

THÈSE de DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ PARIS VI  
PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité :

Physique théorique

présentée

par M. Sylvain CONDAMIN

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS VI

Sujet de la thèse :

**Temps de premier passage en milieu confiné :  
du mouvement brownien à la sous-diffusion.**

soutenance prévue le *4 juillet 2007*

devant le jury composé de :

M. Olivier BÉNICHOU ..... *Directeur de thèse*

M. David DEAN ..... *Rapporteur*

M. Pierre LEVITZ ..... *Rapporteur*

M. Henri ORLAND ..... *Examineur*

M. Jean-Marc VICTOR ..... *Invité*

M. Marc YOR ..... *Examineur*



# Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, a été démarrée sous la direction de Jean-Marc Victor, et continuée sous la direction d'Olivier Bénichou. Je remercie Bertrand Guillot de m'avoir accueilli au LPTMC.

Je remercie chaleureusement Olivier Bénichou, qui a encadré et soutenu ce travail, et sans qui cette thèse n'aurait pas pu voir le jour. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour ses conseils, sa disponibilité, sa bonne humeur et son enthousiasme. Je tiens également à remercier Jean-Marc Victor, qui m'a toujours soutenu tout au long de cette thèse, et dont je ne saurais assez louer la gentillesse et la disponibilité.

Michel Moreau a été d'une aide précieuse au début de cette thèse, et n'a pas été avare de conseils avisés ; je l'en remercie. Vincent Tejedor m'a grandement aidé vers la fin de cette thèse, je l'en remercie vivement. Je tiens aussi à remercier Joseph Klafter pour les éclaircissements qu'il a pu m'apporter, et pour l'intérêt qu'il a porté à cette thèse.

Pierre Levitz et David Dean ont eu la gentillesse d'accepter la lourde charge de rapporteur : je ne saurais trop les en remercier. Je voudrais également remercier Henri Orland et Marc Yor de me faire l'honneur d'examiner ce travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier tous ceux avec qui j'ai pu discuter d'un point ou d'un autre de mon travail, et dont les idées ont permis d'enrichir cette thèse. Je remercie donc Matthieu Coppey, qui a attiré mon attention sur un problème qui devait devenir le thème central de cette thèse ; Julien Mozziconaci, qui a attisé mon intérêt pour la diffusion anormale ; Sidney Redner, qui a porté à mon attention les méthodes d'énumération exacte ; et Eric Brunet, qui m'a suggéré une méthode de simulation astucieuse pour la diffusion sur les clusters de percolation.

J'ai beaucoup apprécié, pendant mon séjour au LPTMC, de côtoyer de nombreuses personnes sympathiques, et je remercie tous les membres du laboratoire pour leur accueil. Je remercie en particulier Pierre-Henri Suet, Francois Sausset, Michael Martinez, Jean-Christophe Domenge, et Alexis Burdeau, avec qui j'ai partagé mon bureau, Pascal Viot et Michel Quaggeto qui m'ont souvent évité de me perdre dans la jungle informatique, Martine Postic, Sylvie Dalla Foglia et Sylviane Carré, qui apportent toujours efficacité et bonne humeur, ainsi que Claude Loverdo, Xavier Rozanska, Maria Barbi, Lara Zoranic, Bernard Bernu, Claire Lhuillier et Raphaël Voituriez, parce que je m'en voudrais de les oublier ici.

Par ailleurs, j'ai eu la chance au cours de mon monitorat de travailler avec des personnes remarquables. Je tiens donc à saluer ici Michelle Glass, avec qui j'ai travaillé à Paris VI, ainsi que Kamil Fadel, Hassan Khilfi et Alain de Botton, avec qui j'ai pu travailler au Palais de la découverte. Je voudrais au passage remercier le directeur du CIES Michel Landau, qui m'a permis de faire ma troisième année de monitorat au Palais de la Découverte.

Enfin, je ne voudrais pas oublier dans ces remerciements ma famille et mes amis, qui ont toujours été là dans les moments heureux comme dans les moments difficiles.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I Diffusion normale</b>	<b>7</b>
<b>1 Marches aléatoires sur réseau</b>	<b>11</b>
1.1 Temps moyen de premier passage . . . . .	11
1.1.1 Description du modèle . . . . .	11
1.1.2 Méthode du flux . . . . .	12
1.1.3 Méthodes alternatives . . . . .	14
1.1.4 Application : ouverture absorbante dans une paroi réfléchissante . . . . .	16
1.2 Moments d'ordre supérieur et distribution du temps de premier passage. . . . .	18
1.2.1 Moments d'ordre supérieur . . . . .	18
1.2.2 Distribution de probabilité . . . . .	18
1.2.3 Discussion physique . . . . .	20
1.3 Cas de deux cibles . . . . .	23
1.3.1 Temps moyen d'absorption, et probabilités de splitting	23
1.3.2 Temps d'absorption conditionnels . . . . .	25
1.4 Temps d'occupation . . . . .	26
1.4.1 Temps d'occupation moyen . . . . .	26
1.4.2 Distribution du temps d'occupation . . . . .	28
1.4.3 Application aux réactions imparfaites . . . . .	30
1.5 Discussion des résultats . . . . .	32
<b>2 Mouvement brownien en milieu continu</b>	<b>35</b>
2.1 Temps moyen de premier passage . . . . .	36
2.1.1 Calcul du temps moyen . . . . .	36
2.1.2 Analyse du résultat . . . . .	38
2.2 Moments d'ordre supérieur . . . . .	39

2.3	Cas de plusieurs cibles . . . . .	40
2.3.1	Calcul du temps d'absorption et des probabilités de splitting . . . . .	40
2.3.2	Analyse des résultats . . . . .	42
2.3.3	Temps d'absorption conditionnels . . . . .	44
2.4	Discussion des résultats . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Discussion et choix de l'approximation</b>	<b>47</b>
3.1	Préliminaires . . . . .	47
3.2	Paramètres principaux . . . . .	48
3.3	Influence des parois . . . . .	48
3.4	Principe de l'approximation uniforme . . . . .	51
3.5	Efficacité des approximations . . . . .	52
3.6	Récapitulatif . . . . .	53
<b>II</b>	<b>Diffusion anormale</b>	<b>55</b>
<b>4</b>	<b>Marche aléatoire en temps continu</b>	<b>59</b>
4.1	Description du modèle . . . . .	59
4.2	Développement asymptotique de la distribution . . . . .	61
4.3	Calcul de la distribution en trois dimensions . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Équation aux dérivées fractionnaires</b>	<b>67</b>
5.1	Description du modèle . . . . .	67
5.2	Résultats . . . . .	68
<b>6</b>	<b>Modèle de pièges aléatoires</b>	<b>71</b>
6.1	Présentation du modèle . . . . .	71
6.2	Temps moyen de premier passage pour une réalisation du désordre . . . . .	72
6.3	Distribution du temps moyen de premier passage . . . . .	74
6.4	Comparaison avec les modèles précédents . . . . .	76
<b>7</b>	<b>Milieux désordonnés et milieux fractals</b>	<b>77</b>
7.1	Formalisme général . . . . .	78
7.2	Applications . . . . .	80
7.2.1	Diffusion normale et modèle de barrières aléatoires . . . . .	80
7.2.2	Vols de Lévy . . . . .	83
7.2.3	Diffusion dans des fractales régulières : l'exemple du tamis de Sierpinski . . . . .	84

7.2.4	Diffusion dans des fractales aléatoires : l'exemple des clusters de percolation critiques . . . . .	87
7.2.5	Analyse des clusters de percolation surcritiques, et de la transition entre sous-diffusion et diffusion normale . . . . .	90
7.3	Comparaison des différents modèles induisant de la sous-diffusion . . . . .	92
7.3.1	Sous-diffusion à toute échelle . . . . .	92
7.3.2	Sous-diffusion à petite échelle uniquement . . . . .	93
<b>Conclusion générale</b>		<b>95</b>
<b>Publications</b>		<b>97</b>
<b>A Evaluation of the mean first-passage time with the Kac formula</b>		<b>99</b>
<b>B Evaluation of the pseudo-Green function</b>		<b>101</b>
B.1	Exact formulas . . . . .	101
B.1.1	Periodic boundary condition and rectangular domains for a discrete pseudo-Green function . . . . .	101
B.1.2	Addition of a site to a domain . . . . .	103
B.1.3	Disks and spheres for the continuous pseudo-Green functions . . . . .	104
B.1.4	Surface of spheres . . . . .	106
B.2	Use of the approximations . . . . .	106
B.3	Boundary approximations . . . . .	107
B.3.1	Planar boundaries . . . . .	107
B.3.2	Curved boundaries . . . . .	109
B.4	Uniform approximations . . . . .	110
B.4.1	Central uniform approximation . . . . .	112
B.4.2	Mixed uniform approximation . . . . .	116
<b>C Computation of the higher-order moments</b>		<b>123</b>
C.1	Discrete case . . . . .	123
C.2	Continuous case . . . . .	126
<b>D Refinements of the continuous theory</b>		<b>127</b>
D.1	A better evaluation of $G$ . . . . .	127
D.2	Influence of a boundary . . . . .	128
D.3	Two close targets . . . . .	129

---

<b>E Proof of Kac's formula and of its extension</b>	<b>133</b>
E.1 The model . . . . .	133
E.2 Obtention of the formula . . . . .	133
<b>F Simulation methods</b>	<b>137</b>
F.1 Random walks . . . . .	137
F.2 Brownian motion . . . . .	138
F.3 Continuous-time random walk and fractionnal diffusion equation	139
F.4 Diffusion in percolation clusters . . . . .	139
F.5 Lévy flights . . . . .	140
<b>G Properties of the pseudo-Green function <math>H</math></b>	<b>141</b>
<b>H Complement to the discussion of the random trap model</b>	<b>143</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>144</b>

# Introduction générale

Qui d'entre nous n'a jamais vu un ivrogne à la sortie d'un bar, en se demandant si le malheureux allait parvenir à rentrer chez lui? La théorie des marches aléatoires a de quoi nous rassurer : si on considère que ledit ivrogne prendra à chaque carrefour une direction aléatoire, il est certain, du moins tant que le réseau de rues reste bidimensionnel, de finir par trouver sa maison. Par contre, ce qui devrait nous inquiéter, c'est que si on considère qu'il est dans un réseau infini de rues, il mettra en moyenne un temps infini pour y arriver! En revanche, si notre ivrogne est encore vaguement capable de distinguer la ville de la campagne, et qu'il rebrousse chemin avant de sortir de la ville, alors ce temps moyen devient fini.

Le temps qu'il met pour rentrer chez lui est un exemple de *temps de premier passage*. De façon générale, un temps de premier passage est défini comme le temps mis par un processus stochastique, partant d'un point que l'on appellera *source* au cours de cette thèse, pour atteindre (pour la première fois) une *cible*. L'utilité du temps de premier passage quantité est loin d'être limitée à l'étude du mouvement des ivrognes : c'est en fait une quantité fondamentale dans l'étude des processus stochastiques. Parmi ses applications, la plus évidente est sans doute les réactions limitées par la diffusion [41] : si on considère, dans une réaction chimique, que l'un des réactifs est immobile (par exemple parce qu'il est accroché à un substrat solide, ou parce qu'il est beaucoup plus gros que l'autre réactif), et que la réaction est limitée par la diffusion (c'est à dire que les 2 réactifs réagiront dès qu'il seront en contact), alors le temps de réaction est exactement le temps de premier passage. De telles conditions se rencontrent par exemple fréquemment dans des réactions biochimiques. D'autres applications peuvent être citées, comme la simulation de modèles d'agrégation limitée par la diffusion [40], les processus de recherche (par exemple des animaux à la recherche de nourriture [10]). Les temps de premier passage peuvent également être appliqués à un grand nombre de problèmes en une dimension [40], mais je me concentrerai dans cette thèse sur ce qui se passe en deux ou trois dimensions, car le cas de la dimension un a déjà été très largement étudié par d'autres auteurs [40].

Pour continuer de définir le cadre de cette thèse, il faut préciser que je m'intéresserai aux temps de premier passage *en milieu confiné*. Si l'on file la métaphore de l'ivrogne, cela correspond au cas où il ne peut pas sortir des limites de la ville. En termes plus scientifiques, cela signifie qu'on mettra des conditions aux bords réfléchissantes : notre processus stochastique rebondira lorsqu'il atteindra un bord du domaine confinant. Pourquoi s'intéresser à ces domaines ?

Tout d'abord parce que, dans beaucoup de cas physiques, la présence de bords joue un rôle : une cellule vivante est un bon exemple de milieu confiné.

Ensuite parce que, si les propriétés de premier passage sont dans l'ensemble connues dans un espace infini [28], très peu de choses ont été dites jusqu'à présent sur des domaines confinés. Et troisièmement parce que des comportements nouveaux émergent en milieu fini : par exemple, le temps moyen de premier passage, qui était infini dans un milieu infini, devient fini dans un milieu confiné (et, résultat qui est loin d'être intuitif *a priori*, est en première approximation proportionnel à la taille du domaine confinant, comme on le montera dans la suite de cette thèse).

Si le temps de premier passage est le premier objet de cette thèse, ce n'est pas non plus le seul : d'autres quantités reliées sont également étudiées. La première d'entre elles est le temps d'occupation, c'est à dire le temps cumulé passé en un site, ou dans une zone, avant de toucher une cible. Ce temps d'occupation revêt un grand intérêt pour l'étude des modèles avec désordre gelé, comme celui des pièges aléatoires [13]. Il est également utile pour des problèmes de réactions compétitives, c'est à dire des problèmes où un réactif peut réagir avec plusieurs composés différents, avec des réactivités différentes. Pour fixer les idées, on peut penser à un facteur de transcription, qui pourrait se fixer à différents endroits sur l'ADN.

Une autre quantité étudiée est, dans le cas où il existe plusieurs cibles, la probabilité, dite *probabilité de splitting*, d'atteindre l'une d'entre elles en premier, ainsi que le temps moyen mis pour atteindre une cible. Là encore, on peut citer parmi les applications les réactions compétitives limitées par la diffusion.

Pour remettre en perspective les connaissances scientifiques au début de cette thèse, on peut souligner que les propriétés de premier passage en milieu confiné ont été l'objet d'une attention accrue récemment. On pourra tout d'abord se référer à l'ouvrage de Redner [40] sur les temps de premier passage.

On peut aussi citer les travaux de Blanco et Fournier [12], prolongés par Mazzolo [35] et Bénichou *et al.* [9], sur les temps de retour à une surface, les travaux de Levitz *et al.* [31, 32] sur des propriétés (spatiales et temporelles)

de premier retour à la surface dans des milieux complexes, ou les travaux de Henry et Batchelor [5, 6, 25] sur les temps d'absorption dans des domaines où les parois sont absorbantes.

Certains des résultats présents dans cette thèse ont également été ébauchés auparavant. C'est le cas du résultat central sur les temps moyen de premier passage sur un réseau fini, où une formule très proche de celle présente dans cette thèse avait été obtenue par Noh et Rieger [38]. Cependant, comme on le discutera plus loin, ils n'avaient obtenu aucune estimation quantitative du temps moyen de premier passage. On peut aussi citer les travaux de Holcman [46] ou Berezhkovskii [23], qui, dans des milieux continus, se sont intéressés au temps de sortie via une petite ouverture dans un domaine avec des parois réfléchissantes. Ces études ont même été étendues à une situation dans laquelle le domaine confinant contient un puits de potentiel [30]. Dans le cas, sur lequel on reviendra plus en détail dans cette thèse, d'une petite sphère absorbante à l'intérieur d'un domaine réfléchissant, le comportement asymptotique du temps moyen d'absorption (dans la limite des petits rayons de la sphère) a été déterminé de façon exacte par Pinsky [39], mais il ne permet pas d'accéder à la dépendance en la position de la source.

Il reste encore à préciser la nature des milieux dans lesquels on pourra étudier ces propriétés de premier passage. L'étude la plus simple sera faite dans des conditions de diffusion normale : marche aléatoire, comme on l'a déjà décrite, ou sa limite continue, le mouvement brownien. Ces deux problèmes seront largement étudiés dans la partie I de cette thèse.

La partie II sera quant à elle consacrée à des milieux un peu plus exotiques, dans laquelle la diffusion, même en milieu infini, a des caractéristiques différentes de celles des marches aléatoires et du mouvement brownien.

La première de ces caractéristiques est la loi d'échelle vérifiée par l'écart quadratique moyen. Si on le note  $\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = \langle (\mathbf{r} - \langle \mathbf{r} \rangle)^2 \rangle$ , on a la propriété suivante pour une diffusion normale :

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = 2dDt, \quad (1)$$

$D$  étant le coefficient de diffusion, et  $d$  la dimension de l'espace (sachant qu'une marche aléatoire telle qu'elle a été définie dans cette thèse a un coefficient de diffusion de  $1/2d$ ).

On pourra cependant rencontrer des processus stochastiques vérifiant la loi suivante :

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = 2dK_\alpha t^\alpha, \quad (2)$$

Cette forme de diffusion est dite *anormale*, et on peut distinguer les processus *super-diffusifs*, avec  $\alpha > 1$ , et les processus *sous-diffusifs*, avec  $\alpha < 1$ .  $\alpha$  est appelé coefficient de diffusion anormale.

Des modélisations communes des processus super-diffusifs sont les vols ou les marches de Lévy [26] (les vols de Lévy étant super-diffusifs dans un sens étendu, car leur déplacement quadratique moyen diverge) ; en pratique ils se rencontrent dans de nombreux cas, aussi bien en physique que dans d'autres sciences, le domaine d'application allant du comportement animal à l'astrophysique [37].

Les vols de Lévy seront brièvement étudiés, mais on se concentrera surtout dans cette thèse sur des processus sous-diffusifs.

On peut en première approximation diviser les modèles faisant apparaître de la sous-diffusion en deux catégories. La première rassemble ceux pour lesquels la sous-diffusion est essentiellement due à des temps d'attente moyens divergents : on peut ranger dans cette catégorie la marche aléatoire en temps continu (CTRW) [36, 29], le modèle d'équation de diffusion fractionnaire (FDE) [36, 45], et le modèle de pièges aléatoires [13]. Le principe de la marche aléatoire en temps continu est le suivant : entre deux pas, la marche aléatoire attend un temps, lui aussi aléatoire, régi par une loi donnée. On aura une sous-diffusion si jamais le temps d'attente moyen est infini. L'équation de diffusion fractionnaire correspond à la limite continue de ce modèle. Le modèle de pièges aléatoires, quant à lui, ressemble au modèle CTRW, à ceci près que le désordre est gelé : le temps d'attente associé à un site est fixé une fois pour toutes. Bien entendu, comme souvent en physique, on obtient des résultats potentiellement assez différents.

Dans la deuxième catégorie de modèles, qui recouvre en particulier les fractales [7], la sous-diffusion est due à la structure même du milieu diffusif. Dans cette thèse, on déterminera dans ce cas une loi d'échelle générale pour le temps de premier passage, que l'on pourra appliquer aussi bien à des fractales régulières (tamis de Sierpinski), qu'à des fractales aléatoires (amas de percolation critiques). Notons que la loi d'échelle obtenue est suffisamment générale pour être appliquée à des problèmes où la diffusion est normale (modèle de barrières aléatoires), où même à la super-diffusion, avec les vols de Lévy.

En ce qui concerne les applications, la sous-diffusion est, tout comme la super-diffusion, présente dans de nombreux systèmes [36]. On peut trouver des exemples en physique [44], en géologie [43], ou en biologie [48, 22]. Ce dernier exemple est probablement un de ceux qui ouvrent les perspectives les plus vastes : en effet, la diffusion dans la cellule est, aux petites échelles, sous-diffusive. En revanche, jusqu'à présent, on ne sait pas quelle est l'origine physique de cette sous-diffusion.

Dans le cas de la sous-diffusion, en plus de son intérêt intrinsèque, qui est le même que pour la diffusion normale, sachant que pour l'instant l'étude

des temps de premier passage dans le cas de la sous-diffusion n'a été faite que dans le cas d'une géométrie 1D [37, 50], l'étude des propriétés de premier passage peut également offrir un test expérimental de la nature de la sous-diffusion.

On passera en revue le comportement du temps de premier passage dans divers modèles produisant de la sous-diffusion, ce qui permettra de révéler des variations suffisantes entre les modèles pour entrevoir la possibilité d'une mise en évidence expérimentale.

Notons que le corps de la thèse est complété par un certain nombre d'annexes, essentiellement extraits de versions préliminaires d'articles publiés. Étant donné qu'ils sont utiles essentiellement en tant que références techniques, je n'ai pas jugé nécessaire de les traduire, et ces annexes restent donc en anglais.



