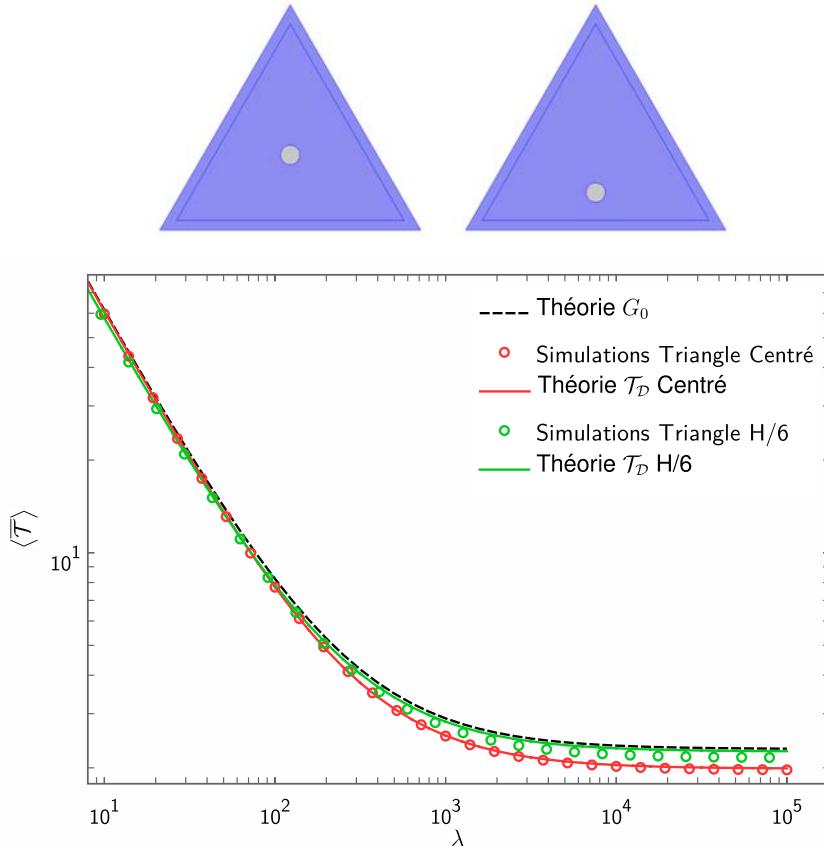


FIGURE E.7 – Haut : Schéma du triangle équilatéral de volume π avec la position de la cible en gris, avec $\varepsilon = a = 0.1$ pour une meilleure lisibilité. GMFPT dans le cas d'un triangle équilatéral de volume π , en fonction du taux de désorption λ , pour les valeurs de paramètres suivantes : $\varepsilon = a = 0.01$ et $D_1 = D_2 = 1$. Le point source S est situé soit au centre de gravité (au tiers de la hauteur en partant de la base, schéma en haut à gauche), soit au sixième de la hauteur en partant de la base, position dite H/6 (schéma en haut à droite).

La figure E.8 présente quant à elle le MFPT en fonction de trois positions de la cible T . Tant que le point de départ n'est pas trop éloigné de cette cible, notre théorie $G_0 + r^2$ se révèle très bonne.

Cependant, pour un cible située à une distance a du bord, nous pouvons voir sur la figure E.9 que la théorie $\langle T \rangle_D$ donne des résultats vraiment médiocres. Que ce soit au voisinage d'un coin du triangle ou d'un bord « droit », l'approximation consistant à modéliser cette situation par une semblable dans un disque n'est ici plus justifiée.

La figure de droite de E.9 présente d'autres théories :

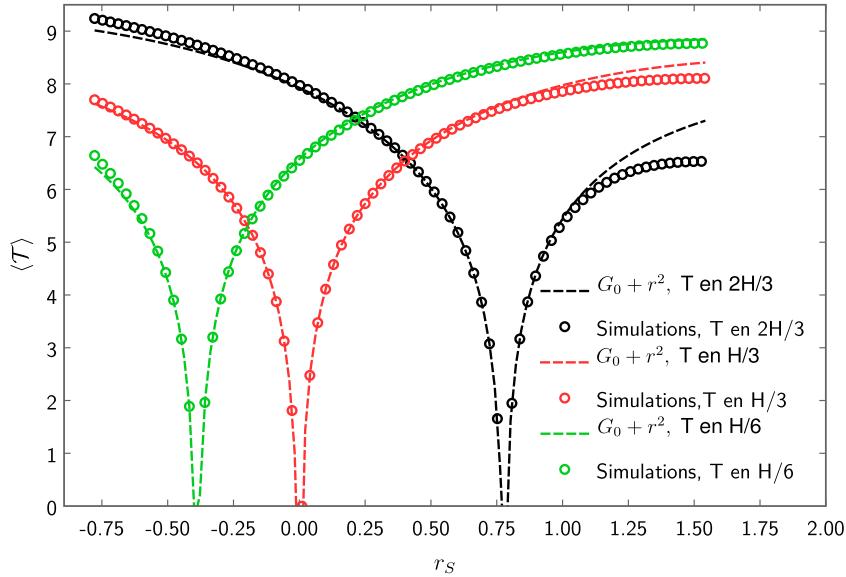


FIGURE E.8 – MFPT $\langle T \rangle$ pour une cible de taille $\varepsilon = 0.01$, en fonction de la distance à celle-ci r_S ; avec $a=0.01$. La théorie dite $G_0 + r^2$ est issue de l'équation E.8. Les simulations se réfèrent aux résultats obtenus grâce au logiciel COMSOL. Cas d'un triangle équilatéral. La cible T prend trois positions différentes : soit au centre de gravité (position dite $H/3$, au tiers de la hauteur), soit proche d'un bord (position dite $H/6$, au sixième de la hauteur), soit proche d'un angle (position dite $2H/3$, au deux tiers de la hauteur). La source S parcourt cette même hauteur.

- la théorie $\langle T \rangle_{\mathcal{D},R}$ est similaire à la théorie $\langle T \rangle_{\mathcal{D}}$, mais dans un disque de rayon R , en plaçant la cible toujours à une distance a du bord. Sur la figure E.9, nous avons considéré le cercle inscrit et le cercle circonscrit au triangle, de sorte que nous semblons obtenir un encadrement du MFPT issu de la résolution numérique des équations.
- la théorie $\langle T \rangle_{\mathcal{D},\infty}$ est un cas limite de la théorie précédente. Le disque est alors de rayon infini, le bord est alors localement droit. Cette théorie présente des résultats légèrement meilleurs que la théorie $\langle T \rangle_{\mathcal{D}}$, sans être réellement convaincants.

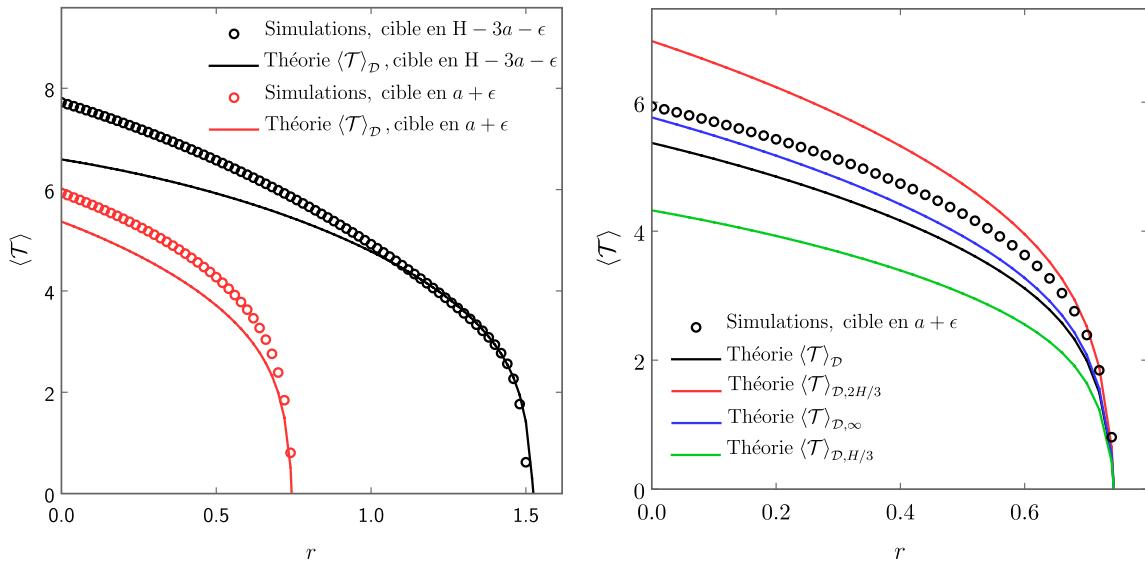


FIGURE E.9 – MFPT $\langle T \rangle$ pour une cible de taille $\varepsilon = 0.01$, en fonction de la distance à celle-ci r_S ; avec $a=0.01$. La théorie dite $\langle T \rangle_D$ est issue de l'équation E.9. Les simulations se réfèrent aux résultats obtenus grâce au logiciel COMSOL. Gauche : Cas d'un triangle équilatéral. La cible T prend deux positions différentes : soit au milieu d'un coté (position dite $a + \varepsilon$), , soit proche d'un coin (position dite $H-3a - \varepsilon$), de sorte que la distance minimale entre l'ellipse et la cible soit a . La source S parcourt la hauteur du triangle sur laquelle sont située ces cibles. Droite : Cas d'un triangle équilatéral avec la cible T en position $a + \varepsilon$. Nous présentons trois nouvelles théories $\langle T \rangle_{D,H/3}$, $\langle T \rangle_{D,2H/3}$ et $\langle T \rangle_{D,\infty}$ dans le but d'obtenir des résultats plus convaincants qu'avec la théorie $\langle T \rangle_D$, peu efficace dans ce cas.