Première partie  
Diffusion normale



# Introduction

Dans cette partie, on montrera comment calculer les temps moyens de premier passage, et les quantités associées, à la fois pour une marche aléatoire (donc un milieu discret), et pour un mouvement brownien (donc dans un milieu continu). Dans le premier cas, il est possible de proposer une formule exacte en fonction d'une quantité qui reviendra régulièrement dans cette thèse : les pseudo-fonctions de Green (de l'équation de Poisson).

Ces pseudo-fonctions de Green peuvent être calculées exactement dans certains cas, notamment pour les domaines rectangulaires ou parallépipédiques, ce qui donnera des formules parfaitement exactes. En revanche, dans le cas du mouvement brownien, il sera nécessaire de réaliser une approximation avant d'arriver au résultat, car la cible n'est plus dans ce cas un simple point, mais un disque (ou une sphère). Dans le cas d'un domaine tridimensionnel, je proposerai une estimation de la distribution de probabilité du temps de premier passage (qui sera désormais désigné par l'acronyme anglais FPT), avant de discuter sa signification physique.

J'étudierai, dans le cas discret, les temps d'occupation, ainsi que les temps de sortie par une petite ouverture et, dans les deux cas, je discuterai du cas où il existe plusieurs cibles. Ce chapitre est essentiellement basé sur l'article [19], et englobe également les résultats des articles [17] et [18].

Cette partie est divisée de la façon suivante : le chapitre 1 traite des marches aléatoires en milieu discret, le chapitre 2 du mouvement brownien en milieu continu, et le chapitre 3 sera consacré à une discussion qualitative des paramètres à prendre en compte, et des approximations utilisables dans les cas pratiques.



# Chapitre 1

## Marches aléatoires sur réseau

### 1.1 Temps moyen de premier passage

#### 1.1.1 Description du modèle

Considérons un point réalisant une marche aléatoire sur un réseau borné quelconque, avec des conditions aux bords réfléchissantes. On veut calculer le temps moyen de premier passage (MFPT)  $\langle \mathbf{T} \rangle$  de la marche au site cible  $T$ , en démarrant d'un site  $S$  au temps 0. Le problème est décrit sur la fig.1.1.

Il existe différentes méthodes qui permettent d'aboutir au résultat. On en présentera ici deux de façon détaillée, la première parce qu'elle permet de bien cerner la signification physique du résultat, et la seconde parce qu'elle est plus générale.

Tout d'abord, il est nécessaire de définir précisément le modèle : on a  $N$  points, dont les positions sont notées  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  dans un espace arbitraire. Les taux de transition du point  $j$  au point  $i$  sont notés  $w_{ij}$ , et vérifient :

$$\sum_i w_{ij} = 1 \quad (1.1)$$

Les positions du site source  $S$  et du site cible  $T$  seront respectivement notées  $\mathbf{r}_S$  et  $\mathbf{r}_T$ . Pour simplifier les choses (on verra jusqu'où ces résultats peuvent s'étendre dans la section 1.1.3), on considère des probabilités de transition symétriques, ce qui donne une densité de probabilité stationnaire uniforme, et égale à  $1/N$ .

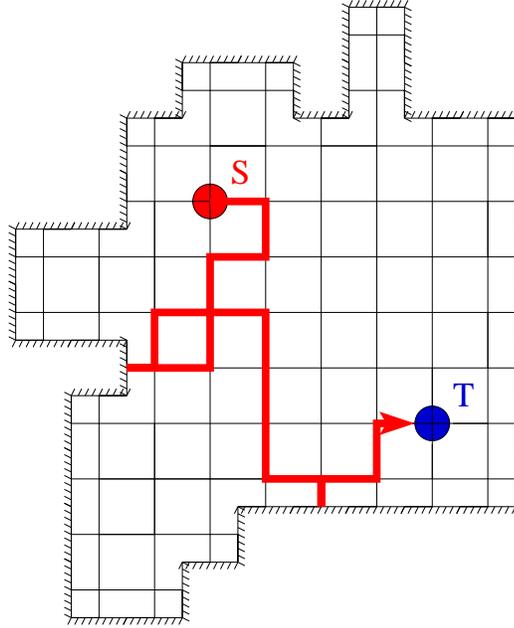


FIG. 1.1 – Marche aléatoire sur réseau discret

### 1.1.2 Méthode du flux

La première méthode est basée sur l'observation suivante. Considérons que, dans le domaine confinant, il y a un flux entrant  $J$  de particules par unité de temps, au site source  $S$ . Les particules sont absorbées quand elles atteignent le site cible, et, puisque toutes les particules finissent par être absorbées, on a un flux sortant moyen  $J$  au site cible. Le nombre moyen de particules dans le domaine vérifie  $\mathcal{N} = J\langle\mathbf{T}\rangle$ , ce qui permet la détermination de  $\langle\mathbf{T}\rangle$ .

En effet, la densité moyenne de particules  $\rho(\mathbf{r})$  vérifie l'équation suivante :

$$\rho(\mathbf{r}_i) = \sum_j w_{ij} \rho(\mathbf{r}_j) + J\delta_{iS} - J\delta_{iT}, \quad (1.2)$$

avec la condition  $\rho(\mathbf{r}_T) = 0$ , étant donné que le site cible est absorbant. Les trois termes de l'équation correspondent respectivement à la diffusion des particules, au flux incident en  $S$ , et au flux sortant en  $T$ .

On peut exprimer la solution de cette équation en fonction de la pseudo-fonction de Green discrète  $H$  [4] :

$$\rho(\mathbf{r}_i) = \rho_0 + JH(\mathbf{r}_i|\mathbf{r}_S) - JH(\mathbf{r}_i|\mathbf{r}_T), \quad (1.3)$$

où  $\rho_0$  est une constante fixée par la condition  $\rho(\mathbf{r}_T) = 0$ . La pseudo-fonction

de Green discrète vérifie les deux équations suivantes :

$$H(\mathbf{r}_i|\mathbf{r}_j) = \sum_k w_{ik} H(\mathbf{r}_k|\mathbf{r}_j) + \delta_{ij} - \frac{1}{N} \quad (1.4)$$

$$\frac{1}{N} \sum_i H(\mathbf{r}_i|\mathbf{r}_j) \equiv \bar{H}, \quad (1.5)$$

où  $\bar{H}$  est indépendant de  $j$ .  $H$  est également symétrique en ses arguments, cette condition étant équivalente à la condition (1.5); la preuve de cette propriété est fournie dans l'annexe G.

Notons aussi que  $H$  (et donc  $\bar{H}$ ) est défini à une constante près : il est possible de fixer cette constante en fixant la valeur de  $\bar{H}$ . Cependant il sera parfois plus simple de commencer par estimer  $H$ , et de déterminer  $\bar{H}$  à partir de cette estimation. Quelques exemples seront donnés plus loin dans cette thèse.

La pseudo-fonction de Green peut être vue comme une généralisation à un domaine confiné de la fonction de Green usuelle en espace infini. En effet, l'équation (1.4) privée du terme  $-1/N$  correspond à la définition de la fonction de Green en espace infini.

Cette équation n'aurait cependant aucune solution pour un domaine fini avec des conditions aux bords réfléchissantes : il est nécessaire dans ce cas de compenser le terme source  $\delta_{ij}$ , et la façon la plus simple de procéder est d'ajouter le terme  $-1/N$ .

La pseudo-fonction de Green  $H(\mathbf{r}_i|\mathbf{r}_j)$  est une quantité centrale qui sera largement utilisée durant cette thèse. La notation abrégée  $H_{ij}$  sera fréquemment utilisée.

Une fois la pseudo-fonction de Green définie, on peut constater que (1.3) est solution de l'équation (1.2). La condition  $\rho(\mathbf{r}_T) = 0$  permet de calculer  $\rho_0$  et d'en déduire, grâce à la relation  $J\langle\mathbf{T}\rangle = \mathcal{N} = \sum_i \rho(\mathbf{r}_i) = N\rho_0$ , l'expression exacte qui suit :

$$\langle\mathbf{T}\rangle = N (H_{TT} - H_{ST}) \quad (1.6)$$

Cette formule est équivalente à celle décrite dans [38], mais, à la différence de cette dernière, elle est exprimée en termes de pseudo-fonctions de Green. Un avantage de la méthode utilisée ici est qu'elle peut s'étendre aisément à des situations plus complexes, nous aurons l'occasion de le voir par la suite.

Un autre avantage est que, bien que la pseudo-fonction de Green  $H$  ne soit pas connue en toute généralité, elle est parfaitement adaptée aux approximations lorsque le graphe est un réseau régulier avec des conditions

aux limites réfléchissantes. La plus simple d'entre elles est d'approximer la pseudo-fonction de Green par sa limite en espace infini, la fonction de Green "usuelle" :  $H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \simeq G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ .  $G_0$  vérifie :

$$G_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sigma} \sum_{\mathbf{r}' \in N(\mathbf{r})} G_0(\mathbf{r}') + \delta_{0\mathbf{r}}, \quad (1.7)$$

où  $N(\mathbf{r})$  est l'ensemble des voisins de  $\mathbf{r}$ , et  $\sigma$  est la coordinnence du réseau.

La valeur de  $G_0(0)$  et le comportement asymptotique de  $G_0$  sont bien connus [26]. Par exemple, pour le réseau cubique simple (3D), on a :  $G_0(0) = 1.516386\dots$  et  $G_0(\mathbf{r}) \simeq 3/(2\pi r)$  pour  $r$  grand. Pour le réseau carré (2D), on a  $G_0(0) - G_0(\mathbf{r}) \simeq 2/\pi \ln(r) + 3/\pi \ln 2 + 2\gamma/\pi$ , où  $\gamma$  est la constante gamma d'Euler, et  $3/\pi \ln 2 + 2\gamma/\pi = 1.029374\dots$

Ces estimations de  $G_0$  seront utilisées pour toutes les applications pratiques dans le reste de cette thèse. Dans certains cas (en particulier en trois dimensions quand la cible est loin de tout bord), l'approximation de  $H$  par  $G_0$  pourra être remarquablement précise (cf. Fig. 1.2). En règle générale l'approximation donnera au moins un ordre de grandeur correct.

Les différentes approximations envisageables pour  $H$  sont détaillées dans l'annexe B. Dans le cas d'un domaine confinant rectangulaire (2D) ou parallépipédique (3D), une expression exacte pour  $H$  peut être obtenue, et le MFPT de n'importe quel point à n'importe quel autre peut ainsi être obtenu. Ces expressions seront également détaillées dans l'annexe B.

### 1.1.3 Méthodes alternatives

Il est possible d'utiliser d'autres méthodes pour obtenir la formule (1.6). L'une d'entre elle, historiquement la première à avoir été formulé au cours de cette thèse, est basée sur une formule dite formule de Kac [1], s'appliquant aux graphes irréductibles, c'est à dire tels que tout point puisse être atteint en partant de tout autre point.

Cette formule étant assez méconnue, il est utile de la rappeler ici : un graphe irréductible admet une unique probabilité stationnaire  $\pi(\mathbf{r})$  d'être au site  $\mathbf{r}$  [28]. Si l'on considère des marches aléatoires partant d'un point aléatoire d'un sous-ensemble  $\Sigma$  de sites du réseau, choisi avec une probabilité  $\pi(\mathbf{r})/\pi(\Sigma)$ , où  $\pi(\Sigma) = \sum_{\mathbf{r} \in \Sigma} \pi(\mathbf{r})$ , la formule de Kac indique que le nombre moyen de pas nécessaire pour revenir dans le sous-ensemble  $\Sigma$ , *i.e.* le temps moyen de premier retour vers  $\Sigma$ , est  $1/\pi(\Sigma)$ . Une preuve de ce résultat et de son extension aux moments d'ordre supérieur, qui sera utilisée pour le calcul des moments d'ordre supérieur du FPT, est donnée dans l'annexe E.

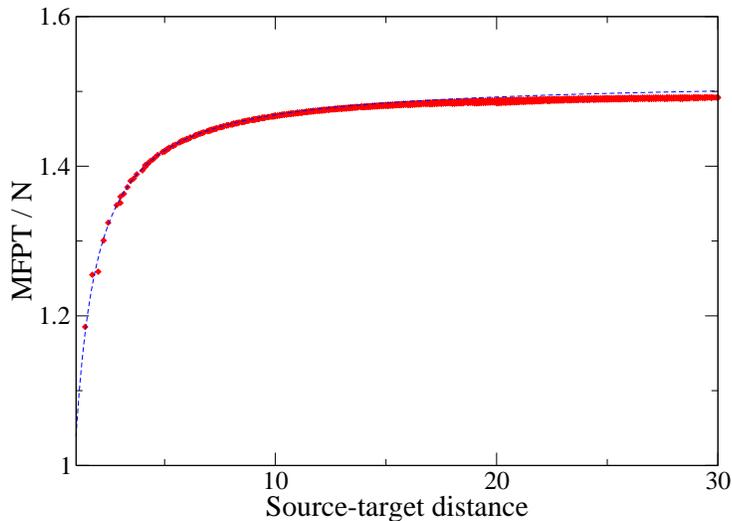


FIG. 1.2 – Influence de la distance entre la source et la cible pour un domaine 3D. Les croix rouges correspondent aux simulations, et la ligne pointillée bleue au FPT calculé avec l’approximation  $H = G_0$ . Le domaine confinant est un cube de côté 41 dont la cible occupe le centre. La source décrit toutes les positions possibles dans le domaine.

La méthode de calcul basée sur la formule de Kac sera quant à elle détaillée dans l’annexe A.

On peut maintenant se concentrer sur une troisième méthode, plus générale (en particulier cette formulation sera utilisée pour l’étude des fractales). Si on considère un processus markovien (dans un sens étendu, à savoir le processus stochastique n’a pas de mémoire au moment où il arrive sur un site : cela permet de couvrir des problèmes avec un temps de résidence variable), il est en effet possible d’étendre la formule (1.6) en utilisant une définition plus générale de  $H$ . On note  $W(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}')$  le propagateur, c’est à dire la probabilité d’être au site  $\mathbf{r}$  au temps  $t$ , si l’on part du site  $\mathbf{r}'$  au temps 0. On note également  $P(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}')$  la probabilité que le temps de premier passage au point  $\mathbf{r}$ , sachant que l’on part du point  $\mathbf{r}'$ , soit  $t$ . Le calcul suivant est valable à la seule condition que le temps de premier passage ait une moyenne finie. On définit  $H$  comme :

$$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \int_0^\infty (W(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}') - W_\infty(\mathbf{r})) dt, \quad (1.8)$$

où  $W_\infty$  est la distribution de probabilité stationnaire, qui vérifie :

$$W_\infty(\mathbf{r}) = \lim_{t \rightarrow \infty} W(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}') \quad (1.9)$$

Cette définition de  $H$  est cohérente avec la définition précédente, en imposant  $\bar{H} = 0$ , pour une marche aléatoire en temps discret avec des probabilités de transition symétriques.

Comme le processus stochastique que l'on considère est markovien, on a :

$$W(\mathbf{r}_T, t | \mathbf{r}_S) = \int_0^t P(\mathbf{r}_T, t' | \mathbf{r}_S) W(\mathbf{r}_T, t' - t | \mathbf{r}_T) dt' \quad (1.10)$$

En intégrant cette équation, et en intervertissant les intégrales, on obtient :

$$\int_0^T W(\mathbf{r}_T, t | \mathbf{r}_S) dt = \int_0^T dt' P(\mathbf{r}_T, t' | \mathbf{r}_S) \int_{t'}^T dt W(\mathbf{r}_T, t - t' | \mathbf{r}_T) \quad (1.11)$$

Les intégrales de  $W$  peuvent être évaluées en fonction de  $H$  et de  $W_\infty$ , à une correction près, ladite correction disparaissant dans la limite où  $T$  tend vers l'infini.

$$H_{TS} + TW_\infty(\mathbf{r}_T) = \int_0^T P(\mathbf{r}_T, t' | \mathbf{r}_S) [H_{TT} + (T - t')W_\infty(\mathbf{r}_T)] dt' + o(1) \quad (1.12)$$

$T - \int_0^T t' P(\mathbf{r}_T, t' | \mathbf{r}_S) dt'$  tend vers 0 quand  $T$  tend vers l'infini. En effet cette quantité est inférieure à  $\int_0^T t' P(\mathbf{r}_T, t' | \mathbf{r}_S) dt'$ , qui tend vers 0 puisque le temps de premier passage est fini. Il est donc possible d'écrire :

$$\langle \mathbf{T} \rangle = \frac{H_{TT} - H_{TS}}{W_\infty(\mathbf{r}_T)} \quad (1.13)$$

Bien entendu, avec  $W_\infty = 1/N$ , on retrouve l'équation (1.6).

#### 1.1.4 Application : ouverture absorbante dans une paroi réfléchissante

Une autre situation qui peut se présenter, et qui peut être traitée aisément, est celle d'une ouverture absorbante dans le paroi réfléchissante (localement) plane d'un domaine confiné : ce qui nous intéresse ici est le temps moyen mis par une particule pour sortir dudit domaine, si elle peut sortir uniquement par cette ouverture (cf. fig. 1.3). Ce type de situation a été étudié dans [46] dans le cas du mouvement brownien.

On considère uniquement des réseaux réguliers de dimension  $d = 2$  ou  $3$ .

Il est possible de définir un site cible, juste derrière la paroi plane. La pseudo-fonction de Green pour le domaine plus le site cible peut être évaluée

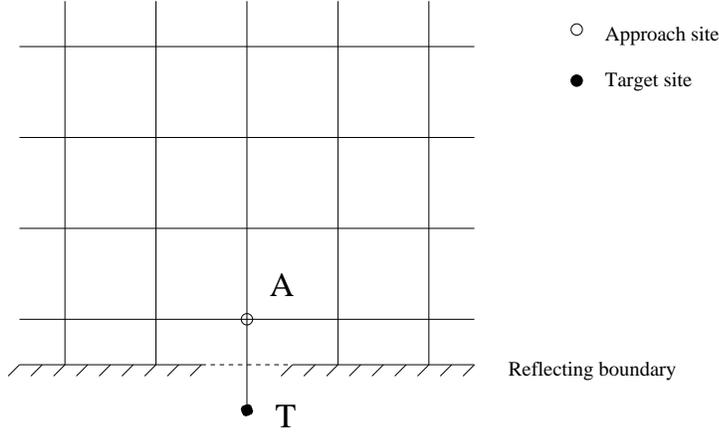


FIG. 1.3 – Ouverture dans une paroi réfléchissante plane

(cf. annexe B.1.2). Connaissant la pseudo-fonction de Green pour un domaine, on peut calculer les modifications de cette pseudo-fonction de Green quand on ajoute un site au domaine en question.

Dans notre cas, si  $H^{(0)}$  est la fonction de Green dans le domaine original, les équations (B.14) et (B.15) nous permettent d'évaluer le temps de sortie. On peut en effet obtenir :

$$\langle \mathbf{T} \rangle = N \left( 2d + H_{AA}^{(0)} - H_{AS}^{(0)} \right), \quad (1.14)$$

où  $A$  est le site voisin de la cible, qu'on appellera site d'approche.

Si le domaine est un rectangle ou un parallélépipède, on peut calculer  $H$  exactement (cf. annexe B).

Sinon, pour évaluer  $H$ , il faut prendre en compte l'effet de la paroi. Étant donné que la paroi est plate, la façon la plus simple de satisfaire les conditions aux bords est d'écrire  $H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \simeq G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + G_0(\mathbf{r} - s(\mathbf{r}'))$ , où  $s(\mathbf{r})$  est le symétrique de  $\mathbf{r}$  par rapport à la paroi.

Nous utiliserons cette approximation par la suite, en gardant à l'esprit le fait qu'elle peut être améliorée, en particulier en deux dimensions (cf. annexe B).

On note  $G_0(1) = G_0(0) - 1$  la fonction de Green en espace infini pour les sites voisins de l'origine, et on utilise le fait que  $T$  et  $A$  soient symétriques par rapport à la paroi.

Le temps moyen de sortie vaut donc environ :

$$\langle \mathbf{T} \rangle_{ST} \simeq N[2d + G_0(0) + G_0(1) - G_0(\mathbf{r}_S - \mathbf{r}_A) - G_0(\mathbf{r}_S - \mathbf{r}_T)]. \quad (1.15)$$

## 1.2 Moments d'ordre supérieur et distribution du temps de premier passage.

### 1.2.1 Moments d'ordre supérieur

Il est également possible d'évaluer les moments d'ordre supérieur, ainsi que la distribution des FPT dans le cas 3D, à condition que le domaine ne soit pas trop étiré, c'est à dire que la distance typique entre un point et une paroi soit  $N^{1/3}$ .

Le détail du calcul des moments d'ordre supérieur se trouve dans l'annexe C.1.