E.3 Cas d'une sphère 3d

Dans le cas d'un domaine tridimensionnel, certaines de nos approximations pour le disque pourront de nouveau être utilisées. En particulier, dans le cas de cibles assez éloignées des bords, on peut ré-utiliser l'approximation obtenue à l'équation E.2, n'utilisant que la fonction de Green en espace infini G_0 , que ce soit pour le MFPT ou le GMFPT :

$$\langle \bar{\mathcal{T}}_T \rangle \simeq \gamma \mathcal{V}_{\mathcal{D}} G_0(\varepsilon) , \quad (\text{E.11})$$

avec ici :

$$G_0(r) = \frac{1}{4\pi D_2 r} . \quad (\text{E.12})$$

Dans le cas du seul MFPT, on peut aussi ajouter le terme représentant une solution particulière en espace infini, dit terme en « r^2 », pour obtenir l'analogue de l'équation E.8 :

$$\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle \simeq \gamma \mathcal{V}_{\mathcal{D}} [G_0(\varepsilon) - G_0(|\mathbf{r}_T - \mathbf{r}_S|)] + \frac{r_T^2 - r_S^2}{2dD_2} \quad (\text{E.13})$$

En appliquant cette théorie, nous obtenons l'expression suivante :

$$\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle = -\frac{r^2}{6D_2} + \frac{1}{4\pi D_2 W_{\text{stat}}(T)} \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{\varepsilon} \right] \quad (\text{E.14})$$

Pour vérifier la validité de ce résultat, nous allons directement le comparer au cas d'une cible centrée dans une sphère, cas qui peut se résoudre directement. En effet, la symétrie sphérique complète de ce problème simplifie considérablement les équations 4.1 du MFPT, éliminant tous les termes angulaires.

Des calculs similaires à ceux menant au résultat 3.33, permettent d'obtenir l'expression exacte de la probabilité stationnaire dans une sphère :

$$W_{\text{stat}}(T) = \frac{1}{\gamma \mathcal{V}_{\mathcal{D}}} = \frac{\frac{1}{x} - 1}{\mathcal{V}_{\mathcal{D}} \left[\frac{1-x^2}{2} + d \frac{D_2}{\lambda R^2} \right]} \quad (\text{E.15})$$

On obtient alors le résultat exact suivant :

$$\langle \mathcal{T}_{TS} \rangle = \frac{\varepsilon^2 - r^2}{6D_2} + \frac{1}{4\pi D_2 W_{\text{stat}}(T)} \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{\varepsilon} \right] \quad (\text{E.16})$$

On remarque donc que notre résultat E.14 est très similaire au résultat exact, et est même identique si on suppose qu'on doit considérer que $r_T = \varepsilon$: ce choix est cohérent, et il est nécessaire si on veut que la solution particulière en espace infini, dit terme en « r^2 », s'annule bien sur la cible.

Cas du vrai retour dans le disque

Nous présentons dans cette annexe une extension du travail effectué au chapitre 5. Nous nous intéressons au cas du « vrai » retour, c'est-à-dire au cas où la position de départ de la particule est $(R - a, 0)$, en portant toute notre attention sur l'analyse du comportement non-monotone du MFPT vis-à-vis du paramètre λ . *Cette annexe est pour l'instant dans un stade préliminaire, elle sera complétée sous peu.*

F.1 Analyse de la monotonie : croissance du MCT

Dans le cadre du *retour*, nous définissons $\langle \Theta \rangle$ la distance angulaire moyenne à la cible, lors de la première absorption de la particule.

Dans le cas particulier du *pseudo-retour* étudié au chapitre 5, dans lequel la particule part de $(R, \varepsilon + a)$, la distance angulaire à la cible lors de la première absorption de la particule est simplement a . Nous pouvons donc écrire que dans cette situation, $\langle \Theta \rangle = a$. Nous allons désormais étudier le cas que nous nommerons cas du « vrai » *retour*, dans lequel la particule part de $(R - a, 0)$. A l'aide de la densité harmonique $\omega(r, \theta)$ en partant de (r, θ) , décrite dans l'annexe H, nous pouvons donner une expression exacte de $\langle \Theta \rangle$:

$$\langle \Theta \rangle = 2 \int_{\varepsilon}^{\pi} (\theta - \varepsilon) \omega(1 - a, \theta) d\theta \quad (\text{F.1})$$

Pour des valeurs de λ faibles, la particule va pouvoir atteindre la cible O en diffusant sur le bord (à partir de l'angle de départ $\langle \Theta \rangle + a$) avant d'être éjectée pour la première fois : le MCT est ainsi indépendant de λ . Ce comportement est justifié jusqu'à la valeur critique λ_1 obtenue en égalant le temps moyen passé par la particule sur le bord, $\frac{1}{\lambda_1}$, avec le MFPT nécessaire au processus de diffusion sur ce bord pour atteindre la cible.

Dans le cas d'une diffusion unidimensionnelle sur un domaine de longueur L avec une cible absorbante à chaque extrémité, le temps moyen de premier passage à une cible partant d'une distance x s'écrit :

$$MFPT(x) = \frac{x}{2} (L - x) \quad (\text{F.2})$$

Dans notre cas, la longueur du domaine est $L = 2R(\pi - \varepsilon)$ et la distance de départ $x = R\langle \Theta \rangle$. Nous pouvons donc déduire la valeur de λ_1 :

$$\lambda_1 = \frac{1}{R^2 \langle \Theta \rangle \left(\pi - \varepsilon - \frac{\langle \Theta \rangle}{2} \right)} \quad (\text{F.3})$$

Augmenter la valeur de λ au-delà de λ_1 empêche la particule de trouver la cible en diffusant simplement sur le bord, et les excursions dans le volume \mathring{D} peuvent l'en éloigner : ainsi la particule reste piégée dans le domaine, et le MCT augmente.

F.2 Analyse de la monotonie : décroissance du MCT

Nous pouvons également définir un second λ critique, lié au fait d'atteindre la cible O en venant directement du volume \mathcal{D} . En effet, lorsque λ augmente, la probabilité de trouver la cible lors de la première excursion surfacique diminue, et nous définissons λ_2 comme la valeur à partir de laquelle cette probabilité égale celle de trouver la cible directement par une excursion volumique.

La probabilité de trouver la cible lors de la première excursion surfacique est approximée et déduite de la probabilité de survie après un temps t en espace unidimensionnel semi-infini, en partant d'une distance x_0 de la cible [Redner, 2001b] :

$$P_s(x_0, t) = 1 - \int_0^\infty W(x, t | x_0) dx \quad (\text{F.4})$$

$$= 1 - \text{Erf} \left(\frac{x_0}{\sqrt{4D_1 t}} \right), \quad (\text{F.5})$$

En moyennant sur le temps t pendant lequel la particule reste absorbée sur le bord (processus de Poisson, de paramètre λ) :

$$P_s(x_0) = \lambda \int_0^\infty P_s(x_0, t) e^{-\lambda t} dt, \quad (\text{F.6})$$

nous obtenons :

$$P_s(x_0) = e^{-x_0 \sqrt{\lambda/D_1}} \quad (\text{F.7})$$

Finalement, pour trouver le λ critique, il faut inverser cette fonction :

$$\lambda_c(P_s, x_0) = D_1 \left(\frac{\ln P_s(x_0)}{x_0} \right)^2 \quad (\text{F.8})$$

Parallèlement, la probabilité d'atteindre la cible par une excursion volumique en partant d'une distance angulaire θ_0 de celle-ci est :

$$P_b(\theta_0) = \int_{\theta_0}^{\theta_0+2\varepsilon} \omega(R-a, \theta) d\theta \quad (\text{F.9})$$

Pour trouver λ_2 , il nous suffit d'égaliser ces deux probabilités pour une distance de départ $x = R\theta_0 = R\langle\Theta\rangle$:

$$\lambda_2 = \lambda_c(P_b, R\langle\Theta\rangle) \quad (\text{F.10})$$

Ce qui produit le résultat suivant :

$$\lambda_2 = D_1 \left(\frac{\ln \int_{\langle\Theta\rangle}^{\langle\Theta\rangle+2\varepsilon} \omega(1-a, \theta) d\theta}{R\langle\Theta\rangle} \right)^2 \quad (\text{F.11})$$

Cette formule F.11, ainsi que la formule F.3, peuvent être utilisées dans les deux cas de *retour* considérés :

- dans le cas du *pseudo-retour* (départ en $(R, \varepsilon + a)$), il suffit de prendre $\langle\Theta\rangle = a$
- dans le cas du « vrai » *retour*, il faut considérer le résultat F.1 pour obtenir $\langle\Theta\rangle$.

Les résultats des équations F.3 et F.11 sont présentés sur la figure F.1, analogue de la figure 5.7, avec les deux cas de *retour* possibles.

Nous pouvons remarquer que nos résultats, reposant sur des raisonnements physiques simples, parviennent à prévoir de façon satisfaisante (sauf peut-être dans le cas $\varepsilon = 0.01$ et $a = 0.1$) l'ordre de grandeur des changements de monotonie du MCT en fonction de λ .

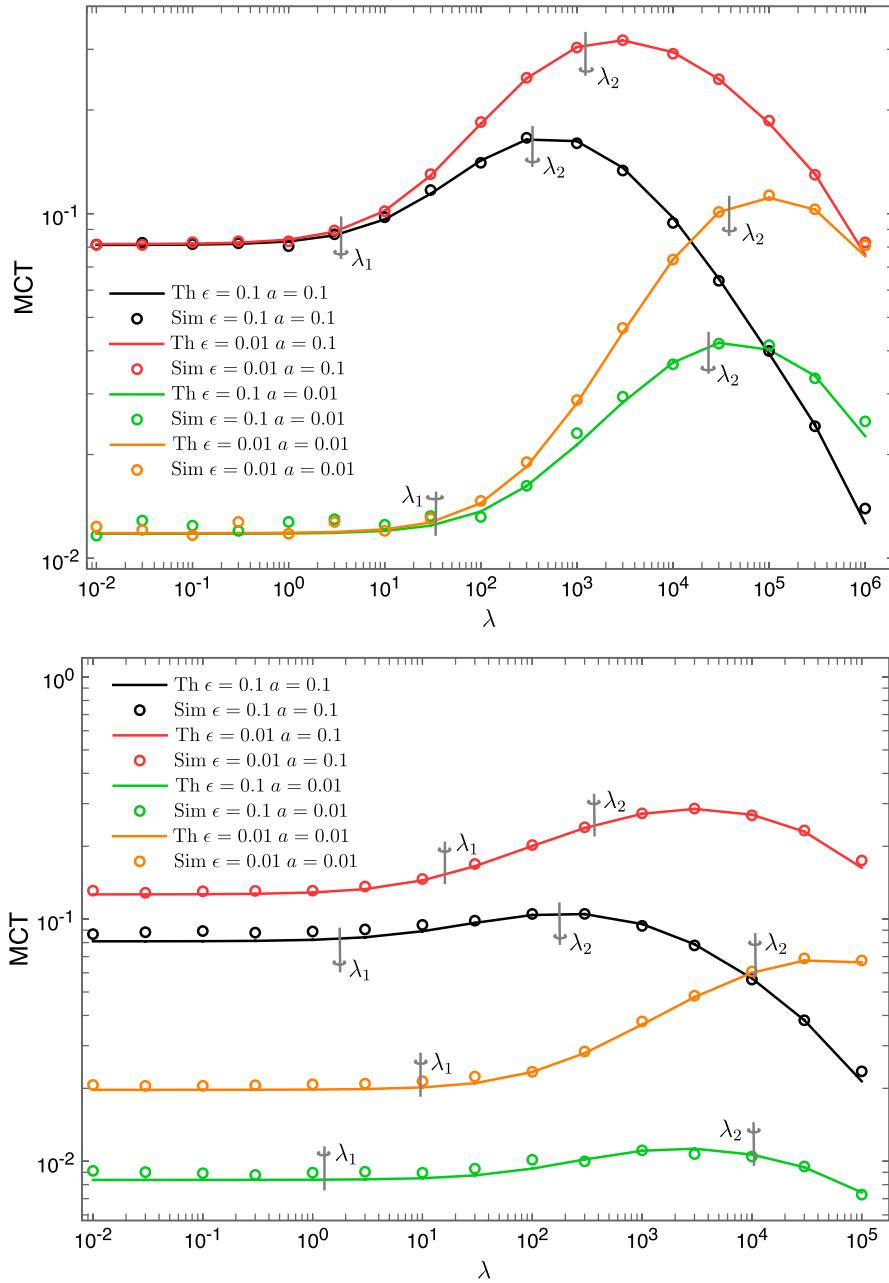


FIGURE F.1 – Le territoire moyen exploré MCT normé $\langle \mathcal{C}(\mathbf{r}) \rangle$ dans un disque de rayon $R = 1$, comme fonction du taux de désorption λ , avec $D_1 = 1$ et deux choix pour a ($a = 0.1$ et $a = 0.01$) et ε ($\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.01$). Les lignes représentent les résultats exacts issus de 2.3 et 5.3, alors que les symboles représentent les résultats des simulations numériques. Nous avons représenté les valeurs de λ_1 et λ_2 obtenues respectivement avec les équations F.3 et F.11. Haut : cas du *pseudo-retour*, avec le point de départ situé en $(R, a + \varepsilon)$ (déjà présenté sur la figure 5.7). Bas : cas du « vrai » *retour*, avec le point de départ situé en $(R - a, 0)$.

F.3 Cas d'une autre géométrie

Comme extension de ces formules, nous pourrions adapter ces raisonnements physiques simples à d'autres géométries que celle du disque.

Dans ce but, nous proposons ici des pistes pour prendre en compte la géométrie d'autres domaines :

- dans l'équation F.2 intervient la longueur L de la surface $\partial\mathcal{D}$, qui dépend de la géométrie
- dans les équations F.1 et F.9, nous considérons la densité harmonique $\omega(r, \theta)$, une quantité relative à un disque. Dans le cas d'une autre géométrie, nous pourrons utiliser cette même quantité, mais dans le disque osculateur à $\partial\mathcal{D}$, au niveau de la sortie O . Nous prendrons ainsi en compte la forme locale du domaine.

Milieux Poreux : démonstration de l'équivalence des deux modèles proposés

Nous allons ici montrer le résultat principal 6.35 du chapitre 6. Ainsi, nous allons montrer que le résultat 6.29 du modèle PRW, que nous rappelons ici :

$$D_{\text{eff}} \simeq l^2 \left(\frac{2\langle \mathcal{T}_{12} \rangle}{\langle \mathcal{T}_{12} \rangle + \langle \mathcal{T}_{2S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{1S} \rangle} - 1 \right) \frac{1}{\langle \mathcal{T}_{1S} \rangle + \langle \mathcal{T}_{2S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{12} \rangle + 2(\langle \mathcal{T}_{3S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{13} \rangle)} , \quad (\text{G.1})$$

est cohérent avec le résultat 6.13) du modèle CTRW :

$$D_p = \frac{l^2}{2 \langle \mathcal{T}_{2S} \rangle} \quad (\text{G.2})$$

En effet, le premier résultat est bien plus général, car il peut prendre en compte des mouvements avec absorption puis diffusion sur les bords, alors que le deuxième possède des applications plus restrictives, essentiellement des mouvements de type brownien avec conditions aux bords réfléchissantes. Nous allons ainsi considérer un tel mouvement, dans un réseau bidimensionnel carré, et nous allons montrer que les deux approches sont compatibles.