En deux dimensions, ou dans des domaines 3D trop allongés, ce calcul ne peut malheureusement pas s'appliquer. Les raisons calculatoires en sont données dans l'annexe C, mais il est également possible de l'expliquer physiquement, comme nous le verrons par la suite.

On obtient le résultat suivant pour les moments d'ordre supérieur :

$$\langle \mathbf{T}^n \rangle_i = n! N^n \left[ (H_{TT} - H_{Ti}) (H_{TT} - \bar{H})^{n-1} + \mathcal{O}(nN^{-2/3}) \right], \quad (1.16)$$

$\bar{H}$  étant défini par (1.5)

Pour vérifier ces résultats, une simulation numérique a été effectuée (cf. annexe F pour la méthode de simulation), et les résultats (voir Fig. 1.4) sont en bon accord avec l'estimation théorique (1.16), dans laquelle  $H$  est approximée par  $G_0$ , et  $\bar{H}$  est approximé par sa valeur dans un domaine sphérique, calculée dans la limite continue, à savoir  $\bar{H} = (18/5)(3/(4\pi))^{2/3} N^{-1/3}$  (cf. Eq. (B.21) pour plus de détails).

### 1.2.2 Distribution de probabilité

L'étude de la distribution de probabilité dans la limite des grands  $N$  permet d'aller encore plus loin.

En effet, en négligeant les corrections en  $nN^{-2/3}$  dans (1.16), les moments de la variable réduite  $\mathbf{T}/N$  sont exactement ceux de la densité de probabilité  $p$  qui suit :

$$p(t) = \left( \frac{H_{TT} - H_{TS}}{(H_{TT} - \bar{H})^2} \right) \exp \left( -\frac{t}{H_{TT} - \bar{H}} \right) + \frac{H_{TS} - \bar{H}}{H_{TT} - \bar{H}} \delta(t) \quad (1.17)$$

La limite aux grands  $N$  de la densité de probabilité de  $T/N$  est rigoureuse (puisque les correction en  $N^{-2/3}$  tendent vers 0).

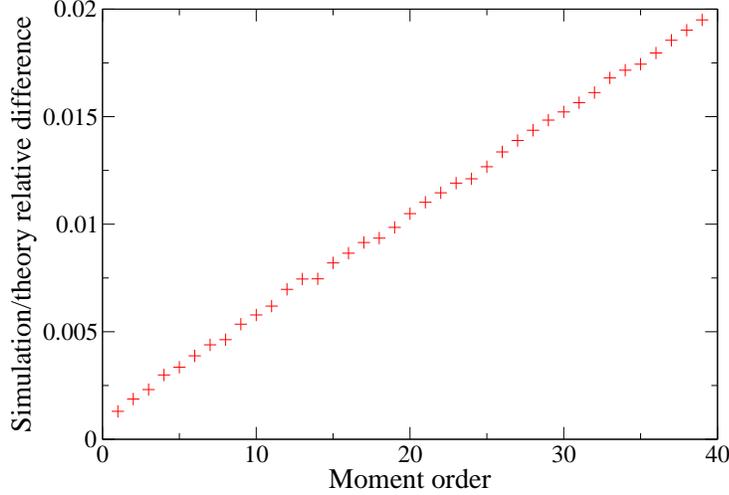


FIG. 1.4 – Différence relative entre les simulations et la prévision théorique (1.16). Le domaine confinant est un cube (3D) de côté 51, dont la cible, de coordonnées  $(0,0,0)$ , occupe le centre. Le site source a pour coordonnées  $(2,2,1)$ . On constate que l'ordre de grandeur de la différence relative est bien  $nN^{-2/3}$ .

Dans cette limite,  $H(\mathbf{r}_T|\mathbf{r}_T)$  tend vers  $G_0(0)$ ;  $\bar{H}$  tend vers 0. La densité de probabilité de  $\mathbf{T}/N$  tend donc vers la densité de probabilité suivante, les positions relatives de  $i$  et de  $T$  étant fixées :

$$p(t) = \left( \frac{G_0(0) - G_0(\mathbf{r}_T - \mathbf{r}_S)}{G_0^2(0)} \right) \exp\left(-\frac{t}{G_0(0)}\right) + \frac{G_0(\mathbf{r}_T - \mathbf{r}_i)}{G_0(0)} \delta(t) \quad (1.18)$$

Ces résultats ont été confrontés à des simulations numériques (Fig.1.5). Pour différentes tailles de domaine, la distribution exacte des FPT a été calculée, et il en ressort quelques comportements intéressants.

Tout d'abord, les courbes se divisent toutes en deux aux temps courts. Cette division en deux, qui peut être vue comme un artefact du réseau (elle n'apparaît pas sur un réseau triangulaire par exemple), est due au fait que, aux temps courts, la parité de  $T$  compte : tant que la marche aléatoire ne touche pas les parois, la distance chimique entre le point de départ et la marche aléatoire a la même parité que le temps écoulé.

Le temps nécessaire à la fusion des deux courbes peut être interprété comme le temps nécessaire pour que la mémoire de la position initiale disparaisse. Les courbes avant ce temps caractéristique correspondent en fait à la fonction de Dirac dans la distribution approchée (1.17) : le dirac n'en est véritablement un que dans la limite des grands  $N$ , pour  $N$  fini il correspond à une structure de taille finie.

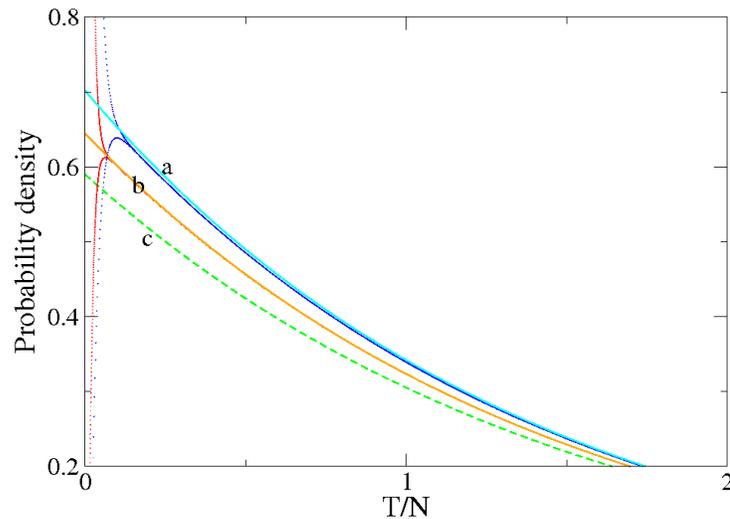


FIG. 1.5 – Simulation de la densité de probabilité du FPT, pour différentes tailles de domaine confinant. Dans tous les cas, la cible, de coordonnées  $(0,0,0)$ , est au milieu d’un cube, et la source a pour coordonnées  $(1,2,2)$ . La distribution approchée (1.17), est comparée aux simulations numériques pour des domaines de différentes tailles. Les courbes bleu foncé (simulation) et cyan (distribution approchée) correspondent à un cube de côté 11 ( $N = 1331$ ); les courbes rouge (simulation) et orange (distribution approchée) correspondent à un cube de côté 21 ( $N = 9261$ ); la courbe verte en pointillés correspond à la limite aux grands  $N$  (1.18) de la densité de probabilité. Pour les deux tailles de domaine, la distribution simulée se divise en deux aux temps courts, et ne peut être distinguée de la distribution théorique par la suite. Les courbes correspondant à des tailles de domaine de 11 et 21 sont notées a et b, et la limite aux grands  $N$  est notée c.

Cependant, on peut voir sur la figure que, une fois les deux courbes initiales réunies, la courbe résultante correspond avec une bonne précision à la prédiction théorique (1.17), qui permet, comme on le voit, d’approximer la distribution de probabilité bien plus finement que la densité de probabilité limite (1.18).

### 1.2.3 Discussion physique

Pour comprendre les implications physiques de ce résultat, on peut commencer par noter que, si la distribution de probabilité (1.17) est moyennée sur le point de départ, la fonction de Dirac disparaît, et on obtient une simple distribution exponentielle pour le temps de premier passage. Cette propriété

éclaire sous un autre jour l'approximation quasi-chimique [23], qui considère que, si une particule part d'une position aléatoire dans un volume confinant, et ne peut sortir que via un petit trou, elle a une probabilité constante de sortir à chaque pas de temps. Cette approximation conduit à une distribution exponentielle des temps de sortie. Si on considère que le site cible est le point de sortie pour une particule, alors le temps de sortie est *exactement* le FPT.

Nous avons donc une évaluation de la précision de l'approximation quasi-chimique (ou tout au moins de ses moments) dans ce cas.

Une interprétation plus complète de la distribution de probabilité (1.17) est la suivante : la première partie de la distribution, qui décroît exponentiellement, correspond à la décroissance de la distribution de probabilité du FPT si la marche aléatoire démarre à une position aléatoire dans le système. La seconde partie, la fonction de Dirac, correspond aux marches aléatoires atteignant la cible en un temps négligeable par rapport à  $N$ .

Ici, il est important de rappeler qu'une marche aléatoire libre est transitoire en trois dimensions : la marche aléatoire peut ne jamais atteindre la cible dans un domaine infini. On peut donc interpréter le terme en Dirac comme la probabilité d'atteindre la cible *sans jamais toucher les parois*. Pour  $N$  assez grand il est équivalent à la probabilité d'atteindre la cible dans un espace infini. Et, pour ce type de trajectoire, la distribution de probabilité du FPT ne dépend pas de  $N$ , ce qui implique que la distribution de probabilité de  $\mathbf{T}/N$  tendra vers  $\delta(t)$  pour  $N$  grand.

D'un autre côté, si la marche aléatoire touche effectivement la paroi (ce qui arrive typiquement après un temps d'ordre  $N^{2/3}$ , étant donné que les parois sont à une distance typique de  $N^{1/3}$  de la source, et que le temps typique pour parcourir une distance  $r$  est  $r^2$ ), sa position deviendra aléatoire en un temps négligeable par rapport à  $N$ , et donc la distribution de probabilité de  $\mathbf{T}/N$  sera la même que si la particule était partie d'une position aléatoire dans ce dernier cas. Cet argument ne fonctionne pas dans le cas d'un domaine étiré, ce qui peut être vu comme la raison physique de la difficulté à calculer la distribution du FPT dans ce dernier cas.

A l'appui de cette analyse, on peut vérifier que la probabilité d'atteindre l'origine pour une marche aléatoire en espace infini est  $G_0(\mathbf{r})/G_0(0)$  [26, 47].

Nous observons là une différence physique importante entre les cas 2D et 3D : en deux dimensions la marche aléatoire est récurrente. Nous pouvons donc en conclure que la distribution limite à grand  $N$  de  $\mathbf{T}/N$  sera simplement une fonction de Dirac, puisque, dans la limite de l'espace infini, la marche aléatoire parvient presque toujours à la cible en un temps fini, bien que le MFPT soit infini !

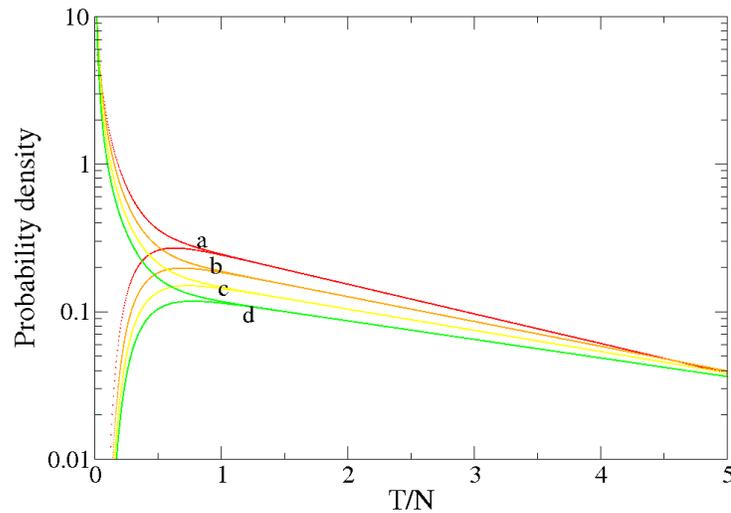


FIG. 1.6 – Simulation de la densité de probabilité du FPT dans le cas 2D : Les domaines sont des carrés de tailles différentes; la cible est au milieu des carrés, de coordonnées  $(0,0)$  et la source est en  $(2,3)$ . Les carrés sont de côté : 21 (courbe rouge [a]), 41 (courbe orange [b]), 81 (courbe jaune [c]) et 161 (courbe verte [d]). L'échelle semi-logarithmique montre la décroissance exponentielle aux temps longs. La division en deux des courbes aux temps courts est due aux effets de parité.

Cependant, la distribution de probabilité pour un  $N$  fini présente beaucoup plus de difficultés : En effet, il y aura là aussi deux régimes, un pour les petits  $\mathbf{T}/N$ , avant que la marche aléatoire ne touche la paroi, et dans lequel la distribution de probabilité sera similaire à ce qu'elle est en espace infini ; et le régime de grand  $\mathbf{T}/N$ , où la distribution de probabilité décroît de façon exponentielle (étant donné que le système a perdu la mémoire de son point de départ). La transition entre les deux régimes a lieu à un  $\mathbf{T}/N$  fini (vu que le temps nécessaire pour atteindre les parois est d'ordre  $N$ ).

Le régime de petit  $\mathbf{T}/N$  aura donc une influence bien plus importante sur les valeurs des moments que dans le cas tridimensionnel, ce qui peut expliquer pourquoi le calcul des moments et de la distribution est bien plus délicat dans ce cas. On peut voir sur la Fig. 1.6 des distributions de probabilité typiques pour des tailles de domaine différentes. On peut parfaitement constater que la transition entre les deux régimes prend place à un  $\mathbf{T}/N$  similaire quelque soit la taille du domaine, et que le comportement aux temps longs correspond effectivement à une décroissance exponentielle.

## 1.3 Cas de deux cibles

Considérons à présent un réseau contenant non pas un mais deux sites cibles  $T_1$  et  $T_2$ . On pourra alors étudier le temps moyen nécessaire pour atteindre l'une ou l'autre des cibles, que l'on appellera *temps moyen d'absorption* et que l'on notera  $\langle \mathbf{T} \rangle$ , ainsi que les *probabilités de splitting*, *i.e.* les probabilités  $P_1$  d'atteindre  $T_1$  avant  $T_2$  et  $P_2$  d'atteindre  $T_2$  avant  $T_1$ .

Ce modèle correspond au cas d'une particule diffusive qui peut être absorbée soit par la cible  $T_1$ , soit par la cible  $T_2$ . Il est aussi possible, même si c'est un peu plus délicat, d'étudier le temps d'absorption *conditionnel*, c'est à dire le temps moyen d'absorption  $\langle \mathbf{T}_1 \rangle$  (resp.  $\langle \mathbf{T}_2 \rangle$ ), pour les particules qui sont absorbées par la cible  $T_1$  (resp.  $T_2$ ).

Ces problèmes ont de nombreuses applications chimiques [41], et peuvent également être utiles en biologie, par exemple pour déterminer dans quelle mesure la variabilité cellulaire peut être contrôlée par la diffusion [51].

### 1.3.1 Temps moyen d'absorption, et probabilités de splitting

Pour calculer ces quantités, on considère un flux incident constant de particules  $J$ . Il y a alors des flux sortants moyens  $J_1$  en  $T_1$ , et  $J_2$  en  $T_2$ . Comme toutes les particules finissent par être absorbées,  $J_1 + J_2 = J$ . La probabilité d'atteindre la cible  $i$  est donc  $P_i = J_i/J$ . Le nombre total de particules  $\mathcal{N}$  dans le domaine vaut  $\mathcal{N} = J\langle \mathbf{T} \rangle$ , et la densité moyenne de particules vérifie l'équation suivante :

$$\rho(\mathbf{r}_i) = \sum_j w_{ij} \rho(\mathbf{r}_j) + J\delta_{iS} - J_1\delta_{iT_1} - J_2\delta_{iT_2} \quad (1.19)$$

Nous avons donc :

$$\rho(\mathbf{r}_i) = \rho_0 + JH(\mathbf{r}_i|\mathbf{r}_S) - J_1H(\mathbf{r}_i|\mathbf{r}_{T_1}) - J_2H(\mathbf{r}_i|\mathbf{r}_{T_2}), \quad (1.20)$$

$\rho_0$  étant une constante. Si on écrit alors  $\rho(\mathbf{r}_{T_1}) = \rho(\mathbf{r}_{T_2}) = 0$ , on a le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \rho_0 + JH_{1s} - JP_1H_{11} - JP_2H_{12} = 0 \\ \rho_0 + JH_{2s} - JP_2H_{12} - JP_1H_{12} = 0 \\ P_1 + P_2 = 1 \end{cases}, \quad (1.21)$$

où, pour plus de concision, on note  $H_{ij}$  des expressions de la forme  $H_{T_iT_j}$ . On peut déduire de ces équations les valeurs de  $P_1$ ,  $P_2$  et de  $\rho_0 = J\langle \mathbf{T} \rangle/\mathcal{N}$ .

Cela donne des expressions exactes pour le temps moyen d'absorption, ainsi que pour les probabilités de splitting, qui sont respectivement :

$$\langle \mathbf{T} \rangle = N \frac{(H_{11} - H_{1s})(H_{22} - H_{2s}) - (H_{12} - H_{2s})(H_{12} - H_{1s})}{H_{11} + H_{22} - 2H_{12}} \quad (1.22)$$

$$\begin{cases} P_1 = \frac{H_{1s} + H_{22} - H_{2s} - H_{12}}{H_{11} + H_{22} - 2H_{12}} \\ P_2 = \frac{H_{2s} + H_{11} - H_{1s} - H_{12}}{H_{11} + H_{22} - 2H_{12}} \end{cases} \quad (1.23)$$

Il est tout à fait possible d'étendre ce résultat à plus de deux cibles : si on a  $n$  cibles, alors on a  $n + 1$  inconnues ( $\rho_0$  et les  $n$  probabilités  $P_k$ ), avec  $n + 1$  équations, à savoir  $\sum P_k = 1$  et les  $n$  équations  $\rho(\mathbf{r}_{T_k}) = 0$ , ce qui est suffisant pour déterminer toutes les inconnues. Cependant, le temps de calcul augmente rapidement avec le nombre de cibles.

Les résultats pour deux cibles ont été comparés à des simulations numériques (cf. Fig. 1.7).

On peut noter que, si on utilise la valeur exacte de  $H$ , que l'on peut obtenir dans le cas du cube (cf. annexe B), il devient impossible de détecter une quelconque différence entre les prédictions théoriques et les simulations.

Il est intéressant ici de souligner une différence qualitative importante entre les cas 2D et 3D. En 3D, la cible la plus éloignée a toujours une probabilité non négligeable d'être touchée la première, quelles que soient les positions des deux cibles : en effet, les termes les plus importants dans les probabilités  $P_i$  sont  $H_{11}$  et  $H_{22}$ .

En revanche, en 2D, si une des deux cibles est nettement plus proche de la source que l'autre, elle sera presque certainement touchée en premier. En effet,  $H(\mathbf{r}_i|\mathbf{r}_j)$  varie comme  $\ln|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Cela donne en fait une décroissance logarithmique de la probabilité de splitting en fonction de la distance entre la source et la cible.

Physiquement, ces propriétés sont reliées au caractère transitoire de la marche 3D libre, et au caractère récurrent de la marche 2D libre : en effet, une marche 2D infinie explore tous les sites du réseau, ce qui n'est pas le cas d'une marche 3D infinie. Il est donc possible de considérer qu'une marche 2D explorera la plupart des sites autour de la source avant d'aller beaucoup plus loin, à la différence d'une marche 3D, ce qui permet d'expliquer les différences de comportement des probabilités de splitting entre les cas 2D et 3D.