Nous allons pour cela utiliser l'expression exacte du temps de premier passage donné par la formule 6.45 :

$$\langle \mathcal{T}(T | S) \rangle = \mathbf{t}_\varepsilon(r, \theta) = \frac{1 - r^2}{4} + \ln \frac{|1 - re^{i\theta} + \sqrt{1 - 2re^{i\theta} \cos \varepsilon + r^2 e^{2i\theta}}|}{2 \sin \frac{\varepsilon}{2}} , \quad (\text{G.3})$$

que nous allons ré-injecter dans l'équation 6.29. Ensuite, en prenant la limite $b \rightarrow 0$, nous devrions retrouver la formule 6.13). Tout d'abord, nous allons nous intéresser à une partie de la formule 6.29 :

$$\begin{aligned} A &= \frac{2\langle \mathcal{T}_{12} \rangle}{\langle \mathcal{T}_{12} \rangle + \langle \mathcal{T}_{2S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{1S} \rangle} \\ &= \frac{2\mathbf{t}_\varepsilon(1, \pi)}{\mathbf{t}_\varepsilon(1, \pi) + \mathbf{t}_\varepsilon(1 - b, \pi) - \mathbf{t}_\varepsilon(1 - b, 0)} \\ &= 2 \frac{\ln \left[1 + \cos \frac{\varepsilon}{2} \right] - \ln \sin \frac{\varepsilon}{2}}{\ln \left(1 + \cos \frac{\varepsilon}{2} \right) \left| 2 - b + \sqrt{1 + 2(1 - b) \cos \varepsilon + (1 - b)^2} \right| - \ln \sin \frac{\varepsilon}{2} \left| b + \sqrt{1 - 2(1 - b) \cos \varepsilon + (1 - b)^2} \right|} \\ &= 2 \frac{\ln \left[1 + \cos \frac{\varepsilon}{2} \right] - \ln \sin \frac{\varepsilon}{2}}{\ln \left(1 + \cos \frac{\varepsilon}{2} \right)^2 (2 - b + \mathcal{O}(b^2)) - \ln \sin^2 \frac{\varepsilon}{2} \left(2 + b \frac{1 - \sin \frac{\varepsilon}{2}}{\sin \frac{\varepsilon}{2}} + \mathcal{O}(b^2) \right)} \\ &= \frac{\ln \left[1 + \cos \frac{\varepsilon}{2} \right] - \ln \sin \frac{\varepsilon}{2}}{\ln \left[1 + \cos \frac{\varepsilon}{2} \right] - \ln \sin \frac{\varepsilon}{2} + \frac{1}{2} \ln (2 - b + \mathcal{O}(b^2)) - \frac{1}{2} \ln \left(2 + b \frac{1 - \sin \frac{\varepsilon}{2}}{\sin \frac{\varepsilon}{2}} + \mathcal{O}(b^2) \right)} \\ &= \frac{\ln \left[1 + \cos \frac{\varepsilon}{2} \right] - \ln \sin \frac{\varepsilon}{2}}{\ln \left[1 + \cos \frac{\varepsilon}{2} \right] - \ln \sin \frac{\varepsilon}{2} - \frac{b}{4} \frac{1}{\sin \frac{\varepsilon}{2}} + \mathcal{O}(b^2)} \\ A &= 1 + b \frac{1}{4 \sin \frac{\varepsilon}{2} \left[\ln \left(1 + \cos \frac{\varepsilon}{2} \right) - \ln \sin \frac{\varepsilon}{2} \right]} + \mathcal{O}(b^2) \end{aligned} \quad (\text{G.4})$$

Puis :

$$\begin{aligned}
 B &= \langle \mathcal{T}_{1S} \rangle + \langle \mathcal{T}_{2S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{12} \rangle + 2(\langle \mathcal{T}_{3S} \rangle - \langle \mathcal{T}_{13} \rangle) \\
 &= \mathbf{t}_\varepsilon(1-b, 0) + \mathbf{t}_\varepsilon(1-b, \pi) - \mathbf{t}_\varepsilon(1, \pi) + 2 \left[\mathbf{t}_\varepsilon(1-b, \frac{\pi}{2}) - \mathbf{t}_\varepsilon(1, \frac{\pi}{2}) \right] \\
 &= 1 - (1-b)^2 \\
 &\quad + \ln \frac{\left| b + \sqrt{1 - 2(1-b)\cos\varepsilon + (1-b)^2} \right| \left| 2 - b + \sqrt{1 + 2(1-b)\cos\varepsilon + (1-b)^2} \right| \left| 1 - (1-b)i + \sqrt{1 - 2i(1-b)\cos\varepsilon - (1-b)^2} \right|^2}{4 \sin \frac{\varepsilon}{2} \left[1 + \cos \frac{\varepsilon}{2} \right] \left| 1 - i + \sqrt{-2i\cos\varepsilon} \right|^2} \\
 &= 2b + \mathcal{O}(b^2) + \ln \frac{\left(2 + b \frac{1 - \sin \frac{\varepsilon}{2}}{\sin \frac{\varepsilon}{2}} + \mathcal{O}(b^2) \right) (2 - b + \mathcal{O}(b^2)) (1 - b + \mathcal{O}(b^2))}{4} \\
 &= 2b + \mathcal{O}(b^2) + \ln \left[1 - b \left(2 - \frac{1}{2 \sin \frac{\varepsilon}{2}} \right) + \mathcal{O}(b^2) \right] \\
 B &= \frac{b}{2 \sin \frac{\varepsilon}{2}} + \mathcal{O}(b^2)
 \end{aligned} \tag{G.5}$$

Et au final :

$$D_{\text{eff}} = l^2(A-1) \frac{1}{B} = l^2 \frac{1}{2 \ln \left[1 + \cos \frac{\varepsilon}{2} \right] - 2 \ln \sin \frac{\varepsilon}{2}} + \mathcal{O}(1) = \frac{l^2}{2 \mathbf{t}_\varepsilon(1, \pi)} + \mathcal{O}(1) \tag{G.6}$$

Soit :

$$D_{\text{eff}} = \frac{l^2}{2 \langle \mathcal{T}_{2S} \rangle} + \mathcal{O}(1) \tag{G.7}$$

Nous avons ainsi bien montré que l'approche complexe employée pour obtenir l'équation renvoie bien, dans le cas d'un mouvement brownien avec conditions aux bords réfléchissantes, le résultat plus simple, dans la limite $b \rightarrow 0$.

Méthodes numériques

Pour valider les résultats obtenus théoriquement, nous avons effectué des simulations numériques. Ce terme de simulation numérique désigne en fait deux types bien distincts de résultats : de « vraies » simulations numériques, de type Monte-Carlo, et des résolutions numériques des équations, par la méthode des éléments finis.

H.1 Simulations de Monte-Carlo

Nos simulations de Monte-Carlo consistent à générer aléatoirement de nombreuses trajectoires browniennes. Nous avons adopté un algorithme utilisant un pas adaptatif selon la distance de la particule à la cible ou aux bords. Nous avons aussi été attentifs à la condition d'absorption sur la surface $\partial\mathcal{D}$.

Dans le cas de cibles situées sur cette surface $\partial\mathcal{D}$, dans le but d'accélérer ces simulations, nous avons employé une méthode dite de *relocalisation harmonique*. Cette méthode permet de ne pas effectuer réellement les phases de diffusion volumique, en utilisant la densité harmonique $\omega(r, \theta, \theta')$. Cette fonction représente la densité de probabilité de rejoindre pour la première fois le cercle à un angle θ , en partant de (r, θ') , et est explicitement connue dans le cas du disque :

$$\begin{aligned}\omega(r, \theta, \theta') &= \frac{1 - r^2}{2\pi(1 - 2r \cos(\theta - \theta') + r^2)} \\ &= \frac{1}{2\pi} \left(1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} r^k \cos k(\theta - \theta') \right).\end{aligned}\tag{H.1}$$

En supposant que la particule parte de $(r, \theta' = 0)$, sa nouvelle coordonnée θ sur le cercle sera générée avec la densité de probabilité $p(\theta) = \omega(r, \theta, 0)$. Typiquement, après une éjection, la particule partira du rayon $r = 1 - a$. L'angle aléatoire de déplacement respecte alors la fonction de répartition suivante :

$$F(\theta) = \int_{-\pi}^{\theta} d\tilde{\theta} p(\tilde{\theta}),\tag{H.2}$$

qui peut s'écrire, pour $\theta \in (-\pi, \pi)$:

$$F(\theta) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{1+r}{1-r} \tan(\theta/2) \right)\tag{H.3}$$

La fonction inverse est alors la suivante :

$$\theta = 2 \arctan \left(\frac{1-r}{1+r} \tan(\pi(x-1/2)) \right),\tag{H.4}$$

où $x \in [0, 1]$. Il nous suffit alors de considérer un nombre x aléatoire (de façon uniforme entre 0 et 1) pour générer l'angle θ de relocation. A partir de cette angle θ , nous pouvons obtenir le temps moyen de cette phase volumique de relocalisation $\langle T_{\text{rel}} \rangle$ grâce à l'équation suivante :

$$\langle T_{\text{rel}} \rangle = \frac{R^2}{4D_2} \left[1 - 2 \frac{r}{R} \cos \theta + \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \times \left[1 + 2 \sum_{n \leq 1} \left(\frac{r}{R} \right)^n \frac{\cos n\theta}{n+1} \right] \quad (\text{H.5})$$

Cette même méthode peut être appliquée dans le cas de la sphère, où la fonction ω est aussi connue. Pour plus de détails, nous pouvons consulter l'annexe portant sur les simulations numériques de [Calandre *et al.*, 2014], ou l'article [Grebénkov, 2013], portant exclusivement sur les simulations de Monte-Carlo.