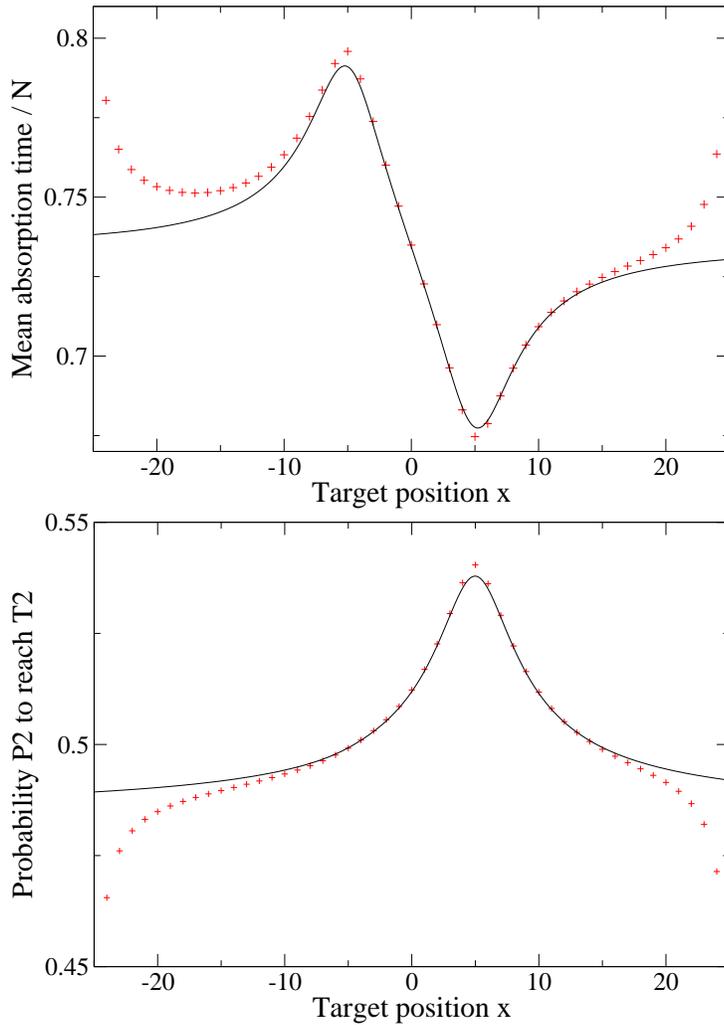


FIG. 1.7 – Problème à deux cibles, cas 3D. Simulations (croix rouges) comparée à la formule théorique, avec l’approximation  $H = G_0$  (ligne continue). Une des cibles est à une position fixe, de coordonnées  $(-5,0,0)$  ; la source est fixée en  $(5,0,0)$  ; l’autre cible occupe la position  $(x,3,0)$ . Le domaine confinant est un cube de côté 51, dont le centre est l’origine du repère

### 1.3.2 Temps d’absorption conditionnels

Il est aussi possible de déterminer les temps d’absorption conditionnels  $\langle \mathbf{T}_1 \rangle$  et  $\langle \mathbf{T}_2 \rangle$ . Pour ce faire, on calculera  $\mathcal{N}_k$ , le nombre moyen de particules dans le domaine qui seront, au final, absorbées par  $T_k$ .

On a  $\mathcal{N}_k = J_k \langle \mathbf{T}_k \rangle$ , ce qui permet d’avoir accès à  $\langle \mathbf{T}_k \rangle$ . Pour calculer

$\mathcal{N}_k$ , il suffit de remarquer que la densité moyenne de particules qui finiront absorbées par  $T_k$  au point  $i$  est simplement  $\rho(\mathbf{r}_i)P_k(\mathbf{r}_i)$ , où  $P_k(\mathbf{r}_i)$  est la probabilité d'être absorbé par  $T_k$  si la marche aléatoire part du site  $i$ .

On a alors :

$$\mathcal{N}_k = \sum_i \rho(\mathbf{r}_i)P_k(\mathbf{r}_i) \quad (1.24)$$

Cette équation est exacte, mais le résultat peut être délicat à estimer, en particulier en deux dimensions, si  $H$  n'est pas connu de façon exacte.

En trois dimensions, cependant, il est possible d'utiliser des approximations similaires à celles utilisées dans le calcul des moments d'ordre supérieur du FPT (et ce, avec les mêmes limitations, à savoir que le domaine 3D ne doit pas être trop étiré) pour estimer les temps d'absorption conditionnels.

En injectant dans (1.24) les valeurs de  $\rho$  et de  $P_1$ , on obtient :

$$\mathcal{N}_1 = \sum_i \frac{(H_{i1} - H_{i2} + H_{22} - H_{12})(\rho_0 + JH_{iS} - J_1H_{i1} - J_2H_{i2})}{H_{11} + H_{22} - 2H_{12}}. \quad (1.25)$$

En utilisant les propriétés  $\sum_i H_{ij} = N\bar{H}$  (cf. Eq. (1.5)) et  $\sum_i H_{ij}H_{ik} = \mathcal{O}(N^{1/3})$  (cf. Eq. C.12), il est possible d'écrire

$$\mathcal{N}_1 = N \frac{(H_{22} - H_{12})\rho_0 + \mathcal{O}(N^{-2/3})}{H_{11} + H_{22} - 2H_{12}}. \quad (1.26)$$

On peut donc conclure :

$$\langle \mathbf{T}_1 \rangle = \frac{1}{P_1} \frac{H_{22} - H_{12} + \mathcal{O}(N^{-2/3})}{H_{11} + H_{22} - 2H_{12}} \langle \mathbf{T} \rangle. \quad (1.27)$$

L'expression pour  $\langle \mathbf{T}_2 \rangle$  est bien entendu équivalente.

L'expression obtenue n'est pas exacte, mais n'en est pas moins extrêmement précise : la différence relative entre les simulations numériques (cf. Fig.1.8) et l'expression (1.27) est d'environ 0.01%, pour un domaine de taille  $N = 51^3$ .

## 1.4 Temps d'occupation

### 1.4.1 Temps d'occupation moyen

Il reste à étudier une autre quantité importante, à savoir le *temps d'occupation*. Le temps d'occupation est le temps cumulé passé en un site avant d'atteindre la cible.

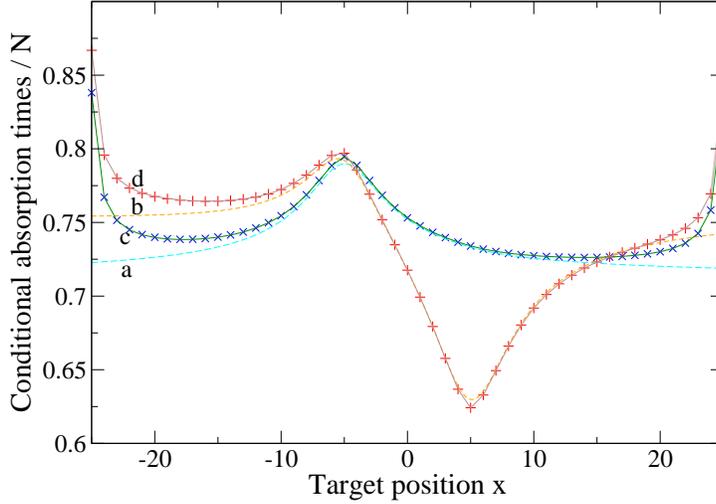


FIG. 1.8 – Problème à deux cibles, cas 3D. Les conditions sont identiques à celles de la Fig. 1.7 ; on étudie le temps d'absorption conditionnel  $\langle \mathbf{T}_1 \rangle$  (resp.  $\langle \mathbf{T}_2 \rangle$ ). Les croix bleues (resp. les plus rouges) montrent les résultats des simulations numériques, la ligne discontinue cyan [a] (resp. orange [b]) correspondent à l'expression théorique (1.27) avec  $H = G_0$ , la ligne continue verte [c] (resp. brune [d]) correspond à l'expression théorique avec la valeur exacte de  $H$  (B.8).

Cette quantité, on le verra dans la suite (dans le chapitre 6), est importante pour étudier des problèmes de marche aléatoire sur des réseaux avec désordre gelé, comme le problème des pièges aléatoires [13]. En effet, si les sites ne sont pas équivalents, il devient important de savoir précisément combien de fois chaque site est visité.

Cette quantité est également importante dans les cas de compétition entre deux réactions, une au site  $i$  et une au site  $T$ . Si la réaction au site  $i$  est imparfaite (le marcheur a une certaine chance de réagir à chaque fois qu'il atteint le site réactif), il est utile de connaître la distribution complète du temps d'occupation du site  $i$ , que l'on notera  $p_i(n)$ .

Commençons donc par étudier le temps moyen d'occupation  $\bar{n}_i$ . Pour cela il suffit de reprendre la méthode utilisée pour calculer le FPT. En effet, en reprenant l'équation (1.2), on constate que  $\rho(\mathbf{r}_i)$  peut aussi s'exprimer en fonction de  $\bar{n}_i$  :

$$\rho(\mathbf{r}_i) = \bar{n}_i J. \quad (1.28)$$

Pour rappel,  $J$  est le flux de particules incident, et  $\rho(\mathbf{r}_i)$  est la densité moyenne au site  $i$ . Le calcul de  $\rho$  a déjà été effectué, ce qui permet d'avoir

directement le résultat :

$$\bar{n}_i = H_{iS} - H_{iT} + H_{TT} - H_{ST}. \quad (1.29)$$

Bien entendu,  $\sum_i \bar{n}_i = N(H_{TT} - H_{ST})$ , ce qui permet de retrouver le temps moyen de premier passage de  $S$  à  $T$  (1.6).

### 1.4.2 Distribution du temps d'occupation

De plus, il est possible d'obtenir non seulement la moyenne, mais également la distribution complète des temps d'occupation. Pour cela, on peut utiliser les résultats de la section 1.3 sur les probabilités de splitting, et en particulier l'équation (1.23)

On notera de façon générale la probabilité d'atteindre  $i$  avant  $j$ , en démarant du site  $S$ ,  $P_{ij}(i|S)$ .

La probabilité d'avoir  $n_i = 0$  peut s'écrire de la façon suivante :

$$p_i(0) = P_{iT}(T|S). \quad (1.30)$$

Il s'agit tout simplement de la probabilité d'atteindre  $T$  avant  $i$ . La probabilité d'avoir  $n_i = k$ , avec  $k \geq 1$  peut, quant à elle, s'écrire :

$$p_i(k) = P_{iT}(i|S) \left( \sum_j w_{ji} P_{iT}(i|j) \right)^{k-1} \left( \sum_j w_{ji} P_{iT}(T|j) \right). \quad (1.31)$$

Les trois termes de cette équation correspondent respectivement à la probabilité d'atteindre  $i$  avant  $T$ , en partant de  $S$ , à la probabilité de retourner au point  $i$  avant d'atteindre  $T$ , en partant de  $i$ , à la puissance  $k-1$ , et à la probabilité d'atteindre  $T$  avant de revenir en  $i$ . On peut donc écrire la probabilité que le temps d'occupation du site  $i$  vale  $k$  sous la forme  $p_i(k) = AB(1-B)^{k-1}$ , avec

$$A = P_{iT}(i|S) = \frac{H_{iS} + H_{TT} - H_{ST} - H_{iT}}{H_{ii} + H_{TT} - 2H_{iT}}, \quad (1.32)$$

et

$$B = 1 - \sum_j w_{ji} P_{iT}(i|j) \quad (1.33)$$

$$= 1 - \sum_j w_{ji} \frac{H_{ij} + H_{TT} - H_{jT} - H_{iT}}{H_{ii} + H_{TT} - 2H_{iT}} \quad (1.34)$$

$$= 1 - \frac{H_{ii} - 1 + H_{TT} - 2H_{iT}}{H_{ii} + H_{TT} - 2H_{iT}} \quad (1.35)$$

$$= \frac{1}{H_{ii} + H_{TT} - 2H_{iT}}, \quad (1.36)$$

où on a utilisé l'équation (1.4), ainsi que la propriété  $\sum_i w_{ij} = 1$ .

On peut noter ici que le terme  $B$ , qui caractérise la vitesse à laquelle la distribution de probabilité de  $n_i$  décroît, est indépendant de la source. Qualitativement, l'évaluation la plus basique de  $H$  (à savoir son approximation par  $G_0$ ) permet d'estimer la variation de  $B$  avec la distance :

$$B \simeq \frac{1}{2(G_0(0) - 3/(2\pi R))} \text{ en 3D.} \quad (1.37)$$

$$B \simeq \frac{1}{2(G_0(0) + (2/\pi) \ln R)} \text{ en 2D.} \quad (1.38)$$

Ainsi  $B$  diminue avec la distance entre  $i$  et  $T$ , ce qui correspond à une décroissance temporelle plus lente de la distribution de probabilité. Jusqu'ici, rien de très surprenant.

Mais, alors qu'il tend vers 0 en deux dimensions (ce qui correspond à une distribution large des  $n_i$ , et à une variance importante), il tend vers une valeur finie en trois dimensions. On peut donc en conclure qualitativement que les sites nettement plus éloignés de la cible que la source ont, en trois dimensions, une probabilité significative d'être visités, mais, en revanche, une faible probabilité d'être visités de nombreuses fois, alors que, en deux dimensions, ils ont une probabilité très faible d'être visités, mais, quand ils le sont, ils ont de bonnes chances de l'être de nombreuses fois. Encore une fois, cela peut être relié au caractère transitoire de la marche 3D, et au caractère récurrent de la marche 2D.

Si on calcule  $\bar{n}_i$  avec les probabilités obtenues ici, on obtient :

$$\bar{n}_i = \sum_k k p_i(k) = \frac{A}{B} = H_{iS} + H_{TT} - H_{ST} - H_{iT}, \quad (1.39)$$

ce qui redonne bien le résultat (1.29).

Notons que ces résultats peuvent aisément être étendus au temps moyen d'occupation dans un problème de retour, où la marche aléatoire part de  $T$  et est absorbée au moment où elle retourne au site  $T$ . Nous avons alors :

$$p_i(k) = \sum_j w_{jT} A(j) B (1 - B)^{k-1}, \quad (1.40)$$

où  $A(j)$  est le coefficient  $A$  quand la marche aléatoire démarre au site  $j$ , et le coefficient  $B$  est le même qu'au-dessus, puisqu'il ne dépend pas du point de départ.

$\sum_j w_{jT} A(j)$  peut aisément être évalué grâce à l'équation de définition de  $H$  (1.4) :

$$\sum_j w_{jT} A(j) = \frac{1}{H_{ii} + H_{TT} - 2H_{iT}} = B. \quad (1.41)$$

Il est donc possible d'écrire que :

$$p_i(0) = 1 - B, \quad (1.42)$$

$$p_i(k) = B^2(1 - B)^{k-1} \quad (1.43)$$

pour  $k > 0$ , pour le problème de retour.

Cela donne un temps moyen d'occupation de 1 pour tous les sites, résultat parfaitement compatible avec la formule de Kac (cf. Annexe E). Cependant, ce résultat montre aussi que la distribution des temps d'occupation, elle, varie entre les sites : plus un site est loin de la cible, plus sa distribution de probabilité est large.

### 1.4.3 Application aux réactions imparfaites

Il est tout à fait possible de quantifier l'application aux réactions limitées par la diffusion évoquées au début de cette partie. Si on note  $p$  la probabilité de réagir lorsque l'on visite le site  $i$ , la probabilité  $Q$  d'avoir réagi avec  $i$  avant d'atteindre  $T$  peut s'écrire :

$$Q = 1 - \sum_{k=0}^{\infty} (1-p)^k p_i(k) = \frac{Ap}{1 - (1-p)(1-B)} \quad (1.44)$$

Le cas où l'on part de la cible se traite simplement en remplaçant  $A$  par  $B$  dans l'expression (1.44).

L'expression (1.44) traduit un jeu subtil entre les facteurs géométriques, présents via les termes  $A$  et  $B$ , et la réactivité  $p$ . Si on considère le cas où la cible et la source sont identiques, on peut observer deux régimes limites intéressants.

Dans un "régime limité par la réactivité", caractérisé par  $p \ll B$ , on a  $Q \sim p$ . En particulier, dans ce régime  $Q$  ne dépend pas du site réactif  $i$ . En d'autres termes, pour une réactivité  $p$  fixée, tous les sites  $i$  tels que  $p \ll B$  ont la même probabilité de réaction  $Q$ , et la position exacte de  $i$  ne rentre pas en ligne de compte.

Au contraire, le "régime limité par la géométrie"  $p \gg B$  conduit à  $Q \sim B$  : la probabilité de réaction ne dépend alors plus de  $p$ , mais uniquement de la géométrie. Étant donné l'ordre de grandeur de  $B$  (cf. Eqs. (1.37) et (1.38)),

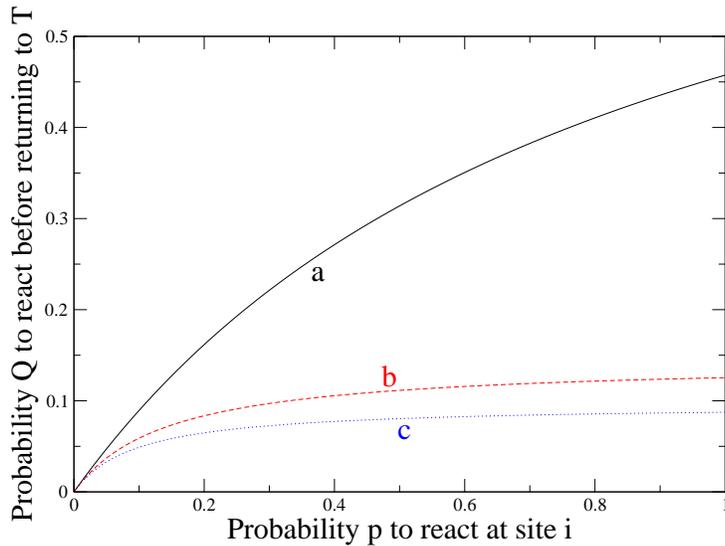


FIG. 1.9 – Probabilité  $Q$  de réagir avant de retourner au site cible en fonction de la probabilité de réaction au site  $i$ . Le domaine confinant est un carré de côté 51, la cible est au milieu d'un bord : ses coordonnées sont  $(0,25)$ , le site  $(0,0)$  correspondant au coin. Les trois courbes correspondent à différentes positions du site  $i$  :  $(1,25)$  [a],  $(25,25)$  [b], et  $(50,25)$  [c].

ce dernier cas limite peut essentiellement s'observer dans des géométries bidimensionnelles, lorsque  $R \gg \exp(-\pi/(2p))$ .

Ceci s'explique par le caractère récurrent de la marche aléatoire en deux dimensions : lorsque le site réactif  $i$  est suffisamment éloigné de la cible, si la marche aléatoire parvient jusqu'à ce site, ledit site aura de bonnes chances d'être visité de nombreuses fois avant que la marche aléatoire ne revienne à la cible. La réaction a donc de très fortes chances de ce produire à partir du moment où  $i$  est atteint, et la probabilité de réaction  $Q$  devient la probabilité d'atteindre le site  $i$ .

Pour résumer, la position du site réactif a peu d'influence sur la réactivité en trois dimensions, ou lorsque le site réactif est contenu dans un disque de rayon  $R = \exp(-\pi/(2p))$  autour de la cible dans le cas bidimensionnel. Dans le cas où le site réactif est plus éloigné, les effets géométriques deviennent prépondérants. La Fig. 1.9 décrit  $Q$  en fonction de  $p$ , pour différentes positions de  $i$  (près de la cible, au milieu du domaine confinant, et à l'opposé, dans une situation bidimensionnelle, où la source et la cible sont confondues. Les régimes limites peuvent parfaitement être identifiés.

Notons également qu'il est possible d'étendre ce résultat au cas où les réactions en  $T$  et en  $i$  sont toutes les deux imparfaites. En effet, les résultats

précédents donnent directement la probabilité  $p_T(k)$  de passer  $k$  fois en  $T$  avant de réagir avec  $i$ . Si on note  $Q_A$  l'expression (1.44), et  $Q_B$  l'expression (1.44), en remplaçant  $A$  par  $B$  (ce qui correspond donc à la probabilité de réagir avec  $i$  avant de revenir en  $T$ , lorsque l'on part de  $T$ ), on a

$$p_T(0) = Q_A, \quad (1.45)$$

et

$$P_T(k) = (1 - Q_A)Q_B(1 - Q_B)^{k-1} \quad (1.46)$$

Si on a une probabilité  $p'$  de réagir au point  $T$ , on peut alors calculer la probabilité  $R$  de réagir en  $T$  plutôt qu'en  $i$ , qui s'écrit :

$$R = \frac{Bp' - Bpp' + (1 - A)pp'}{Bp + bp' + pp' - 2Bpp'}. \quad (1.47)$$

Les régimes limites sont somme toute assez semblables à ce qu'ils étaient auparavant : dans la limite où  $p' \gg B$ , la différence est négligeable par rapport au cas où  $p' = 1$  : on a alors un régime limité par la géométrie, avec  $p \gg B$ , où les probabilités de réaction sont les probabilités de splitting, et un régime limité par la réactivité,  $p \ll 1$ , où la probabilité de réaction en  $i$  est proportionnelle à la réactivité  $p$ . Dans ce régime, la position de la source conserve cependant une influence non négligeable.

Le cas  $p' \ll B$  et  $p \gg B$  est exactement symétrique par rapport au cas  $p' \gg B$  et  $p \ll B$ , il est donc inutile de s'appesantir dessus.

Quant au cas  $p' \ll B$  et  $p \ll B$ , il correspond au cas où les facteurs géométriques (y compris la position de la source) sont totalement négligeables, et la probabilité de réaction est simplement  $p'/(p + p')$ .

## 1.5 Discussion des résultats

Au final, on a mis en évidence un nombre important de quantités (temps moyens de premier passage, distribution de ces temps de premier passage, probabilités de splitting, temps d'absorption et temps d'occupation) qui peuvent être calculées soit exactement, soit avec une excellente précision, à condition de connaître la pseudo-fonction de Green  $H$ .

Malheureusement, il n'y a que quelques cas (en particulier le cas d'un domaine rectangulaire ou parallépipédique, avec des conditions aux bords réfléchissantes ou périodiques) pour lesquels on dispose d'une formule exacte.

Dans tous les autres cas, il devient nécessaire, soit de calculer la pseudo-fonction de Green à partir des valeurs et vecteurs propres du Laplacien discret (voir l'annexe G), ce qui peut rapidement devenir inextricable lorsque la taille

---

du domaine confinant devient grande, soit d'utiliser des approximations, qui, bien évidemment, donnent des résultats nettement moins précis, mais qui ont le mérite d'être explicites, et aisément utilisables quelle que soit la taille du domaine confinant.

Les résultats exacts et les différentes approximations qui peuvent être utilisées sont détaillés dans l'annexe B.



## Chapitre 2

# Mouvement brownien en milieu continu

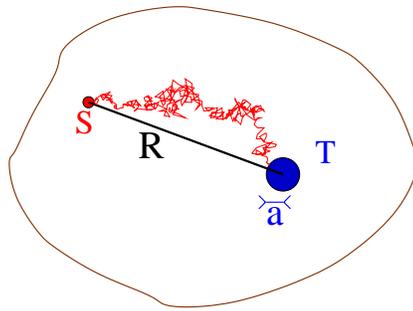


FIG. 2.1 – Problème continu

Il est parfaitement possible de considérer un problème similaire dans un milieu continu (voir Fig. 2.1) : si on considère un mouvement brownien, avec un coefficient de diffusion  $D$ , combien de temps met-il à atteindre la cible ? Une différence essentielle avec le cas discret est que la cible doit avoir une taille  $a$  finie, qui sera un paramètre important du problème.

On considérera donc une cible sphérique  $T$  de rayon  $a$ , centrée en  $\mathbf{r}_T$ . Le mouvement brownien part du point  $S$  (dont la position sera notée  $\mathbf{r}_S$ ). Il est restreint à un domaine  $\mathcal{D}$  de volume  $V$  (pour les domaines 2D, on pourra l'appeler aire, et la noter  $A$ ), et on note  $\mathcal{D}^*$  le domaine privé de la cible.

On pourra alors étudier sensiblement les mêmes quantités que dans le cas discret, à la différence que, cette fois ci, il sera impossible d'obtenir des résultats exacts, et des approximations seront nécessaires pour parvenir à nos fins. Ces approximations seront cependant assez bien contrôlées, et il sera possible de les améliorer (voir l'appendice D).

Il faut également souligner que, dans les cas où la pseudo-fonction de Green est connue, comme le cas d'un domaine sphérique, cette méthode donne des expressions explicites remarquablement précises pour le FPT moyen, ainsi que pour toutes les autres quantités étudiées ici (distribution du FPT, temps d'absorption, probabilités de splitting)

## 2.1 Temps moyen de premier passage

### 2.1.1 Calcul du temps moyen

Le temps moyen de premier passage  $\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}_s) \rangle$  sur la cible vérifie les équations suivantes [42] :

$$D\Delta\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}_s) \rangle = -1 \text{ si } \mathbf{r}_s \in \mathcal{D}^* \quad (2.1)$$

$$\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}_s) \rangle = 0 \text{ si } \mathbf{r}_s \in \Sigma_{\text{abs}} \quad (2.2)$$

$$\partial_n \langle \mathbf{T}(\mathbf{r}_s) \rangle = 0 \text{ si } \mathbf{r}_s \in \Sigma_{\text{refl}} \quad (2.3)$$

où  $\Sigma_{\text{abs}}$  (resp.  $\Sigma_{\text{refl}}$ ) correspond à la surface de la sphère cible absorbante (resp. à la surface confinante réfléchissante) et  $\partial_n$  correspond à la dérivée normale à la surface.

Pour résoudre ce problème, on introduit la fonction de Green  $G(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ , qui est définie par :

$$-\Delta G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \text{ si } \mathbf{r} \in \mathcal{D}^* \quad (2.4)$$

$$G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = 0 \text{ si } \mathbf{r} \in \Sigma_{\text{abs}} \quad (2.5)$$

$$\partial_n G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = 0 \text{ si } \mathbf{r} \in \Sigma_{\text{refl}} \quad (2.6)$$

Cette fonction de Green peut aussi être vue comme la densité stationnaire de particules, si il y a un flux incident unitaire de particules en  $\mathbf{r}'$ , et que le coefficient de diffusion est de 1. Elle ne doit en aucun cas être confondue avec la fonction de Green libre  $G_0$ , et est plutôt l'équivalent continu de la densité moyenne de particules  $\rho$  définie dans l'équation (1.2) avec  $J = 1$ . On peut noter que cette fonction de Green dépend implicitement de la position de la cible, à travers l'équation (2.5).

En utilisant la formule de Green

$$\begin{aligned} & \int_{\mathcal{D}^*} (\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}) \rangle \Delta G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') - G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \Delta \langle \mathbf{T}(\mathbf{r}) \rangle) d^d \mathbf{r} \\ &= \int_{\Sigma_{\text{abs}} + \Sigma_{\text{refl}}} (\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}) \rangle \partial_n G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') - G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \partial_n \langle \mathbf{T}(\mathbf{r}) \rangle) d^{d-1} \mathbf{r}, \quad (2.7) \end{aligned}$$

on montre aisément que le MFPT est donné par

$$\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}_S) \rangle = \frac{1}{D} \int_{\mathcal{D}^*} G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) d^d \mathbf{r} \quad (2.8)$$

Pour approximer  $G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S)$ , on peut utiliser une transposition directe au cas continu de l'équation (1.3) :

$$G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) \simeq \rho_0(\mathbf{r}_S) + H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) - H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T) \quad (2.9)$$

où  $\rho_0$  est défini par  $G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) \simeq 0$  si  $\mathbf{r} \in \Sigma_{\text{abs}}$  et  $H(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$  est la pseudo-fonction de Green continue [4], qui vérifie :

$$-\Delta H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \frac{1}{V} \text{ si } \mathbf{r} \in \mathcal{D} \quad (2.10)$$

$$\partial_n H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = 0 \text{ si } \mathbf{r} \in \Sigma_{\text{refl}} \quad (2.11)$$

$$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = H(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

$$\int_{\mathcal{D}} H(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) d^d \mathbf{r}' \equiv V \bar{H}, \quad (2.13)$$

$\bar{H}$  étant indépendant de  $\mathbf{r}$ . Cette dernière propriété peut aisément être déduite des trois précédentes. On utilisera pour la pseudo-fonction de Green continue les mêmes notations condensées que pour la pseudo-fonction de Green discrète.

L'équation (2.9) est l'approximation de  $G(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$  la plus simple qui satisfasse formellement les équations (2.4) et (2.6). Cependant, (2.5) ne peut dans ce cas être qu'approximativement vérifiée. Pour tenir compte de cette dernière équation, on peut faire les approximation suivantes sur la sphère cible :

$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) \simeq H(\mathbf{r}_T|\mathbf{r}_S)$  et  $H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T) \simeq G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_T) + H^*(\mathbf{r}_T|\mathbf{r}_T)$ ,  $G_0$  étant la fameuse fonction de Green libre ( $(2\pi)^{-1} \ln(r)$  en 2D,  $1/(4\pi r)$  en 3D), et  $H^*$  étant défini par :

$$H^*(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \equiv H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') - G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.14)$$

On peut noter que  $H^*(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T)$  n'a pas de singularité en  $\mathbf{r}_T$ , contrairement à  $H$ . On a donc, à la surface de la sphère cible :

$$\rho_0(\mathbf{r}_S) + H_{TS} - G_0(a) - H_{TT}^* = 0, \quad (2.15)$$

où  $G_0(a)$  est la valeur de  $G_0(\mathbf{r})$  quand  $|\mathbf{r}| = a$ .

A présent, on peut calculer :

$$\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}_S) \rangle = \frac{1}{D} \int_{\mathcal{D}^*} (\rho_0(\mathbf{r}_S) + H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) - H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T)) d^d \mathbf{r} \quad (2.16)$$

Comme la cible est petite par rapport au domaine, l'intégrale sur  $\mathcal{D}^*$  est presque égale à l'intégrale sur  $\mathcal{D}$ , l'ordre de grandeur de la correction relative étant  $a^3/V$  en 3D et  $a^2/A$  en 2D.

En utilisant la propriété (2.13), on peut alors calculer l'intégrale, et trouver le résultat :

$$\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}_S) \rangle \simeq \frac{V\rho_0(\mathbf{r}_S)}{D} = \frac{V}{D} (G_0(a) + H_{TT}^* - H_{TS}) \quad (2.17)$$

### 2.1.2 Analyse du résultat

Cette équation présente de fortes similitude avec (1.6), avec la correspondance  $H(\mathbf{r}|\mathbf{r}) \rightarrow G_0(a) + H^*(\mathbf{r}|\mathbf{r})$ , mais une différence essentielle est que l'on n'a obtenu qu'une approximation !

On peut attendre des déviations par rapport à cette expression lorsque les variations de  $H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S)$  ou de  $H^*(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T)$  ne sont pas négligeables sur la sphère cible, ce qui correspond physiquement aux cas où la cible est près de la source ou près d'une paroi.

Cependant, si l'on compare l'expression obtenue avec des simulations numériques (cf. fig.2.2) quand la cible et la source sont proches, on n'observe pas de telle déviation. Ce fait *a priori* surprenant est expliqué dans l'appendice D.

En revanche, on observe bien une déviation près des parois. Cette déviation varie comme  $a/d$  en deux dimensions, ou comme  $a/d^2$  en trois dimensions,  $d$  étant la distance entre la cible et la paroi. Il est possible de calculer explicitement une correction : ce calcul est effectué dans l'annexe D, et utilisée dans les applications pratiques de la section 3 et de l'annexe B.

La valeur exacte de  $H$  est connue analytiquement pour les disques et les sphères [4], les expressions sont données dans l'annexe B. C'est la raison pour laquelle on testera les expressions obtenues dans de telles géométries.

Dans les cas où on ne dispose pas de formule exacte pour  $H$ , l'approximation la plus simple est, à l'instar du cas discret,  $H = G_0$ . Des approximations plus précises seront également détaillées dans l'annexe B.

Les estimations de  $\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}_S) \rangle$  avec l'approximation basique  $H = G_0$  sont cependant suffisantes pour donner un bon ordre de grandeur, à savoir :

$$\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}_S) \rangle = \frac{V}{4\pi D} \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{R} \right) \quad (3D) \quad (2.18)$$

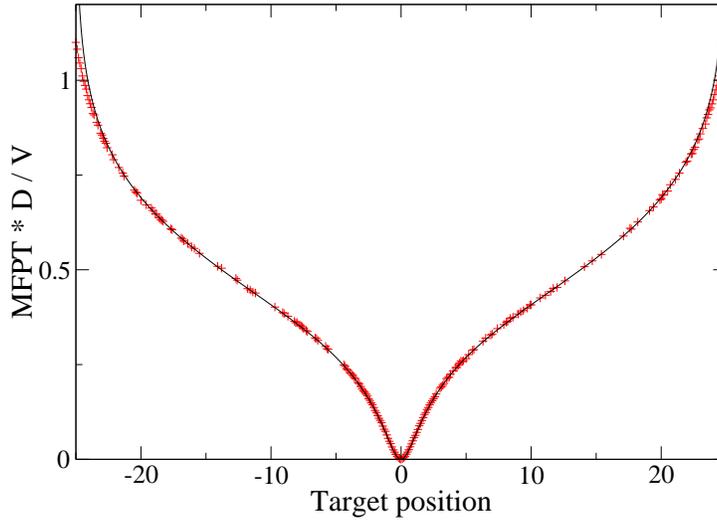


FIG. 2.2 – Mouvement brownien sur un disque (2D) de rayon 25 centré en  $(0,0)$ ; la source est en  $(0,1)$  et la cible, de rayon 1, est en  $(x,0)$ . Croix rouges : simulations ; ligne continue noire : estimation (2.17) avec la fonction  $H$  exacte pour un disque, donnée par (B.17)

$$\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}_S) \rangle = \frac{A}{2\pi D} \ln \frac{R}{a} \quad (2D), \quad (2.19)$$

$R$  étant la distance entre la source et la cible.

Ces résultats sont d'ores et déjà un progrès par rapport aux résultats asymptotiques (exacts) de Pinsky [39], qui donnent uniquement le terme dominant en  $a$ , et donc ignorent la dépendance en  $R$ .

## 2.2 Moments d'ordre supérieur

Il est également possible de calculer les moments d'ordre supérieur, ainsi que la distribution du FPT dans le cas tridimensionnel. Le calcul est détaillé dans l'annexe C.2; les résultats sont en fait assez similaires aux résultats obtenus dans le cas discret, l'interprétation physique étant essentiellement la même. Les résultats obtenus sont les suivants :

$$\langle \mathbf{T}^n(\mathbf{r}_S) \rangle = \frac{n!V^n}{D^n} \left[ (G_0(a) + H_{TT}^* - H_{TS}) (G_0(a) + H_{TT}^* - \bar{H})^{n-1} + \mathcal{O}(nV^{-2/3}a^{2-n}) \right] \quad (2.20)$$

On peut également déduire de cette équation des informations sur la densité de probabilité  $p(t)$  du temps de premier passage : en effet, si on

élimine le terme  $\mathcal{O}(nV^{-2/3}a^{2-n})$ , on obtient :

$$p(t) = \frac{D}{V} \frac{G_0(a) + H_{TT}^* - H_{TS}}{(G_0(a) + H_{TT}^* - \bar{H})^2} \exp\left(\frac{-Dt}{V(G_0(a) + H_{TT}^* - \bar{H})}\right) + \frac{H_{TS} - \bar{H}}{G_0(a) + H_{TT}^* - \bar{H}} \delta(0) \quad (2.21)$$

Dans la limite  $a \rightarrow 0$ , la position de  $\mathbf{r}_S$  étant fixée,  $G_0(a)$  tend vers l'infini, et la densité de probabilité devient tout simplement exponentielle.

$$p(t) = \frac{4\pi a D}{V} \exp\left(-\frac{4\pi a D t}{V}\right) \quad (2.22)$$

Dans la limite  $a \rightarrow 0$ , avec  $R/a$  fixé,  $H_{ST} \sim G_0(R)$ , et la densité de probabilité devient :

$$p(t) = \frac{4\pi D a}{V} \left(1 - \frac{a}{R}\right) \exp\left(-\frac{4\pi a D t}{V}\right) + \frac{a}{R} \delta(0) \quad (2.23)$$

## 2.3 Cas de plusieurs cibles

### 2.3.1 Calcul du temps d'absorption et des probabilités de splitting

Pour le cas à plusieurs cibles, on peut calculer les mêmes quantités que dans le cas discret ; néanmoins, on peut remarquer que les rayons  $a_1$  et  $a_2$  des deux cibles peuvent parfaitement être différents, ce qui ajoute un autre paramètre au problème, et pourra créer des effets inattendus.

Avec deux cibles, on peut utiliser la même fonction de Green qu'auparavant, à ceci près que  $\Sigma_{\text{abs}} = \Sigma_1 + \Sigma_2$  est la réunion des surfaces des deux sphères absorbantes.

Le temps moyen d'absorption  $\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}_S) \rangle$  vérifie l'équation (2.8) ; la probabilité de splitting  $P_1(\mathbf{r}_S)$  vérifie les équations suivantes [28] :

$$\Delta P_1(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.24)$$

$$P_1(\mathbf{r}) = 1 \text{ si } \mathbf{r} \in \Sigma_1 \quad (2.25)$$

$$P_1(\mathbf{r}) = 0 \text{ si } \mathbf{r} \in \Sigma_2 \quad (2.26)$$

$$\partial_n P_1(\mathbf{r}) = 0 \text{ si } \mathbf{r} \in \Sigma_{\text{refl}} \quad (2.27)$$

L'utilisation de la formule de Green permet d'obtenir :

$$P_1(\mathbf{r}_S) = - \int_{\Sigma_1} \partial_n G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) d\mathbf{r}. \quad (2.28)$$

Bien entendu, on obtient une expression similaire pour  $P_2$ . Il faut noter ici que la dérivée normale  $\partial_n$  est orientée vers l'intérieur de la cible. Une approximation simple de  $G$ , équivalente à l'équation discrète (1.20) est la suivante :

$$G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) = \rho_0(\mathbf{r}_S) + H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) - P_1(\mathbf{r}_S)H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_{T_1}) - P_2(\mathbf{r}_S)H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_{T_2}). \quad (2.29)$$

Cette expression vérifie les équations (2.4),(2.6) et (2.28),  $\rho_0$ ,  $P_1$  et  $P_2$  sont déterminés de façon à vérifier approximativement (2.5).

On utilise pour cela les mêmes approximations que dans le cas à une cible, ce qui permet d'obtenir le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \rho_0(\mathbf{r}_S) + H_{1s} - P_1 H_{01} - P_2 H_{12} = 0 \\ \rho_0(\mathbf{r}_S) + H_{2s} - P_2 H_{02} - P_1 H_{12} = 0 \\ P_1 + P_2 = 1 \end{cases}, \quad (2.30)$$

où  $H_{0i} = G_0(a_i) + H^*(\mathbf{r}_{T_i}|\mathbf{r}_{T_i})$ . Ces équations sont exactement identiques aux équations discrètes, en remplaçant  $H_{ii}$  par  $H_{0i}$ .

On peut donc en déduire, en utilisant la même relation entre  $\rho_0$  et  $\langle \mathbf{T} \rangle$  que dans l'équation (2.17) :

$$\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}_S) \rangle = \frac{V}{D} \frac{(H_{01} - H_{1s})(H_{02} - H_{2s}) - (H_{12} - H_{2s})(H_{12} - H_{1s})}{H_{01} + H_{02} - 2H_{12}} \quad (2.31)$$

$$\begin{cases} P_1 = \frac{H_{1s} + H_{02} - H_{2s} - H_{12}}{H_{01} + H_{02} - 2H_{12}} \\ P_2 = \frac{H_{2s} + H_{01} - H_{1s} - H_{12}}{H_{01} + H_{02} - 2H_{12}} \end{cases} \quad (2.32)$$

On montre sur les figures 2.3 et 2.4 les résultats des simulations numériques. On peut voir que les estimations obtenues sont remarquablement précises, avec une petite correction (qui évolue comme  $(a/d) \ln(d/a)$  en 2D ou  $a^2/d^2$  en 3D,  $d$  étant la distance entre les deux cibles, et  $a$  la taille de la plus grande cible) quand les deux cibles sont proches l'une de l'autre (on pourra trouver dans l'annexe D une correction explicite), ainsi que quand une des cibles est proche d'une paroi (exactement comme pour le cas à une cible).

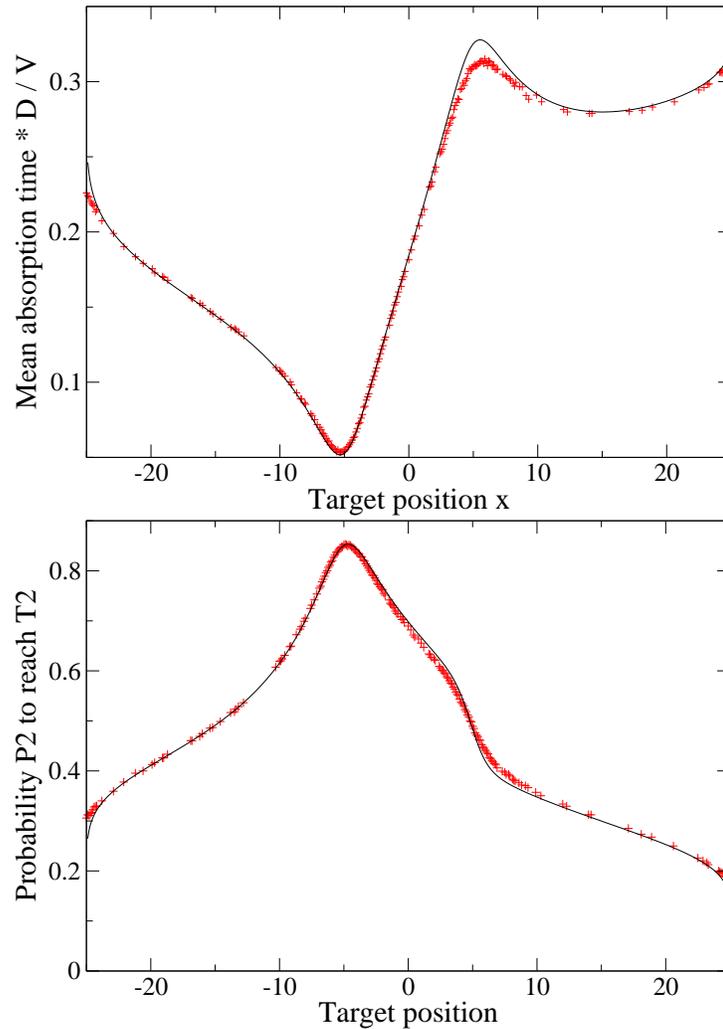


FIG. 2.3 – Mouvement brownien dans un disque (2D) de rayon 25 centré en  $(0,0)$ ;  $D=1$ ; la source est en  $(-5,2)$  et les deux cibles, de rayon 1, sont en  $(5,2)$  ( $T_1$ ) et en  $(x,0)$  ( $T_2$ ). Les croix rouges correspondent aux simulations, la ligne continue noire aux estimations (2.31) et (2.32) avec la fonction  $H$  exacte pour un disque (B.17).