H.2 Résolution numérique des équations

Les simulations numériques de Monte-Carlo, bien que reflétant le mouvement exact de la particule, ne représentent pas forcément la méthode numérique la plus efficace. Ainsi, dans le cas d'une cible volumique, nous ne pouvons pas utiliser la méthode de relocalisation harmonique expliquée ci-dessus : nous devons alors effectuer tous les pas de diffusion dans le volume, en étant très attentifs à ne pas manquer la cible. Ces simulations sont alors très longues et/ou assez imprécises. En outre, ces simulations de Monte-Carlo ne permettent pas de prendre en compte aisément des domaines de forme non circulaire et non rectangulaire.

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la résolution numérique des équations par la méthode des éléments finis, via le logiciel commercial *COMSOL*. Nos avons utilisé ce logiciel en tant que première approche, car il permet rapidement de modéliser nos systèmes, et d'obtenir rapidement des résultats.

Cette méthode de simulation possède aussi d'autres avantages :

- nous pouvons injecter dans ce logiciel les équations vérifiées directement par le propagateur, le MFPT, le GFMPT, la probabilité de splitting ou même le déplacement quadratique moyen : nous avons ainsi directement accès à la quantité désirée.
- nous pouvons considérer un grand nombre de géométries : il suffit de pouvoir les « dessiner », le logiciel crée alors automatiquement le *mesh* associé.
- le résultat de ces résolutions est donné sous forme d'un champ (fonction de la variable de départ pour des équations *backward*). Nous obtenons alors par exemple directement le MFPT en fonction du point *S*.

Cependant, il est difficile de donner une valeur de l'incertitude du résultat obtenu via ces résolutions. En effet, nous ne contrôlons pas entièrement un certains nombre de paramètres essentiels (création du *mesh*, méthode de convergence,...). C'est pourquoi, après avoir apprécié cette méthode numérique pour les avantages cités ci-dessus, nous pensons dans le futur utiliser d'autres logiciels ou programmes de résolution d'équations par éléments finis, moins immédiat d'emploi, mais offrant plus de contrôle.

Bibliographie

- [Aldous et Fill, 1999] ALDOUS, D. et FILL, J. (1999). Reversible Markov Chains and Random Walks on Graphs. *Unpubl. <http://statwww.berkeley.edu/users/aldous/RWG/book.html>.* (Cité en page 58.)
- [Barton, 1989] BARTON, G. (1989). *Elements of Green's Functions and Propagation : Potentials, Diffusion, and Waves (Oxford Science Publications)*. {Oxford University Press, USA}. (Cité en page 127.)
- [Bauer *et al.*, 2013] BAUER, M., GODEC, A. et METZLER, R. (2013). Diffusion of finite-size particles in channels with random walls. page 10. (Cité en pages 77 et 79.)
- [Bell, 1991] BELL, W. J. (1991). *Searching behaviour : the behavioural ecology of finding resources*. Chapman and Hall. (Cité en page 4.)
- [Bénichou *et al.*, 2010] BÉNICHOU, O., CHEVALIER, C., KLAFTER, J., MEYER, B. et VOITURIEZ, R. (2010). Geometry-controlled kinetics. *Nat. Chem.*, 2(6):472–7. (Cité en pages 11, 23, 25, 26, 45 et 145.)
- [Bénichou *et al.*, 2005a] BÉNICHOU, O., COPPEY, M., MOREAU, M., SUET, P. H. et VOITURIEZ, R. (2005a). A stochastic model for intermittent search strategies. *J. Phys. Condens. Matter*, 17(49):S4275–S4286. (Cité en page 14.)
- [Bénichou *et al.*, 2005b] BÉNICHOU, O., COPPEY, M., MOREAU, M., SUET, P. H. et VOITURIEZ, R. (2005b). Averaged residence times of stochastic motions in bounded domains. *Europhys. Lett.*, 70(1):42–48. (Cité en page 57.)
- [Bénichou *et al.*, 2005c] BÉNICHOU, O., COPPEY, M., MOREAU, M., SUET, P.-H. et VOITURIEZ, R. (2005c). Optimal Search Strategies for Hidden Targets. *Phys. Rev. Lett.*, 94(19):198101. (Cité en page 13.)
- [Bénichou *et al.*, 2011a] BÉNICHOU, O., GREBENKOV, D., LEVITZ, P., LOVERDO, C. et VOITURIEZ, R. (2011a). Mean first-passage time of surface-mediated diffusion in spherical domains. *J. Stat. Phys.*, pages 1–29. (Cité en page 15.)
- [Bénichou *et al.*, 2011b] BÉNICHOU, O., GREBENKOV, D. S., LEVITZ, P. E., LOVERDO, C. et VOITURIEZ, R. (2011b). Mean First-Passage Time of Surface-Mediated Diffusion in Spherical Domains. *J. Stat. Phys.*, 142(4):657–685. (Cité en pages 16, 18, 26, 63, 64, 66, 74, 109 et 121.)
- [Bénichou *et al.*, 2006] BÉNICHOU, O., LOVERDO, C., MOREAU, M. et VOITURIEZ, R. (2006). Two-dimensional intermittent search processes : An alternative to Lévy flight strategies. *Phys. Rev. E*, 74(2):020102. (Cité en page 14.)
- [Bénichou *et al.*, 2007] BÉNICHOU, O., LOVERDO, C., MOREAU, M. et VOITURIEZ, R. (2007). A minimal model of intermittent search in dimension two. *J. Phys. Condens. Matter*, 19(6):065141. (Cité en page 14.)
- [Bénichou *et al.*, 2008] BÉNICHOU, O., LOVERDO, C., MOREAU, M. et VOITURIEZ, R. (2008). Optimizing intermittent reaction paths. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(47):7059–72. (Cité en pages 14, 15 et 28.)
- [Bénichou et Voituriez, 2014] BÉNICHOU, O. et VOITURIEZ, R. (2014). From first-passage times of random walks in confinement to geometry-controlled kinetics. *Phys. Rep.* (Cité en pages 13 et 37.)
- [Berezhkovskii *et al.*, 2003a] BEREZHKOVSII, A. M., ZITSERMAN, V. Y. et SHVARTSMAN, S. Y. (2003a). Diffusivity in periodic arrays of spherical cavities. *J. Chem. Phys.*, 118(15):7146. (Cité en pages 82 et 88.)
- [Berezhkovskii *et al.*, 2003b] BEREZHKOVSII, A. M., ZITSERMAN, V. Y. et SHVARTSMAN, S. Y. (2003b). Effective diffusivity in periodic porous materials. *J. Chem. Phys.*, 119(14):6991. (Cité en pages 82 et 88.)
- [Berg et Blomberg, 1976] BERG, O. G. et BLOMBERG, C. (1976). Association kinetics with coupled diffusional flows. *Biophys. Chem.*, 4(4):367–381. (Cité en page 3.)
- [Blanco et Fournier, 2003] BLANCO, S. et FOURNIER, R. (2003). An invariance property of diffusive random walks. *EPL (Europhysics Lett.)*, 168. (Cité en page 4.)
- [Bonsignore *et al.*, 2008] BONSIGNORE, L. T., CHIAROTTI, F., ALLEVA, E. et CIRULLI, F. (2008). Assessing the interplay between fear and learning in mice exposed to a live rat in a spatial memory task (MWM). *Anim. Cogn.*, 11(3):557–62. (Cité en pages 4 et 5.)
- [Bray *et al.*, 2013] BRAY, A. J., MAJUMDAR, S. N. et SCHEHR, G. (2013). Persistence and first-passage properties in nonequilibrium systems. *Adv. Phys.*, 62(3):225–361. (Cité en page 12.)
- [Bredt et Nicoll, 2003] BREDT, D. S. et NICOLL, R. A. (2003). AMPA Receptor Trafficking at Excitatory Synapses. *Neuron*, 40(2):361–379. (Cité en page 3.)
- [Caginalp et Chen, 2011] CAGINALP, C. et CHEN, X. (2011). Analytical and Numerical Results for an Escape Problem. *Arch. Ration. Mech. Anal.*, 203(1):329–342. (Cité en pages 88 et 100.)