### 2.3.2 Analyse des résultats

Les courbes elles-mêmes méritent quelques remarques qualitatives. Comme on pouvait s'y attendre, la probabilité de splitting  $P_2$  est maximale quand  $T_2$  est le plus près de la source. Quand les deux cibles ont des tailles différentes, on assiste à l'apparition d'un phénomène intéressant (Fig. 2.4) : la probabi-

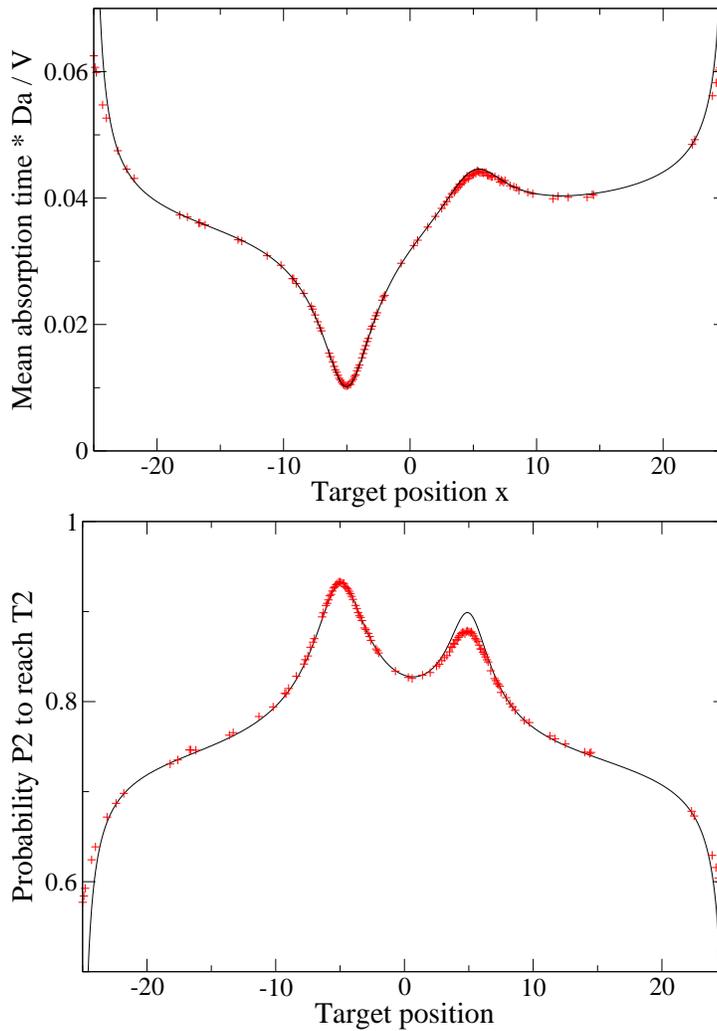


FIG. 2.4 – Mouvement brownien dans une boule (3D) de rayon 25, centrée en  $(0,0,0)$ ;  $D=1$ ; la source est positionnée en  $(-5,2,0)$  et les deux cibles sont en  $(5,2,0)$  ( $T_1$ , de rayon 0.5) et  $(x,0,0)$  ( $T_2$ , de rayon 1.5). Les croix rouges correspondent aux simulations, et la ligne continue noire aux estimations (2.31) et (2.32), avec la fonction  $H$  exacte pour une sphère (B.18).

lité de toucher la cible la plus grande (ici  $T_2$ ) admet un second maximum quand les deux cibles sont proches. Il est possible de comprendre ce comportement grâce à un argument d'échelle : si les deux cibles sont éloignées l'une de l'autre, l'ordre de grandeur de  $P_1$  sera d'environ  $a_1/(a_1+a_2)$ , d'après l'équation (2.32).

Si, en revanche, les deux cibles sont en contact, et qu'on a  $a_1 \ll a_2$ , on

peut considérer que la cible  $T_1$  couvre une surface effective proportionnelle à  $a_1^2$  de la cible  $T_2$ . On peut donc s'attendre à ce que la probabilité  $P_1$  varie comme la proportion de la surface de la cible  $T_2$  couverte par  $T_1$ , soit  $a_1^2/a_2^2$ , et donc soit bien plus faible que si les deux cibles étaient éloignées l'une de l'autre, ce qui explique le second maximum observé lorsque  $T_2$  est proche de  $T_1$ .

Ces arguments sont valides dans le cas 3D, mais le comportement qualitatif serait le même dans le cas 2D. Cependant, le comportement des probabilités de splitting quand une cible est bien plus éloignée que l'autre de la source sera différent en 2D et en 3D, pour les mêmes raisons que dans le cas discret. Sur les simulations numériques la taille du domaine n'est pas assez grande pour que cette différence soit évidente.

Quant au temps d'absorption, il a le même comportement qualitatif dans les deux cas : il présente un minimum attendu quand la cible mouvante est proche de la source, des maxima quand la cible est proche d'une paroi, en raison des effets de bord, et un maximum quand les deux cibles sont proches l'une de l'autre, qui mérite quelques commentaires additionnels.

Ce maximum pourrait en effet être directement prédit à partir de (2.31), mais, physiquement, il vient du fait que, si les cibles sont proches l'une de l'autre, un mouvement brownien qui atteindrait une cible aurait souvent atteint l'autre peu après. Le temps moyen gagné par rapport à la situation à une cible sera donc nettement plus faible lorsque les deux cibles sont proches l'une de l'autre.

Pour analyser les valeurs elles-mêmes, il faut garder en tête le fait que les temps sont normalisés par  $V/D$  ; l'ordre de grandeur des temps normalisés sera donc de  $G_0(a) - G_0(R)$ , ce qui explique les valeurs (autour de 0.05) obtenues dans le cas 3D.

### 2.3.3 Temps d'absorption conditionnels

Quant aux temps d'absorption conditionnels  $\langle \mathbf{T}_1(\mathbf{r}_S) \rangle$  et  $\langle \mathbf{T}_2(\mathbf{r}_S) \rangle$ , ils vérifient les relations suivantes [28] :

$$D\Delta(P_1(\mathbf{r})\langle \mathbf{T}_1(\mathbf{r}) \rangle) = -P_1(\mathbf{r}) \text{ if } \mathbf{r} \in \mathcal{D}^* \quad (2.33)$$

$$P_1(\mathbf{r})\langle \mathbf{T}_1(\mathbf{r}) \rangle = 0 \text{ if } \mathbf{r} \in \Sigma_{\text{abs}} \quad (2.34)$$

$$\partial_n(P_1(\mathbf{r})\langle \mathbf{T}_1(\mathbf{r}) \rangle) = 0 \text{ if } \mathbf{r} \in \Sigma_{\text{refl}} \quad (2.35)$$

Et bien entendu les relations équivalentes pour  $\langle \mathbf{T}_2(\mathbf{r}) \rangle$ .

On utilise comme à l'accoutumée la formule de Green, ce qui permet d'obtenir :

$$P_1(\mathbf{r}_S)\langle \mathbf{T}_1(\mathbf{r}_S) \rangle = \int_{\mathcal{D}^*} G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S)P_1(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.36)$$

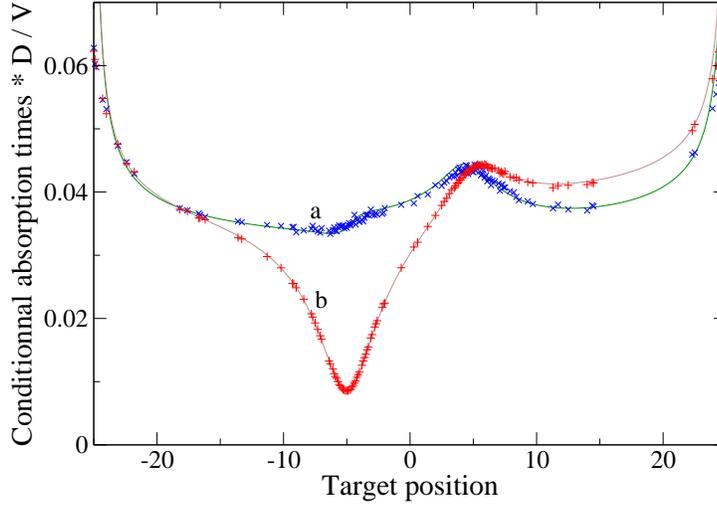


FIG. 2.5 – Simulations pour le cas à deux cibles. Les conditions sont identiques à celles de la Fig. 2.4; On étudie le temps d’absorption conditionnel  $\langle \mathbf{T}_1 \rangle$  (resp.  $\langle \mathbf{T}_2 \rangle$ ). Les X bleus (resp. les + rouges) correspondent aux simulations numériques; la ligne continue verte (resp. brune) correspond à l’estimation théorique (2.37) avec la valeur exacte de  $H$  pour une sphère (B.18).

Cette équation est très similaire à l’équation (1.24) pour le cas discret, et les calculs qui suivent dans le cas 3D sont parfaitement identiques, et donnent le résultat suivant :

$$\langle \mathbf{T}_1(\mathbf{r}_S) \rangle = \frac{1}{P_1(\mathbf{r}_S)} \frac{H_{02} - H_{12} + \mathcal{O}(aV^{-2/3})}{H_{01} + H_{02} - 2H_{12}} \langle \mathbf{T}(\mathbf{r}_S) \rangle \quad (2.37)$$

Les résultats des simulations numériques sont présentés sur la Fig.2.5. On peut noter que le bruit est plus important que dans d’autres simulations, en particulier pour  $\langle \mathbf{T}_1 \rangle$ . Ce bruit vient du fait que la probabilité  $P_1$  est souvent faible, ce qui réduit le nombre de processus sur lesquels le temps est moyenné, et donc augmente le bruit dans les résultats.

## 2.4 Discussion des résultats

Avec les outils présentés dans ce chapitre, il est donc possible de calculer les temps de premier passage, les probabilités de splitting et les temps d’absorption avec une bonne précision (en particulier si on utilise les améliorations détaillées dans l’annexe D), à condition cependant de connaître la pseudo-fonction de Green  $H$ .

De même que dans le cas discret, cette dernière est calculable exactement dans certaines géométries (disques, sphères, boules), ce qui permet d'obtenir des résultats remarquablement précis pour ces géométries. Pour des formes rectangulaires ou parallélépipédiques,  $H$  peut être obtenu sous la forme de séries infinies. Dans des domaines quelconques, en revanche, il n'y aura pas d'autre choix que d'utiliser des approximations.

Le calcul de  $H$  sera détaillé de façon extensive dans l'annexe B, et également, de façon plus brève, discuté dans ce qui suit.

# Chapitre 3

## Discussion et choix de l'approximation

### 3.1 Préliminaires

L'estimation des pseudo-fonctions de Green peut en effet se révéler délicate. Dans certains cas, on peut avoir des expressions explicites (voir l'annexe B.1). Les cas en question sont un domaine rectangulaire ou parallépipédique, avec des conditions aux bords périodiques ou réfléchissantes, pour la pseudo-fonction de Green discrète, et quand le domaine est un disque, une boule, ou une sphère, pour la pseudo-fonction de Green continue.

Dans tous les autres cas, il est nécessaire d'estimer la pseudo-fonction de Green à l'aide des approximations présentées dans l'annexe B, où ces approximations sont discutées de façon détaillée, et testées via des simulations numériques.

Cependant, certaines approximations sont assez techniques, et il est donc utile de faire un tour d'horizon des approximations utilisables avant de les mettre en pratique. De plus, dans les cas où il n'est pas nécessaire d'estimer de façon précise les FPT, mais où l'on a uniquement besoin d'avoir une intuition de leur comportement, il est utile de résumer qualitativement l'influence des différents paramètres du problème sur les FPT : cela permettra de savoir quels paramètres sont essentiels et lesquels peuvent être négligés.

On commencera donc par cette approche qualitative, avant d'étudier plus précisément les différentes évaluations du FPT. On comparera ces évaluations dans un domaine test, qui sera un quart de disque : l'intérêt est qu'il présente à la fois des surfaces planes, des surfaces courbes, et des coins, et donc permettra de tester les approximations dans des situations variées. Le choix d'une géométrie 2D est guidé par le fait que c'est là qu'il sera le plus difficile

d'avoir des estimations précises de la pseudo-fonction de Green.

## 3.2 Paramètres principaux

Commençons tout d'abord par étudier l'influence des divers paramètres. Le premier d'entre eux, et le plus important, est la taille du domaine confinant. En effet, le MFPT est proportionnel à la taille du domaine, que ce soit en deux ou trois dimensions.

Le second paramètre essentiel est la taille de la cible, du moins dans le cas continu : ces deux paramètres seuls permettent de donner un ordre de grandeur grossier du MFPT.

Le troisième paramètre fondamental est la distance entre la source et la cible. En trois dimensions ce paramètre sera important tant qu'il est du même ordre de grandeur que la taille de la cible ; son influence est inversement proportionnelle à la distance entre la source et la cible. En deux dimensions, en revanche, ce paramètre sera important quelque soit la distance entre la source et la cible, car le MFPT dépend de façon logarithmique de ladite distance.

Une fois ces trois paramètres pris en compte (il s'agit de l'approximation basique  $H = G_0$ ), on a déjà une approximation tout à fait correcte du MFPT (voir les équations (2.18) et (2.19)), du moins si la source et la cible sont loin des parois du domaine. Pour comprendre ce que signifie *loin* dans ce cas, un bon critère est que toute correction prenant en compte une paroi (voir plus bas) soit négligeable.

Dans le cas contraire, l'approximation donne cependant un ordre de grandeur correct, et il devient nécessaire de prendre en compte la position exacte des parois pour aller plus loin. La Fig. 3.1 montre l'efficacité de cette approximation basique pour le domaine de test.

## 3.3 Influence des parois

L'effet qualitatif des parois est d'augmenter le MFPT lorsque la cible est proche d'une paroi, et de le diminuer lorsque la source est proche d'une paroi (cf. annexe B.3). Le premier effet est nettement plus important que le second : en trois dimensions, avec une paroi plane, une approximation tenant compte de la paroi donne :

$$\langle \mathbf{T} \rangle = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{|\mathbf{r}_S - \mathbf{r}_T|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_T - \mathbf{s}(\mathbf{r}_T)|} - \frac{1}{|\mathbf{s}(\mathbf{r}_S) - \mathbf{r}_T|} \right), \quad (3.1)$$

où  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  correspond au symétrique de  $\mathbf{r}$  par rapport à la paroi.

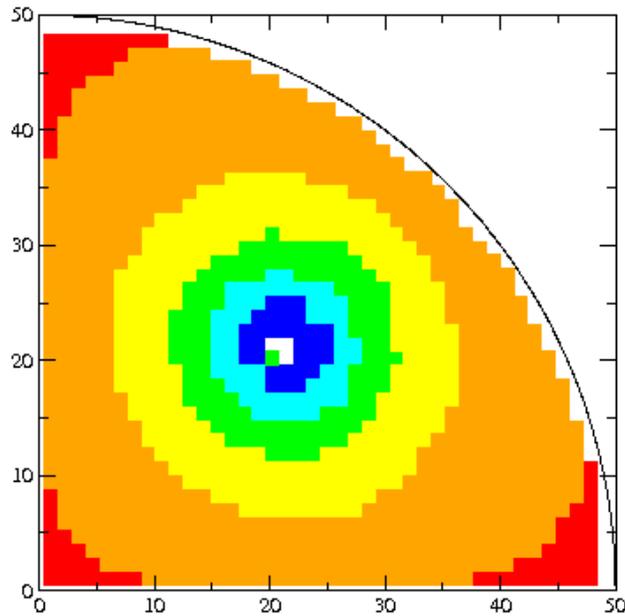


FIG. 3.1 – Le domaine est un quart de disque de rayon 50, le centre du disque étant en  $(0,0)$ . La source est en  $(21,21)$ , et le MFPT a été calculé numériquement pour différentes positions de la cible, ladite cible étant de rayon 1. Les simulations numériques sont comparées à l’approximation basique  $H = G_0$ , et la couleur correspond à l’importance de l’erreur, la légende étant : Bleu :  $< 2\%$  ; Cyan :  $2-5\%$  ; Vert :  $5-10\%$  ; Jaune :  $10-20\%$  ; Orange :  $20-50\%$  ; Rouge :  $> 50\%$ .

Pour une paroi courbe (cf. annexe B.3.2 pour plus de détails), le comportement quantitatif peut être différent, mais on conserve qualitativement le même comportement.

On peut constater que l’influence de la paroi est inversement proportionnelle à la distance entre la cible et la paroi. Si la source qui est près de la paroi, l’influence de la paroi est également proportionnelle à la distance entre la cible et la paroi, ce qui confirme que la position de la cible est nettement plus importante que la position de la source. On peut cependant noter que, si la cible ou la source se trouve dans un coin, ces effets sont amplifiés. C’est d’ailleurs pourquoi il sera délicat de trouver une approximation précise du MFPT quand la cible est dans un coin.

En deux dimensions l’influence de la position de la paroi devient plus importante, et la position de la source un paramètre à prendre en compte :

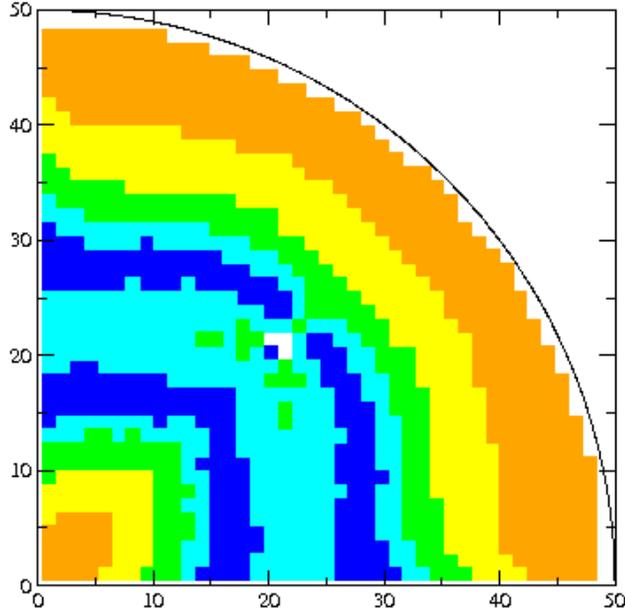


FIG. 3.2 – Même domaine, même code de couleur que pour la Fig. 3.1. Les simulations numériques sont comparées à l'approximation de paroi (3.2), associée à la paroi plane la plus proche.

Une approximation simple prenant en compte une paroi plane serait :

$$\langle \mathbf{T} \rangle = \frac{1}{2\pi} \left( \ln \frac{|\mathbf{r}_S - \mathbf{r}_T|}{a} + \ln \frac{|\mathbf{s}(\mathbf{r}_S) - \mathbf{r}_T|}{|\mathbf{s}(\mathbf{r}_T) - \mathbf{r}_T|} \right). \quad (3.2)$$

Si la cible est nettement plus près de la paroi que la source, l'effet peut être de doubler le MFPT ; d'un autre côté, si seule la source est proche d'une paroi, la correction associée sera bornée : une fois de plus, la position de la cible est plus importante que celle de la source. On peut noter ici aussi que les coins amplifient encore les effets des bords.

L'efficacité de cette première évaluation tenant compte des parois est décrite par les figures 3.2 et 3.3. Pour tenir compte d'une paroi courbe, on utilise simplement l'évaluation de la pseudo-fonction de Green pour un disque ou une sphère, qui est connue exactement.