- [Cahela et Tatarchuk, 2001] CAHELA, D. R. et TATARCHUK, B. J. (2001). Permeability of sintered microfibrous composites for heterogeneous catalysis and other chemical processing opportunities. *Catal. Today*, 69(1-4):33–39. (Cité en page 77.)
- [Calandre *et al.*, 2014] CALANDRE, T., BÉNICHOU, O., GREBENKOV, D. S. et VOITURIEZ, R. (2014). Splitting probabilities and interfacial territory covered by two-dimensional and three-dimensional surface-mediated diffusion. *Phys. Rev. E*, 89(1):012149. (Cité en page 166.)
- [Cherdhirankorn *et al.*, 2010] CHERDHIRANKORN, T., RETSCH, M., JONAS, U., BUTT, H.-J. et KOYNOV, K. (2010). Tracer diffusion in silica inverse opals. *Langmuir*, 26(12):10141–6. (Cité en page 77.)
- [Chevalier *et al.*, 2011] CHEVALIER, C., BÉNICHOU, O., MEYER, B. et VOITURIEZ, R. (2011). First-passage quantities of Brownian motion in a bounded domain with multiple targets : a unified approach. *J. Phys. A Math. Theor.*, 44(2):025002. (Cité en pages 18, 35, 37, 42, 46, 51 et 135.)
- [Chou *et al.*, 1999] CHOU, C. F., BAKAJIN, O., TURNER, S. W., DUKE, T. a., CHAN, S. S., COX, E. C., CRAIGHEAD, H. G. et AUSTIN, R. H. (1999). Sorting by diffusion : an asymmetric obstacle course for continuous molecular separation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 96(24):13762–5. (Cité en page 77.)
- [Condamin *et al.*, 2005] CONDAMIN, S., BÉNICHOU, O. et MOREAU, M. (2005). First-Passage Times for Random Walks in Bounded Domains. *Phys. Rev. Lett.*, 95(26):260601. (Cité en pages 10 et 35.)
- [Condamin *et al.*, 2007a] CONDAMIN, S., BÉNICHOU, O. et MOREAU, M. (2007a). Random walks and Brownian motion : A method of computation for first-passage times and related quantities in confined geometries. *Phys. Rev. E*, 75(2):1–20. (Cité en pages 12, 35, 43, 44 et 135.)
- [Condamin *et al.*, 2007b] CONDAMIN, S., BÉNICHOU, O., TEJEDOR, V., VOITURIEZ, R. et KLAFTER, J. (2007b). First-passage times in complex scale-invariant media. *Nature*, 450(7166):77–80. (Cité en page 11.)
- [Condamin *et al.*, 2007c] CONDAMIN, S., BÉNICHOU, O., TEJEDOR, V., VOITURIEZ, R. et KLAFTER, J. (2007c). First-passage times in complex scale-invariant media SI. *Nature*, 450(7166):77–80. (Cité en page 11.)
- [Condamin *et al.*, 2008] CONDAMIN, S., TEJEDOR, V., VOITURIEZ, R., BÉNICHOU, O. et KLAFTER, J. (2008). Probing microscopic origins of confined subdiffusion by first-passage observables. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 105(15):5675–80. (Cité en page 13.)
- [Coombs *et al.*, 2009] COOMBS, D., STRAUBE, R. et WARD, M. (2009). Diffusion on a Sphere with Localized Traps : Mean First Passage Time, Eigenvalue Asymptotics, and Fekete Points. *SIAM J. Appl. Math.*, 70(1):302–332. (Cité en page 12.)
- [Coppey *et al.*, 2004] COPPEY, M., BÉNICHOU, O., VOITURIEZ, R. et MOREAU, M. (2004). Kinetics of target site localization of a protein on DNA : a stochastic approach. *Biophys. J.*, 87(3):1640–9. (Cité en pages 4 et 28.)
- [Cox, 1962] COX, D. R. (1962). *Renewal theory*. Methuen, London. (Cité en page 35.)
- [Crick, 1970] CRICK, F. (1970). Diffusion in embryogenesis. (Cité en page 77.)
- [Dudko *et al.*, 2005] DUDKO, O. K., BEREZHKOVSII, A. M. et WEISS, G. H. (2005). Time-dependent diffusion coefficients in periodic porous materials. *J. Phys. Chem. B*, 109(45):21296–9. (Cité en page 82.)
- [Eliazar *et al.*, 2007] ELIAZAR, I., KOREN, T. et KLAFTER, J. (2007). Searching circular DNA strands. *J. Phys. Condens. Matter*, 19(6):065140. (Cité en pages 4 et 15.)
- [Gapenne *et al.*, 1990] GAPENNE, O., SIMON, P. et LANNOU, J. (1990). A simple method for recording the path of a rat in an open field. *Behav. Res. Methods, Instruments, Comput.*, 22(5):443–448. (Cité en page 4.)
- [Gardiner, 2009] GARDINER, C. (2009). *Stochastic Methods : A Handbook for the Natural and Social Sciences*. Springer. (Cité en pages 2 et 34.)
- [Gheorghiu et Coppens, 2004] GHEORGHIU, S. et COPPENS, M.-O. (2004). Optimal bimodal pore networks for heterogeneous catalysis. *AIChe J.*, 50(4):812–820. (Cité en page 77.)
- [Gilbert et Sanders, 2010] GILBERT, T. et SANDERS, D. P. (2010). Diffusion coefficients for multi-step persistent random walks on lattices. *J. Phys. A Math. Theor.*, 43(3):035001. (Cité en page 90.)
- [Grebenkov, 2013] GREBENKOV, D. (2013). Efficient Monte Carlo methods for simulating diffusion-reaction processes in complex systems. pages 1–14. (Cité en page 166.)
- [Hohlbein *et al.*, 2007] HOHLBEIN, J., STEINHART, M., SCHIENE-FISCHER, C., BENDA, a., HOF, M. et HÜBNER, C. G. (2007). Confined diffusion in ordered nanoporous alumina membranes. *Small*, 3(3):380–5. (Cité en page 77.)
- [Holcman et Schuss, 2004] HOLCMAN, D. et SCHUSS, Z. (2004). Escape through a small opening : receptor trafficking in a synaptic membrane. *J. Stat. Phys.*, 117(December):975–1014. (Cité en page 88.)
- [Horev *et al.*, 2007] HOREV, G., BENJAMINI, Y., SAKOV, a. et GOLANI, I. (2007). Estimating wall guidance and attraction in mouse free locomotor behavior. *Genes. Brain. Behav.*, 6(1):30–41. (Cité en page 4.)

- [Hughes, 1995] HUGHES, B. D. (1995). *Random Walks and Random Environments : Random walks*, Volume 1. (Cité en page 70.)
- [J.-M. Pellenq *et al.*, 2001] J.-M. PELLENQ, R., ROUSSEAU, B. et LEVITZ, P. E. (2001). A Grand Canonical Monte Carlo study of argon adsorption/condensation in mesoporous silica glasses. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(7):1207–1212. (Cité en page 78.)
- [Jeanson *et al.*, 2003] JEANSON, R., BLANCO, S., FOURNIER, R., DENEUBOURG, J.-L., FOURCASSIÉ, V. et THE-RAULAZ, G. (2003). A model of animal movements in a bounded space. *J. Theor. Biol.*, 225(4):443–451. (Cité en page 4.)
- [Jia, 2011] JIA, Z. (2011). Measurement of the third-order optical nonlinear properties of a metal/porous silicon composite system. *Opt. Eng.*, 50(3):033604. (Cité en page 78.)
- [Johnson *et al.*, 1996] JOHNSON, P. R., SUN, N. et ELIMELECH, M. (1996). Colloid Transport in Geochemically Heterogeneous Porous Media : Modeling and Measurements. *Environ. Sci. Technol.*, 30(11):3284–3293. (Cité en page 78.)
- [Krapivsky et Redner, 1996] KRAPIVSKY, P. et REDNER, S. (1996). Kinetics of a diffusive capture process : lamb besieged by a pride of lions. *J. Phys. A Math.* . . . , 5347. (Cité en page 13.)
- [Kuipers et Byun, 1991] KUIPERS, B. et BYUN, Y. (1991). A robot exploration and mapping strategy based on a semantic hierarchy of spatial representations. *Rob. Auton. Syst.*, 8:47–63. (Cité en page 6.)
- [Lamprea *et al.*, 2008] LAMPREA, M. R., CARDENAS, F. P., SETEM, J. et MORATO, S. (2008). Thigmotactic responses in an open-field. *Braz. J. Med. Biol. Res.*, 41(2):135–40. (Cité en page 4.)
- [Levitz, 2005] LEVITZ, P. (2005). Random flights in confining interfacial systems. *J. Phys. Condens. Matter*, 17(49):S4059–S4074. (Cité en page 15.)
- [Levitz *et al.*, 2013] LEVITZ, P., BONNAUD, P. a., CAZADE, P.-a., PELLENQ, R. J.-M. et COASNE, B. (2013). Molecular intermittent dynamics of interfacial water : probing adsorption and bulk confinement. *Soft Matter*, 9(36):8654. (Cité en pages 17 et 18.)
- [Lomholt *et al.*, 2008] LOMHOLT, M. A., KOREN, T., METZLER, R. et KLAFTER, J. (2008). Lévy strategies in intermittent search processes are advantageous Intermittent Search with Lévy Relocations. 105(32):11055–11059. (Cité en page 15.)
- [Meyer *et al.*, 2012] MEYER, B., AGLIARI, E., BÉNICHOU, O. et VOITURIEZ, R. (2012). Exact calculations of first-passage quantities on recursive networks. *Phys. Rev. E*, 85(2):026113. (Cité en page 11.)
- [Meyer *et al.*, 2011] MEYER, B., CHEVALIER, C., VOITURIEZ, R. et BÉNICHOU, O. (2011). Universality classes of first-passage-time distribution in confined media. *Phys. Rev. E*, 83(5):051116. (Cité en pages 35 et 51.)
- [Mezedur *et al.*, 2002] MEZEDUR, M. M., KAVIANY, M. et MOORE, W. (2002). Effect of pore structure, randomness and size on effective mass diffusivity. *AIChE J.*, 48(1):15–24. (Cité en page 79.)
- [Morais *et al.*, 2009] MORAIS, A. F., SEYBOLD, H., HERRMANN, H. J. et ANDRADE, J. S. (2009). Non-newtonian fluid flow through three-dimensional disordered porous media. *Phys. Rev. Lett.*, 103(19):194502. (Cité en page 78.)
- [Mu *et al.*, 2007] MU, D., LIU, Z.-S., HUANG, C. et DJILALI, N. (2007). Determination of the effective diffusion coefficient in porous media including Knudsen effects. *Microfluid. Nanofluidics*, 4(3):257–260. (Cité en page 77.)
- [Norton, 2012] NORTON, W. (2012). Measuring Larval Zebrafish Behavior : Locomotion, Thigmotaxis, and Startle. In KALUEFF, A. V. et STEWART, A. M., éditeurs : *Zebrafish Protoc. Neurobehav. Res.*, volume 66 de *Neuromethods*, pages 3–20. Humana Press, Totowa, NJ. (Cité en page 6.)
- [Nykypanchuk *et al.*, 2002] NYKYPANCHUK, D., STREY, H. H. et HOAGLAND, D. a. (2002). Brownian motion of DNA confined within a two-dimensional array. *Science*, 297(5583):987–90. (Cité en page 77.)
- [Oshanin *et al.*, 2010] OSCHANIN, G., TAMM, M. et VASILYEV, O. (2010). Narrow-escape times for diffusion in microdomains with a particle-surface affinity : mean-field results. *J. Chem. Phys.*, 132(23):235101. (Cité en page 28.)
- [Oshanin *et al.*, 2007] OSCHANIN, G., WIO, H. S., LINDENBERG, K. et BURLATSKY, S. F. (2007). Intermittent random walks for an optimal search strategy : one-dimensional case. *J. Phys. Condens. Matter*, 19(6):065142. (Cité en page 15.)
- [Pellenq *et al.*, 2000] PELLENQ, R., RODTS, S., PASQUIER, V., DELVILLE, A. et LEVITZ, P. (2000). A grand canonical Monte-Carlo simulation study of xenon adsorption in a vycor-like porous matrix. *Adsorption*, pages 241–249. (Cité en page 78.)
- [Pineda *et al.*, 2011] PINEDA, I., VAZQUEZ, M.-V., BEREZHKOVSII, A. M. et DAGDUG, L. (2011). Diffusion in periodic two-dimensional channels formed by overlapping circles : comparison of analytical and numerical results. *J. Chem. Phys.*, 135:224101. (Cité en pages 79 et 82.)

- [Raccis *et al.*, 2011] RACCIS, R., NIKOUBASHMAN, A., RETSCH, M., JONAS, U., KOYNOV, K., BUTT, H.-J., LIKOS, C. N. et FYTAS, G. (2011). Confined diffusion in periodic porous nanostructures. *ACS Nano*, 5(6):4607–16. (Cité en page 77.)
- [Redner, 2001a] REDNER, S. (2001a). *A Guide to First-Passage Processes*. Cambridge University Press. (Cité en pages 2, 27, 28 et 48.)
- [Redner, 2001b] REDNER, S. (2001b). A guide to first-passage processes - Imperfect Absorption. Cambridge Univ Pr. (Cité en page 160.)
- [Rekleitis *et al.*, 1997] REKLEITIS, I., DUDEK, G. et MILIOS, E. (1997). Multi-robot exploration of an unknown environment, efficiently reducing the odometry error. *Int. Jt. Conf.*, pages 1340–1345. (Cité en page 7.)
- [Rekleitis *et al.*, 2001] REKLEITIS, I., DUDEK, G. et MILIOS, E. (2001). Multi-robot collaboration for robust exploration. *Ann. Math. Artif.*, pages 7–40. (Cité en page 7.)
- [Rice, 1985] RICE, S. (1985). *Diffusion-Limited Reactions*. Elsevier. (Cité en page 2.)
- [Rosenstock, 1970] ROSENSTOCK, H. B. (1970). Random Walks on Lattices with Traps. *J. Math. Phys.*, 11(2):487. (Cité en pages 11, 61, 70 et 76.)
- [Schnörr *et al.*, 2012] SCHNÖRR, S. J., STEENBERGEN, P. J., RICHARDSON, M. K. et CHAMPAGNE, D. L. (2012). Measuring thigmotaxis in larval zebrafish. *Behav. Brain Res.*, 228(2):367–74. (Cité en page 6.)
- [Schuss *et al.*, 2007] SCHUSS, Z., SINGER, a. et HOLCMAN, D. (2007). The narrow escape problem for diffusion in cellular microdomains. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 104(41):16098–103. (Cité en pages 12 et 88.)
- [Singer *et al.*, 2006a] SINGER, a., SCHUSS, Z. et HOLCMAN, D. (2006a). Narrow Escape, Part II : The Circular Disk. *J. Stat. Phys.*, 122(3):465–489. (Cité en pages 88 et 105.)
- [Singer *et al.*, 2006b] SINGER, a., SCHUSS, Z., HOLCMAN, D. et EISENBERG, R. S. (2006b). Narrow Escape, Part I. *J. Stat. Phys.*, 122(3):437–463. (Cité en page 88.)
- [Sips, 1948] SIPS, R. (1948). On the Structure of a Catalyst Surface. *J. Chem. Phys.*, 16(5):490. (Cité en page 8.)
- [Stachniss, 2009] STACHNISS, C. (2009). *Robotic Mapping and Exploration*. Springer. (Cité en page 6.)
- [Taylor et Liang, 1947] TAYLOR, H. S. et LIANG, S. C. (1947). The heterogeneity of catalyst surfaces for chemisorption ; zinc oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 69(6):1306–12. (Cité en page 8.)
- [Theraulaz *et al.*, 2002] THERAULAZ, G., BONABEAU, E., NICOLIS, S. C., SOLÉ, R. V., FOURCASSIÉ, V., BLANCO, S., FOURNIER, R., JOLY, J.-L., FERNÁNDEZ, P., GRIMAL, A., DALLE, P. et DENEUBOURG, J.-L. (2002). Spatial patterns in ant colonies. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 99(15):9645–9. (Cité en page 5.)
- [Thomas et Thomas, 1967] THOMAS, J. M. et THOMAS, W. J. (1967). *Introduction to the principles of heterogeneous catalysis*. Academic Press. (Cité en page 7.)
- [Thomas et Thomas, 1997] THOMAS, J. M. et THOMAS, W. J. (1997). *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH. (Cité en page 7.)
- [Van Kampen, 1992] VAN KAMPEN, N. (1992). *Stochastic Processes in Physics and Chemistry, Volume 1, Second Edition*. North Holland ; 2 edition. (Cité en pages 2 et 35.)
- [Ward et Keller, 1993] WARD, M. J. et KELLER, J. B. (1993). Strong Localized Perturbations of Eigenvalue Problems. *SIAM J. Appl. Math.*, 53(3):770–798. (Cité en page 12.)
- [Weckhuysen, 2009] WECKHUYSEN, B. (2009). Heterogeneous catalysis : Catch me if you can ! *Nat. Chem.*, 1(December):690–692. (Cité en page 8.)
- [Yamauchi, 1997] YAMAUCHI, B. (1997). A frontier-based approach for autonomous exploration. In *Proc. 1997 IEEE Int. Symp. Comput. Intell. Robot. Autom. CIRA'97. 'Towards New Comput. Princ. Robot. Autom.*, pages 146–151. IEEE Comput. Soc. Press. (Cité en page 6.)
- [Yang *et al.*, 2013] YANG, X. H., LU, T. J. et KIM, T. (2013). A simplistic model for the tortuosity in two-phase close-celled porous media. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 46(12):125305. (Cité en page 79.)
- [Zou *et al.*, 2009] ZOU, X.-H., LI, H.-M., WANG, S., LESKI, M., YAO, Y.-C., YANG, X.-D., HUANG, Q.-J. et CHEN, G.-Q. (2009). The effect of 3-hydroxybutyrate methyl ester on learning and memory in mice. *Biomaterials*, 30(8):1532–41. (Cité en page 5.)
- [Zumofen et Blumen, 1981] ZUMOFEN, G. et BLUMEN, A. (1981). Survival probabilities in three-dimensional random walks. *Chem. Phys. Lett.*, 83(2):372–375. (Cité en page 70.)