En trois dimensions, ces effets sont généralement suffisants pour avoir une estimation quantitative du MFPT, étant donnée que l'influence des parois est restreinte à leur voisinage. En deux dimensions, en revanche, il est encore possible d'améliorer ces résultats, au prix cependant d'une technicité accrue, et de justifications moins rigoureuses. On ne présentera ici que les grandes

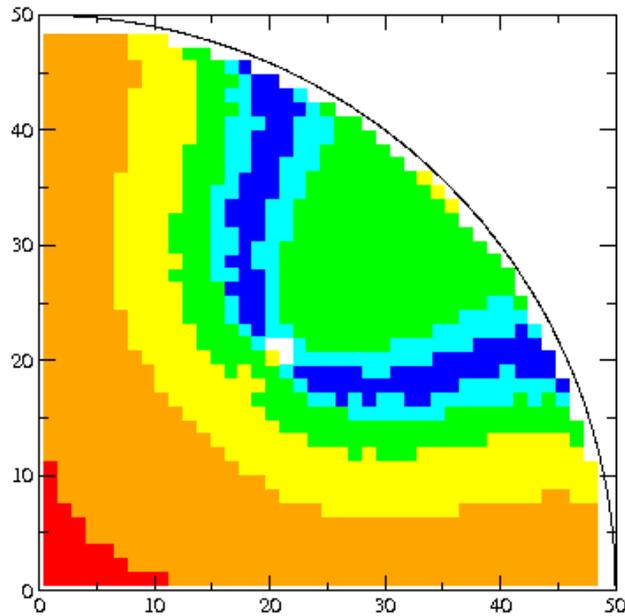


FIG. 3.3 – Même domaine, même code de couleur que pour la Fig. 3.1. Les simulations numériques sont comparées à l'approximation de paroi associée à la paroi courbe (voir l'annexe B.3.2 pour plus de détails).

lignes de cette approximation, dite approximation uniforme, qui est décrite plus précisément dans l'annexe B.4.

### 3.4 Principe de l'approximation uniforme

Le principe de base de l'approximation uniforme est de tenir compte du terme en  $-1/N$  ou  $-1/V$  dans la définition de  $H$  (Eqs. (1.4) and (2.10)), en ajoutant à l'approximation de base  $G_0$  (approximation uniforme centrale), ou à l'approximation de paroi (on parle alors d'approximation uniforme mixte), un terme quadratique bien choisi, toute la difficulté résidant dans le choix de ce terme quadratique.

On n'entrera pas ici dans les détails, qui sont assez techniques : ils se trouvent dans l'annexe B.4. On peut cependant noter qu'une telle correction serait peu utile en trois dimensions : son ordre de grandeur serait  $N^{-1/3}$  dans le cas discret, ou  $V^{-1/3}/a$  dans le cas continu. Cependant, si on tient à avoir une précision élevée dans les estimations de  $H$  il est tout à fait possible d'adapter au cas tridimensionnel les approximations 2D.

Quant au sens physique de cette approximation, elle entre dans la classe des approximations de champ moyen : les positions précises des parois (du

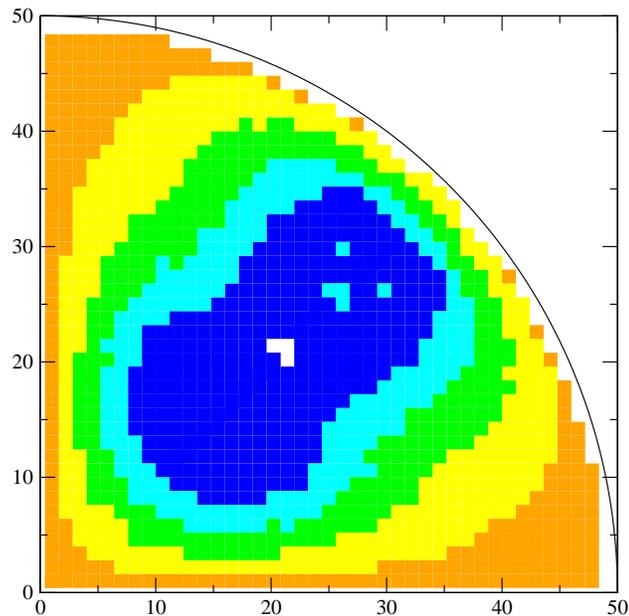


FIG. 3.4 – Même domaine, même code de couleur que pour la Fig. 3.1. Les simulations numériques sont comparées à l'approximation uniforme centrale (voir l'annexe B.4.1 pour plus de détails).

moins celles qui ne sont pas pris en compte explicitement dans le cas de l'approximation mixte) n'importent pas dans l'approximation, elles sont juste prise en compte de manière moyennée.

L'approximation uniforme a le défaut de ne pas être bien contrôlée. Cependant, elle fournit à l'usage une amélioration importante par rapport aux approximations de base. Dans une optique d'utilisation pratique de ces approximations, il est crucial de choisir l'approximation adaptée à la situation pour avoir des résultats précis. Les figures 3.4, 3.5 et 3.6 montrent à la fois l'amélioration amenée par les approximations uniformes par rapport aux approximations basiques correspondantes, et leur domaine de validité approximatif.

### 3.5 Efficacité des approximations

Les trois approximations uniformes réunies, permettent donc de calculer le MFPT avec une précision d'environ 10% (à l'exception cependant du cas où la cible est dans un coin). Notons cependant que la précision relative des approximations sur le MFPT tend à s'améliorer lorsque la taille de la cible diminue (ou lorsque la taille du domaine augmente, ce qui est équivalent) : en

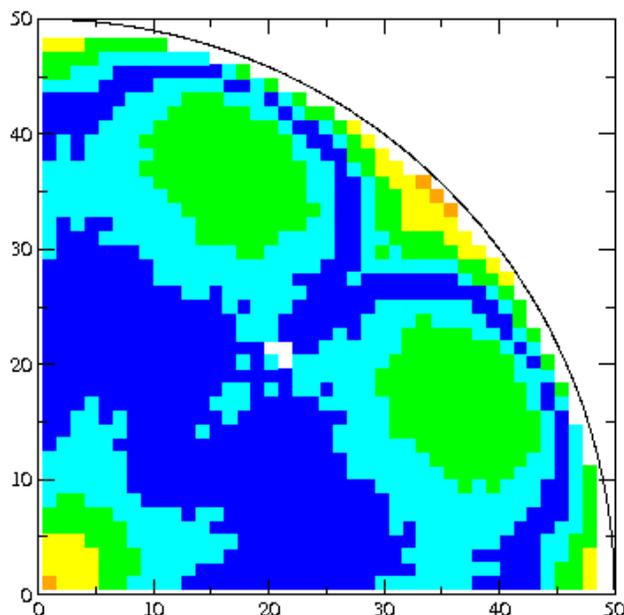


FIG. 3.5 – Même domaine, même code de couleur que pour la Fig. 3.1. Les simulations numériques sont comparées à l’approximation uniforme mixte associée à la paroi plane la plus proche (voir l’annexe B.4.2 pour plus de détails).

effet les approximations sur  $H$  sont identiques, donc donnent une correction identique, mais la valeur de  $\langle \mathbf{T} \rangle$  augmente avec  $G_0(a)$ , ce qui donne une correction relative plus faible.

Pour choisir la meilleure approximation, une règle simple est de choisir l’approximation uniforme centrale si la cible est plus proche du centre que de toute paroi, et d’utiliser une approximation uniforme mixte dans le cas contraire. Ceci est valable pour le cas 2D, pour le cas 3D on peut prendre l’approximation basique  $H = G_0$  si la cible est loin de toute paroi (la correction étant inversement proportionnelle à la distance)

## 3.6 Récapitulatif

Avant de passer à la suite de cette thèse, il peut être utile de faire le point sur les acquis obtenus jusqu’à maintenant. Aussi bien dans le cas de la marche aléatoire sur réseau, que du mouvement brownien, il a été possible de calculer différentes propriétés de premier passage (temps moyen de premier passage, distribution de ce temps en trois dimensions, probabilités de splitting, temps d’absorption), avec, en prime, la distribution des temps d’occupation pour le

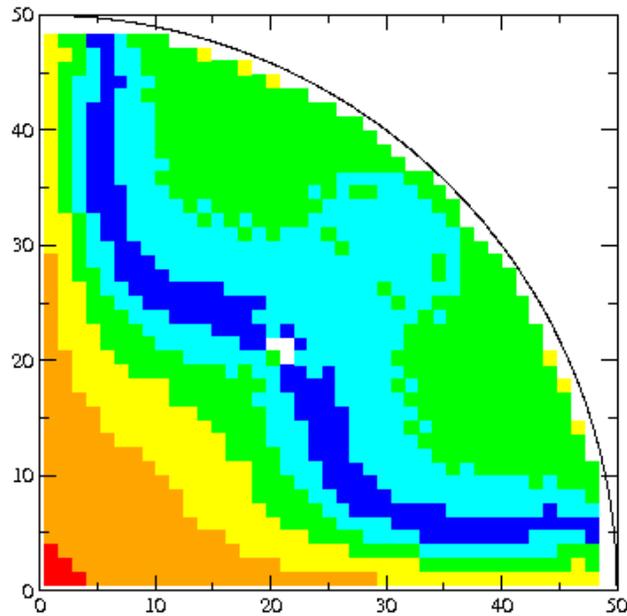


FIG. 3.6 – Même domaine, même code de couleur que pour la Fig. 3.1. Les simulations numériques sont comparées à l'approximation uniforme mixte associée à la paroi courbe (voir l'annexe B.4.2 pour plus de détails).

cas discret.

Les approximations qui viennent d'être présentées servent à calculer ses quantités en dehors des cas où la pseudo-fonction de Green est connue exactement (domaines rectangulaires pour les marches aléatoires ou circulaires pour le mouvement brownien).

L'utilisation des approximations les plus complexes n'est cependant utile que lorsqu'une certaine précision est nécessaire. Les résultats les plus fondamentaux de cette partie, qui seront d'ailleurs utilisés par la suite, restent les expressions des différentes quantités en fonction de la pseudo-fonction de Green, ainsi que leur ordre de grandeur.

**Deuxième partie**  
**Diffusion anormale**



# Introduction

Après cette étude du mouvement brownien et des marches aléatoires, il est temps de s'aventurer dans des territoires un peu moins balisés, tout au moins en ce qui concerne les propriétés de premier passage, ceux de la diffusion anormale.

La diffusion anormale a rapidement été définie dans l'introduction générale de cette thèse, rappelons néanmoins ici sa caractéristique principale, à savoir une loi d'échelle pour l'écart quadratique moyen différente de ce qu'elle est pour une diffusion normale :

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = 2dK_\alpha t^\alpha, \quad (3.3)$$

$\alpha$  étant le coefficient de diffusion anormale.

Le cas de la super-diffusion ( $\alpha > 1$ ) sera étudié au travers des vols de Lévy, mais on s'intéressera essentiellement à la sous-diffusion ( $\alpha < 1$ ), celle-ci pouvant être induite par des modèles variés, soit basés sur des temps d'attente divergents, à l'instar de la marche aléatoire en temps continu (CTRW) [36, 29], du modèle d'équation de diffusion fractionnaire (FDE) [36, 45], et du modèle de pièges aléatoires [13], soit sur une organisation spatiale du milieu diffusif, comme dans le cas des fractales [7].

On étudiera successivement ces différents modèles créateurs de sous-diffusion, et la comparaison des deux types de sous-diffusion permettra de faire émerger des différences notables, et potentiellement observables.



# Chapitre 4

## Marche aléatoire en temps continu

### 4.1 Description du modèle

La marche aléatoire en temps continu (CTRW), est un modèle de marche aléatoire sur réseau, où les temps d'attente entre deux pas sont aléatoires. Plus précisément, le modèle peut être défini de la façon suivante :

La probabilité de sauter d'un site  $j$  à un site  $i$  est, comme à l'accoutumée, notée  $w_{ij}$ , avec  $\sum_j w_{ij} = 1$ . On n'impose pas *a priori* la symétrie de  $w$ , ce qui

permet d'incorporer l'effet de forces extérieures. On note  $\psi(t)$  la distribution du temps d'attente entre deux sauts. Celle-ci ne dépend pas du site.

Avec ces définitions, la probabilité  $p(i, t)$  d'arriver au site  $i$  au temps  $t$  vérifie :

$$p(i, t) = \left( \sum_j w_{ij} \int_0^\infty \psi(t') p(j, t - t') dt' \right) + p_0(i) \delta(t), \quad (4.1)$$

où  $p_0(i)$  est la probabilité initiale d'être au point  $i$ .

Le modèle CTRW a un comportement diffusif normal si le temps d'attente moyen est fini, le cas particulier  $\psi(t) = \delta(t - 1)$  redonnant la marche aléatoire en temps discret.

L'étude de la marche aléatoire en temps discret réalisée dans la première partie sera d'ailleurs un point de départ essentiel pour l'étude des marches aléatoires en temps continu : en effet, on exprimera par la suite les propriétés du FPT pour le modèle CTRW en fonction des propriétés du FPT pour la marche aléatoire discrète. Cela pourra nous permettre d'obtenir, dans le cas sous-diffusif, le comportement de la densité de probabilité du FPT aux temps

longs en fonction du FPT moyen pour la marche aléatoire, un développement asymptotique complet du FPT du modèle CTRW en fonction des moments du FPT de la marche aléatoire en temps discret, et, pour le cas d'une sous-diffusion en 3D sans forces extérieures, une expression explicite pour la densité de probabilité du FPT.

Pour modéliser le cas sous-diffusif, on se restreindra aux distributions  $\psi$  des temps d'attente de la forme :

$$\psi(t) \sim \frac{\alpha\tau^\alpha}{\Gamma(1-\alpha)t^{1+\alpha}} \text{ avec } \alpha < 1 \quad (4.2)$$

aux grands  $t$ .

$\tau$  peut être vu comme un temps d'attente caractéristique.  $\psi$  est défini ainsi de façon à obtenir une forme simple pour la transformée de Laplace [36, 3] :

$$\hat{\psi}(u) = 1 - \tau^\alpha u^\alpha + o(u^\alpha). \quad (4.3)$$

Ce type de temps d'attente donne un processus sous-diffusif, dont le coefficient de diffusion anormale est  $\alpha$ .

De façon plus précise, dans le cas d'une sous-diffusion libre, à savoir un réseau infini de pas  $a$ , avec des sauts vers les plus proches voisins, le déplacement quadratique moyen aux temps longs vaut [3] :

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle \sim \frac{a^2}{\tau^\alpha \Gamma(1+\alpha)} t^\alpha. \quad (4.4)$$

Parmi les distribution de probabilité de la forme (4.2), les lois de Lévy stables  $f_\alpha(t, \tau^\alpha \cos(\pi\alpha/2), 1, 0)$  [26] méritent une attention particulière.

Le terme stable traduit le fait que si  $t_1, \dots, t_n$  sont  $n$  temps aléatoires, distribué selon une loi de Lévy stable, alors la distribution  $\psi_n$  de leur somme sera aussi une loi de Lévy stable :

$$\psi_n(t) = f_\alpha(t, n\tau^\alpha \cos(\pi\alpha/2), 1, 0). \quad (4.5)$$

Ces lois sont également caractérisées par leur transformée de Laplace :

$$\hat{\psi}(u) = \exp(-\tau^\alpha u^\alpha). \quad (4.6)$$

De plus, si la densité de probabilité  $\psi$  des temps d'attente décroît simplement comme (4.2), alors  $\psi_n$  tend vers la loi de Lévy stable (4.5) [13] quand  $n$  tend vers l'infini.

## 4.2 Développement asymptotique de la distribution

Une fois ces préliminaires posés, il est possible de calculer la relation entre le FPT dans le modèle CTRW et le FPT dans la marche aléatoire en temps discret correspondante (*i.e.* avec les mêmes  $w_{ij}$ ).

Si on note  $\pi(t)$  la densité de probabilité du FPT pour le modèle CTRW, et  $Q(n)$  la distribution de probabilité du FPT pour une marche aléatoire en temps discret,  $n$  étant le nombre de pas, on a :

$$\pi(t) = \sum_{n=1}^{\infty} Q(n)\psi_n(t). \quad (4.7)$$

Dans ce qui suit on considérera essentiellement le cas d'une loi de Lévy stable, mais en gardant en mémoire que, pour une distribution qui décroît comme (4.2),  $\psi_n(t)$  tend vers une telle loi quand  $n$  croît.

On peut donc s'attendre à ce que les résultats soient aussi valables pour des distributions de temps d'attente ayant un comportement de type Lévy aux temps longs, avec cependant une correction aux temps courts : en effet, les corrections seront essentiellement dues aux écarts entre  $\psi_n(t)$  et la loi de Lévy pour  $n$  faible. Sachant que la contribution de  $\psi_n(t)$  est maximale à un temps proportionnel à  $n^{1/\alpha}$ , on peut en conclure que les écarts dus à une distribution de probabilité différente d'une loi de Lévy stable ne seront visibles que pour des temps courts.

On peut maintenant considérer que  $\psi(t)$  est une loi de Lévy stable, et utiliser la formule suivante [26] :

$$f_{\alpha}(t, \tau^{\alpha} \cos(\pi\alpha/2), 1, 0) = \frac{1}{\pi\tau} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k!} \sin(\pi\alpha k) \Gamma(\alpha k + 1) \left(\frac{\tau}{t}\right)^{\alpha k + 1}. \quad (4.8)$$

Si les moments du FPT sont finis pour la marche aléatoire en temps discret correspondante, ce qui est le cas dans un domaine borné, ou dans un puits de potentiel suffisamment profond, alors la densité de probabilité du FPT pour le modèle CTRW peut être exprimée en fonctions de ces moments, notés  $\langle n^k \rangle$  :

$$\pi(t) = \frac{1}{\pi\tau} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k!} \sin(\pi\alpha k) \Gamma(\alpha k + 1) \left(\frac{\tau}{t}\right)^{\alpha k + 1} \langle n^k \rangle. \quad (4.9)$$

Cette dernière expression doit être vue comme un développement asymptotique de  $\pi(t)$ , étant donné que la série diverge dans la plupart des cas :

on peut rappeler (cf. Eq. (1.16)) que  $\langle n^k \rangle$  a comme ordre de grandeur  $n!N^k$  pour un domaine borné.

Cependant, il existe plusieurs méthodes permettant de traiter ce type de séries divergentes. La première d'entre elle est la méthode des sommes de Borel [8] : elles peuvent être utilisées pour se débarrasser de la divergence, au prix de la création d'un niveau d'intégration supplémentaire.

Plus précisément, si on a une série divergente  $S = \sum_{k=0}^{\infty} A_k$ , la resommation de Borel consiste à remplacer la série divergente par

$$S = \int_0^{\infty} dt e^{-t} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} A_k t^k. \quad (4.10)$$

Bien évidemment, si la série est convergente, cette resommation donne le même résultat. Cette procédure de resommation sera utilisée dans l'équation (4.14)

Une méthode d'évaluation de la somme, praticable si les moments  $\langle n^k \rangle$  sont connus théoriquement, est d'utiliser les approximants de Padé [8]. Le principe est le suivant : si on a un développement de Taylor, ou un développement asymptotique, de la forme  $\sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k$ , un développement de Padé est une expression de la forme

$$P_M^N(z) = \frac{\sum_{n=0}^N A_n z^n}{\sum_{m=0}^M B_m z^m}, \quad (4.11)$$

les  $A_n$  et  $B_m$  étant choisis de manière à ce qu'un développement de Taylor de  $P_M^N(z)$  coïncide sur ces  $M + N$  premiers termes avec la série de départ.

La meilleure précision est généralement obtenue avec  $M$  et  $N$  du même ordre. Notons, en vue d'une utilisation pratique, que Maple dispose d'une fonction permettant d'évaluer ces approximants de Padé.

Pour l'application qui nous intéresse, il suffit de prendre  $z = 1/t^\alpha$ , ce qui permet d'obtenir des approximations d'une bonne précision de la série, sauf aux temps très courts.

Une troisième possibilité pour évaluer cette série est d'ignorer la queue de la distribution du FPT pour la marche aléatoire en temps discret, et

de garder uniquement les  $n_{max}$  premiers termes de la somme définissant le moment  $\langle n^k \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} Q(n)n^k$ . Ces “moments tronqués” sont bornés par  $n_{max}^k$ , et la série correspondante (4.9) converge donc.

Cette approche est particulièrement utile lorsque la distribution du FPT de la marche aléatoire en temps discret a été calculé numériquement, ou a été obtenue expérimentalement : il y a alors un temps maximal d’observation naturel. A l’inverse des approximants de Padé, cette méthode donne de très bons résultats aux temps courts.