LISTE DES PUBLICATIONS

1. Calandre, T. and Bénichou, O. and Grebenkov, D. and Voituriez, R., *Interfacial territory covered by surface-mediated diffusion*, 2012, *Phys. Rev. E*, 10.1103/PhysRevE.85.051111, <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.89.012149>
 2. Calandre, T. and Bénichou, O. and Grebenkov, D. S. and Voituriez, R., *Splitting probabilities and interfacial territory covered by two-dimensional and three-dimensional surface-mediated diffusion*, 2014, *Phys. Rev. E*, 10.1103/PhysRevE.89.012149, <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.85.051111>
 3. Calandre, T. and Bénichou, O. and Voituriez, R., *Accelerating search kinetics by following boundaries*, 2014, *Phys. Rev. Lett.*, 10.1103/PhysRevLett.112.230601, <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.230601>
-

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout ceux qui ont rendu ce travail possible.

En particulier, je remercie O. BENICHOUP et R. VOITURIEZ, mes directeurs de thèse, pour la confiance qu'ils m'ont accordée en m'accueillant dans leur équipe et leur grande disponibilité. Ils ont su donné à ce travail une direction claire et m'ont toujours guidé et conseillé avec gentillesse, tout en me laissant une grande liberté.

Je remercie également D.GREBENKOV pour son aide précieuse dans ce travail, en particulier ces explications sur les simulations de Monte-Carlo.

Je tiens aussi à remercier tous les membres de l'équipe, pour leur bonne humeur, leurs discussions enrichissantes (sérieuses ou non!). Je tiens particulièrement à saluer les anciens non-permanents B. MEYER, V. TEJEDOR et T. GUERIN avec qui j'ai débuté, ainsi que les nouveaux P. ILLIEN et M. CHUPEAU, membre du Groupe de Recherche Obésément Stochastique, qui vont enfin pouvoir continuer sans ma pesante présence. Je n'oublie pas celui qui a partagé ma vie pendant ces quatre années (enfin seulement au laboratoire...), mon co-thésard J-F RUPPRECHT, et le remercie pour ses blagues fameuses et ses repas Picard partagés. Une mention spéciale à T. MILANETTO SCHLITTNER, ambassadeur de la culture brésilienne à Paris, qui n'a jamais été avare d'histoires cocasses.

Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein du LTPMC, et j'en remercie ici tous les membres, en particulier P. VIOT, son directeur, toujours disponible quand j'ai été confronté à de multiples problèmes informatiques et autres.

Je remercie également Jean-François DUFRECHE, Eric DUMONTEIL, Pierre LEVITZ et Athanasios BATAKIS, qui me font l'honneur de participer au jury de soutenance.

Enfin, je finis en remerciant ma famille et Lucie, qui m'ont soutenue durant tout ce travail.

Résumé : Dans cette thèse, nous étudions les propriétés d'un mouvement de diffusion intermittent dans un milieu confiné.

Dans ce but, nous considérons un modèle minimal de catalyse hétérogène, mettant en jeu une particule soumise à un mouvement de diffusion « surface-mediated », alternant des phases de diffusion volumique à l'intérieur d'un disque (2d), et des phases de diffusion surfacique sur le pourtour du disque, couvert de sites catalytiques. Pour un tel mouvement, nous obtenons des résultats pour plusieurs observables de premier passage (i) le temps moyen de premier passage d'atteindre une cible, (ii) la probabilité de splitting d'atteindre une cible avant une autre, (iii) le territoire exploré avant de sortir par une petite ouverture du cercle (iv) la probabilité de réaction avec des sites catalytiques répartis sur le cercle. Comme intermédiaire de calcul, nous utilisons les pseudo-fonctions de Green, ce qui nous permet d'obtenir des résultats exacts dans le cas de cibles ponctuelles, et approchés (mais d'une bonne précision) dans le cas de cibles étendues, situées à l'intérieur strict du disque ou sur le pourtour. L'une des questions centrales que nous traitons dans cette thèse, est de savoir si l'alternance de ces phases de diffusions distinctes peut rendre plus efficace des processus de recherche de cibles. Selon la position relative de départ de la particule et des cibles, nous observons des comportements très différents de ces quantités vis-à-vis du temps d'adsorption moyen sur la surface. En particulier, nous avons montré que des excursions volumiques peuvent minimiser le temps de recherche d'une cible, même si celle-ci est située sur la surface. Nos résultats permettent d'envisager une optimisation de la cinétique des réactions de catalyse hétérogène, ainsi qu'une meilleure compréhension de comportements animaliers (thigmotactisme). Nous généralisons aussi nos résultats pour une sphère 3d et d'autres géométries 2d.

Nous présentons également un modèle simple de milieu poreux ordonné, constitué d'un réseau hypercubique de cavités identiques (généralement des disques ou des sphères). Le passage d'une cavité à une autre se fait par des petites ouvertures sur la surface des cavités. Nous présentons deux modèles : (i) pour un mouvement brownien simple, la trajectoire de la particule est modélisée par une marche aléatoire en temps continu sur le réseau des cavités. Nous montrons que le coefficient effectif de diffusion peut être obtenu en connaissant seulement le temps moyen de premier passage pour traverser une cavité (ii) pour un mouvement de diffusion « surface-mediated », le résultat précédent ne peut normalement pas s'appliquer. En introduisant un modèle de marche aléatoire persistante (de paramètre de persistance b), nous obtenons une expression du coefficient de diffusion. Nous montrons que cette dernière expression, dans la limite de non-persistante ($b = 0$), converge vers le résultat de marche aléatoire en temps continu. Nous avons aussi étudié le comportement et l'optimisation du coefficient de diffusion vis-à-vis du temps moyen d'adsorption.

Pour évaluer nos résultats théoriques, nous utilisons des simulations de Monte-Carlo et des résolutions numériques par la méthode des éléments finis.

Mots clés : Mouvement brownien intermittent, Observables de premier passage, Optimisation de l'intermittence, Recherche de cibles accélérée, Milieu poreux, Catalyse hétérogène

Abstract : In this thesis, we study first-passage properties for an intermittent Brownian motion inside a confining domain.

We consider a minimal model of heterogenous catalysis in which a molecule performs surface-mediated diffusion inside a confining domain (a two-dimensional spherical domain) whose boundary contains catalytic sites. We explicitly take into account the combination of surface and bulk diffusion. We obtain results for several observables : (i) the mean first-passage time to reach a target from a starting point, (ii) the splitting probabilities that the molecule reach a specific target before others, (iii) the covered territory on the confining surface before the molecule exits through an opening of the surface, (iv) the probability of reacting with catalytic sites before exiting the domain. Using pseudo-Green functions, we express all these observables in terms of mean first-passage times to a single target. These results are exact for point like-targets, and are shown to be accurate also for extended targets, located on the surface or inside the bulk. One of the central questions we address in this thesis is whether an intermittent process can be efficient for searching targets. Depending of the relative positions of the entrance and exit points, very different behaviors with respect to the mean adsorption time of the molecule on the surface are found. Although non-intuitive for bulk targets, it is found that boundary excursions, if fast enough, can minimize the search time. A scaling analysis generalizes these findings to domains of arbitrary shapes and underlines their robustness. Overall, these results provide a generic mechanism of optimization of search kinetics in interfacial systems, which could have important implications in chemical physics. In the context of animal behavior sciences, it shows that following the boundaries of a domain can accelerate a search process, and therefore suggests that thigmotaxis could be a kinetically efficient behavior. Results are generalized to a three-dimensional sphere and to other bidimensional geometries.

We also present a simple model of an ordered porous media. We assume that the excursion of the molecule takes place on a hypercubic network of cavities (mainly disks or spheres), the link between two cages being a relatively small opening on the cavity surface. We present two models : (i) for a simple Brownian motion, we model the path by a continuous time random walk (CTRW) on the network of cavities. We show that the effective diffusion coefficient can then be written using only the mean first-passage time for crossing the cavity, (ii) for a surface-mediated diffusion, we can no longer apply the previous result, we then use a persistent random walk (PRW) model, introducing a parameter of persistence b . This model leads to a less simple result for the efficient diffusion coefficient. Our main result shows that in the limit of non persistence ($b = 0$), both results (using CTRW or PRW) are the same. We also provide an analysis of the behaviors of the efficient diffusion coefficient with respect to the mean adsorption time, showing optimisation possibilities.

Numerical Monte-Carlo simulations and finite element solver have been used to evaluate our theoretical results.

Keywords : Surface-mediated Diffusion, First passage observables, Optimization of intermittent processes, Accelerated search process, Porous media, Heterogenous catalysis