Passons maintenant à l’analyse de ce développement asymptotique. Une première conséquence de l’équation (4.9) est que le comportement de  $\pi$  aux temps longs est étroitement lié au FPT de la marche aléatoire en temps discret correspondante :

$$\pi(t) \sim \frac{\alpha \tau^\alpha}{\Gamma(1-\alpha)t^{1+\alpha}} \langle n \rangle. \quad (4.12)$$

Ce comportement aux temps longs est également valide si la distribution de probabilité du temps d’attente n’est pas une loi de Lévy stable mais simplement décroît comme une loi de Lévy, selon (4.2). La décroissance algébrique observée est loin d’être inattendue, étant donné qu’elle reflète le comportement du temps d’attente [37].

On peut cependant noter que cette décroissance en  $t^{-(1+\alpha)}$  n’apparaît que dans le cas où  $\langle n \rangle$  est fini. Par exemple, le cas d’une sous-diffusion 1D dans un segment semi-infini conduit à une décroissance plus lente, comme on peut s’y attendre sur la base de l’équation (4.12) avec  $\langle n \rangle$  infini (la décroissance exacte est en réalité en  $t^{-(1+\alpha/2)}$  [37, 50]).

Ceci dit, l’équation (4.12) ne se contente pas de donner la décroissance algébrique, elle donne aussi le préfacteur exact, et l’équation (4.9) fournit le développement asymptotique complet de  $\pi(t)$ .

### 4.3 Calcul de la distribution en trois dimensions

Dans le cas d’une diffusion (sans force extérieure) dans un domaine confinant 3D, les résultats de la partie I nous permettent d’aller encore plus loin. On peut réécrire l’équation (1.16) de la façon suivante :

$$\langle n^k \rangle \simeq k! N^k u(\mathbf{r}_T, \mathbf{r}_S) v(\mathbf{r}_T)^{k-1}, \quad (4.13)$$

où  $u$  et  $v$  valent respectivement  $H_{TT} - H_{TS}$  et  $H_{TT} - \bar{H}$ .

Si on substitue (4.13) dans l'expansion asymptotique (4.9), et qu'on réalise une sommation de Borel, on obtient :

$$\pi(t) = \frac{1}{\pi\tau} \int_0^\infty dx e^{-x} \sum_{k=1}^\infty \frac{(-1)^{k+1}}{(k!)^2} \sin(\pi\alpha k) \Gamma(\alpha k + 1) \left(\frac{\tau}{t}\right)^{\alpha k+1} \langle n^k \rangle x^k, \quad (4.14)$$

ce qui conduit à :

$$\pi(t) \simeq \frac{u(\mathbf{r}_T, \mathbf{r}_S)}{v(\mathbf{r}_T)} \int_0^\infty dx e^{-x} f_\alpha(t, Nv(\mathbf{r}_T)x\tau^\alpha \cos(\pi\alpha/2), 1, 0) \quad (4.15)$$

qui est en effet fini.

Si on cherche la transformée de Laplace de cette expression, on obtient :

$$\hat{\pi}(s) \simeq \frac{u(\mathbf{r}_T, \mathbf{r}_S)}{v(\mathbf{r}_T)} \frac{1}{1 + Nv(\mathbf{r}_T)(\tau s)^\alpha}. \quad (4.16)$$

On obtient alors la densité de probabilité suivante pour le FPT en fonction de la variable réduite  $\theta \equiv t/((Nv(\mathbf{r}_T))^{1/\alpha}\tau)$  :

$$\pi(\theta) \simeq \frac{u(\mathbf{r}_T, \mathbf{r}_S)}{v(\mathbf{r}_T)} \frac{\sin(\alpha\pi)}{\pi} \int_0^\infty \frac{x^\alpha}{1 + 2\cos(\alpha\pi)x^\alpha + x^{2\alpha}} e^{-x\theta} dx. \quad (4.17)$$

Dans le cas spécifique  $\alpha = 1/2$ , il est possible d'écrire ce résultat en fonction de la fonction erfc :

$$\pi(\theta) \simeq \frac{u(\mathbf{r}_T, \mathbf{r}_S)}{v(\mathbf{r}_T)} \left( \frac{1}{\sqrt{\pi\theta}} - \exp(\theta)\text{erfc}(\theta) \right). \quad (4.18)$$

Ici encore, un terme  $(1 - u(\mathbf{r}_T, \mathbf{r}_S)/v(\mathbf{r}_T))\delta(\theta)$  doit être ajouté pour normaliser la densité de probabilité (4.17), qui est en fait la traduction du terme  $\delta$  dans le cas d'une marche aléatoire en temps discret.

Pour étudier la validité de l'estimation (4.17) de la densité de probabilité du FPT, des simulations numériques ont été réalisées (cf. annexe F pour les détails).

On utilise pour  $u$  et  $v$  l'approximation basique  $H = G_0$ , ce qui conduit à  $\bar{H} = (18/5)(3/(4\pi))^{2/3}N^{-1/3}$ . On vérifie que, pour un réseau cubique simple, il y a un bon accord avec la théorie (cf. Fig. 4.1).

Pour tester la robustesse de l'équation (4.17) vis-à-vis de la distribution du temps d'attente, on n'utilise pas une loi de Lévy stable mais une distribution de probabilité de la forme  $\psi(t) = t^{-(1+\alpha)}$ , avec une coupure en  $\alpha^{-1/\alpha}$  de façon à assurer la normalisation de  $\psi$ .

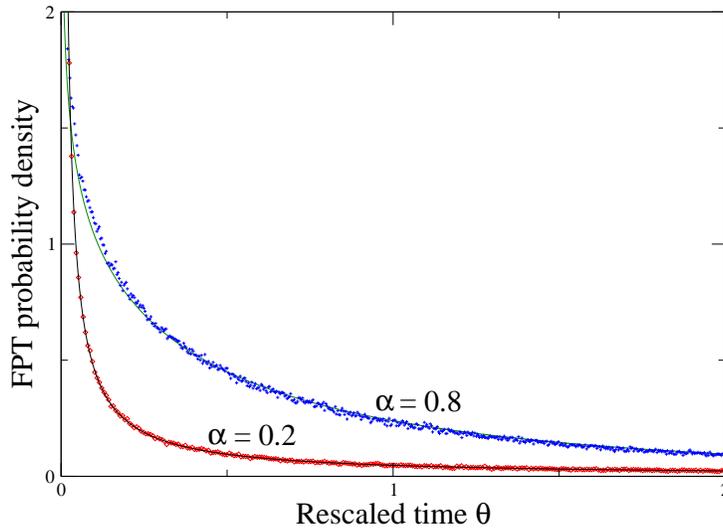


FIG. 4.1 – Simulations (points) comparés à l’approximation analytique (4.17) (lignes continues) de la densité de probabilité du FPT pour le modèle CTRW. Le domaine confinant est un cube de côté 21, la cible a pour coordonnées  $(0,0,0)$  et est au milieu de ce cube ; la source a pour coordonnées  $(1,2,2)$ . On considère les cas  $\alpha = 0.2$  et  $\alpha = 0.8$ . La distribution du temps d’attente est  $\psi(t) = t^{-1-\alpha}$  pour  $t > \alpha^{-1/\alpha}$ , et  $\psi(t) = 0$  sinon.

Le comportement de la densité de probabilité du FPT dévie uniquement aux temps courts de la prévision théorique (en particulier sur la courbe  $\alpha = 0.8$ , plus sensible au comportement aux temps courts de  $\psi$ ), ce qui démontre la généralité de l’équation (4.17). Ce résultat est important, et mérite quelques commentaires.

L’influence des positions de la source et de la cible est différente : en effet, on peut noter que la position de la source apparaît uniquement à travers  $u(\mathbf{r}_T, \mathbf{r}_S)$ , alors que la position de la cible intervient également dans la définition de la variable réduite  $\theta$  : une fois de plus, la position de la cible est bien plus importante que celle de la source.

L’expression de  $\theta$  montre au passage que le FPT typique pour ce modèle varie en  $N^{1/\alpha}$ , ce qui contraste avec la loi en  $N$  observée pour la diffusion normale.

De plus, la distribution exponentielle du FPT dans le cas de la diffusion normale doit être remplacée par la distribution non triviale (4.17). L’estimation (4.17) donne aussi un ordre de grandeur de la validité temporelle de la décroissance algébrique asymptotique (4.12) en 3D : l’équation (4.12) donne une bonne approximation à condition d’avoir  $\theta \gg 1$ .

On peut également souligner que l’équation (4.17) ne se contente pas

d'estimer la densité de probabilité du FPT, mais donne également la densité limite *exacte* pour la variable réduite  $\theta$  quand les parois vont à l'infini. De façon plus précise,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \pi(\theta) = \frac{u^\infty \sin(\alpha\pi)}{v^\infty \pi} \int_0^\infty \frac{x^\alpha e^{-x\theta}}{1 + 2 \cos(\alpha\pi)x^\alpha + x^{2\alpha}} dx + \frac{v^\infty - u^\infty}{v^\infty} \delta(\theta) \quad (4.19)$$

où  $u^\infty = G_0(0) - G_0(\mathbf{r}_T - \mathbf{r}_S)$  et  $v^\infty = G_0(0)$ .

On peut également remarquer que, si le point source est uniformément distribué dans le domaine confinant, la contribution due à la fonction delta s'annule, tout comme dans le cas de la diffusion normale.

Pour finir, on peut rapidement évoquer le cas à plusieurs cibles. Il est parfaitement possible d'appliquer au temps d'absorption (conditionnel ou non), le développement asymptotique (4.9).

Les probabilités de splitting, quant à elles, ne sont pas modifiées, dans la mesure où les trajectoires sont les mêmes pour le modèle CTRW et pour les marches aléatoires en temps discret.

## Chapitre 5

# Équation aux dérivées fractionnaires

### 5.1 Description du modèle

On peut à présent s'intéresser à l'équivalent du modèle CTRW en espace continu, à savoir le modèle FDE (pour *fractional derivative equation*, en français équation aux dérivées fractionnaires). L'équation aux dérivées fractionnaires qui gouverne l'évolution de la densité de probabilité  $p(\mathbf{r}, t)$  pour ce modèle s'écrit [3] :

$$\frac{\partial p(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = {}_0D_t^{1-\alpha} K_\alpha \left( \Delta p(\mathbf{r}, t) - \nabla \cdot \frac{\mathbf{F}p(\mathbf{r}, t)}{k_b T} \right), \quad (5.1)$$

où  $\mathbf{F}$  est une force extérieure, et l'opérateur de Riemann-Liouville  ${}_0D_t^p$  est défini pour  $n \geq p > n - 1$  par

$${}_0D_t^p f(t) = \frac{1}{\Gamma(n-p)} \frac{d^n}{dt^n} \int_0^t dt' \frac{f(t')}{(t-t')^{1-n+p}}. \quad (5.2)$$

Cet opérateur peut être considéré comme une généralisation de la notion de dérivée : en effet, pour  $p$  entier, l'opérateur  ${}_0D_t^p$  est très exactement la dérivée  $p$ -ième  $\partial^p / \partial t^p$ . Cependant, pour  $p$  non-entier, l'opérateur devient non-local, c'est à dire que, contrairement à l'opérateur de dérivation, qui ne dépend que du comportement de la fonction dans son voisinage immédiat, l'opérateur de Riemann-Liouville dépend de tout le passé de la fonction sur laquelle il s'applique. Le modèle FDE possède donc une mémoire, et on peut même montrer qu'il s'agit de la limite continue du modèle CTRW, avec les conditions suivantes [3] :

$$\lim_{a, \tau \rightarrow 0} \frac{a^2}{2d\tau^\alpha} = K_\alpha, \quad (5.3)$$

$d$  étant la dimension spatiale.

## 5.2 Résultats

Cette remarque permet de déterminer des relations entre le modèle FDE et son équivalent brownien. On note  $\mathbf{T}_0$  le FPT pour le problème brownien, avec un coefficient de diffusion  $D$ .

Le mouvement Brownien est la limite continue de la marche aléatoire en temps discret, tout comme le modèle FDE est la limite continue du modèle CTRW. Si on se place dans la limite continue, on peut relier la valeur du temps d'attente typique  $\tau$  pour le modèle CTRW équivalent au modèle FDE de constante de diffusion généralisée  $K_\alpha$  au pas de temps  $\tau_0 = \mathbf{T}_0/N$  de la marche aléatoire en temps discret équivalente au mouvement brownien de constante de diffusion  $D$  :

$$\tau^\alpha = \frac{a^2}{2dK_\alpha} = \frac{D\tau_0}{K_\alpha}, \quad (5.4)$$

On peut obtenir ainsi le développement asymptotique suivant pour la densité de probabilité  $\pi$  du FPT pour le modèle FDE :

$$\pi(t) = \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k!} \sin(\pi\alpha k) \Gamma(\alpha k + 1) \left( \frac{D}{K_\alpha} \right)^k \frac{\langle \mathbf{T}_0^k \rangle}{t^{\alpha k + 1}} \quad (5.5)$$

La décroissance aux temps longs de  $\pi(t)$  est de nouveau dominée par le terme  $k = 1$  :

$$\pi(t) \sim \frac{\alpha D \langle \mathbf{T}_0 \rangle}{\Gamma(1 - \alpha) K_\alpha t^{1 + \alpha}} \quad (5.6)$$

Dans le cas 1D, on retrouve là le résultat obtenu par Lua et Grosberg [33] grâce à une décomposition spectrale.

En fait, l'équation (5.6) est valide en toute dimension dès lors que  $\langle \mathbf{T}_0 \rangle$  est fini, et l'équation (5.5) donne le développement asymptotique complet de  $\pi(t)$ .

Ce résultat peut par exemple permettre de déterminer le comportement aux temps longs de la distribution de probabilité du temps de sortie d'un domaine pour un processus sous-diffusif, sachant que le FPT moyen pour une diffusion normale peut être évalué [23, 46].

Il est possible d'utiliser le même type de méthode que dans le cas de la CTRW pour resommer la série. Une resommation de Borel dans le cas d'un domaine 3D, sans force extérieure appliquée, pourra, on va le voir, donner

un résultat explicite. On peut également, ici aussi, utiliser des approximations de Padé si  $\langle \mathbf{T}_0 \rangle$  peut être exactement déterminé.

C'est par exemple le cas en deux dimensions, en présence d'une force radiale  $\mathbf{F} = k_B T v_0 / (Dr) \mathbf{u}_r$ , qui conduit à [40]

$$\langle T_0^k \rangle = (-1)^k \left[ \frac{\partial^k}{\partial s^k} \left( \left( \frac{x_S}{x_T} \right)^\nu \frac{\mathcal{D}_{\nu,-}(x_S, x_R)}{\mathcal{D}_{\nu,-}(x_T, x_R)} \right) \right]_{s=0}, \quad (5.7)$$

où  $\nu = 1 - d/2$ ,  $x_S = r_S \sqrt{s/D}$ ,  $x_T = a \sqrt{s/D}$ ,  $x_R = R \sqrt{s/D}$ , et  $\mathcal{D}_{\nu,\pm}(a, b) = I_\nu(a)K_{\nu\pm 1}(b) + K_\nu(a)I_{\nu\pm 1}(b)$ ,  $I_\nu$ ,  $K_\nu$  étant les fonctions de Bessel modifiées d'ordre  $\nu$ .

Cet exemple montre que le champ d'application de la relation (5.5) ne se limite pas au cas 3D sans force. Ce dernier cas reste néanmoins une application intéressante, puisque l'on dispose également de tous les moments, si la cible est une sphère de rayon  $a$  centrée en  $\mathbf{r}_T$ .

On peut rappeler ici les estimations des moments d'ordre supérieur (cf. Eq. (2.20))

$$\langle \mathbf{T}_0^k \rangle \simeq k! \left( \frac{V}{D} \right)^k u(\mathbf{r}_T, \mathbf{r}_S) v(\mathbf{r}_T)^{k-1}, \quad (5.8)$$

où  $u(\mathbf{r}_T, \mathbf{r}_S) = G_0(a) + H_{TT}^* - H_{TS}$ ,  $v(\mathbf{r}_T) \simeq G_0(a) + H_{TT}^* - \bar{H}$ .

En utilisant, de la même manière que dans le cas discret, une resommation de Borel, on trouve que la variable réduite  $\theta = t/[Vv(\mathbf{r}_T)/K_\alpha]^{1/\alpha}$  est distribuée selon (4.17). Les commentaires physiques associés sont tout aussi valables dans le cas continu que dans le cas discret.

Dans le cas où la cible (de rayon  $a$ , centrée en  $\mathbf{r}_T$ ) et le domaine confinant (de rayon  $b$ ) sont des sphères non concentriques, on peut utiliser les valeurs de  $H$  données dans l'annexe B.

En comparant l'expression (4.17) avec des simulations numériques, pour cette géométrie, on trouve un excellent accord (voir Fig.5.1).

Les courbes ressemblent beaucoup à celles de la Fig. 4.1, ce qui est assez peu surprenant dans la mesure où les expressions théoriques en fonction de la variable réduite sont les mêmes à un facteur multiplicatif près dans les deux cas. De fait, la loi d'échelle du FPT est entièrement contenue dans la variable réduite  $\theta$ .

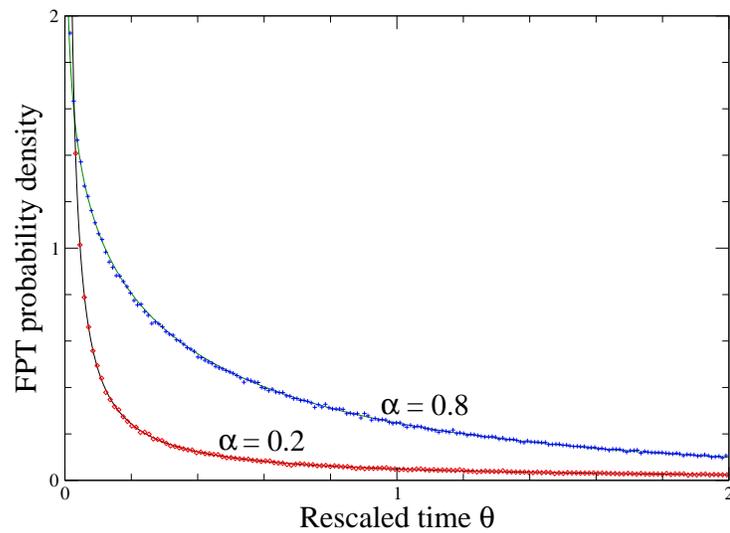


FIG. 5.1 – Simulations (points) comparées à l'expression analytique (4.17) (lignes continues) pour la densité de probabilité du FPT dans le modèle FDE. Le domaine confinant est une sphère de rayon 25, centrée sur l'origine ; la sphère cible, de rayon 1 est en  $(10,0,0)$ , et la source est en  $(0,0,1)$ . Les cas  $\alpha = 0.2$  et  $\alpha = 0.8$  sont considérés.

# Chapitre 6

## Modèle de pièges aléatoires

### 6.1 Présentation du modèle

Le modèle de pièges aléatoires [13] est un des modèles les plus classiques mettant en scène de la diffusion dans un milieu avec désordre gelé.

Le comportement de ce modèle est bien connu en une dimension mais, en deux ou trois dimensions, on connaît peu de choses en dehors de la loi d'échelle du déplacement quadratique moyen en fonction du temps. En particulier, rien n'est connu jusqu'à présent en matière de temps de premier passage.

Le modèle de pièges aléatoires est en fait la version avec désordre gelé du modèle CTRW. C'est un modèle sur réseau, où, à chaque site du réseau, est associé un temps d'attente tiré d'une distribution de probabilité  $\psi$ .

Tout comme le modèle CTRW, le comportement du modèle de pièges aléatoires sera largement différent selon que le temps d'attente moyen est fini (on retrouve alors un comportement diffusif normal), ou infini (on a alors un comportement sous-diffusif, qui n'est cependant pas toujours le même que pour le modèle CTRW).

En effet, si on prend des temps d'attente distribués selon une distribution  $\psi$  de la forme (4.2), c'est à dire avec une décroissance en  $t^{-(1+\alpha)}$ , le déplacement quadratique moyen est proportionnel à  $t^\alpha$  en dimension  $d > 2$ , et à  $t^\alpha (\ln t)^{1-\alpha}$  en dimension  $d = 2$  [13].

On peut à présent étudier de façon un peu plus fine ce modèle. En effet, il est assez clair que, si le temps d'attente moyen est infini, le FPT moyen, moyenné sur le désordre, sera infini. Cependant, *pour chaque réalisation du désordre*, le FPT moyen sera fini. On a donc une quantité intéressante à étudier, qui est le MFPT typique, voire même la *densité de probabilité* de ce MFPT par rapport au désordre.

Il y a deux manières d'aborder le problème. La première est de prendre une réalisation donnée du désordre, et de regarder comment le MFPT dépend de la position de la source et de la cible. Cette approche correspond physiquement à un cas où l'on dispose d'un échantillon donné, et qu'on veut prévoir ce qui se passera si on change la position de la source et de la cible.

La seconde manière de traiter le problème est d'étudier, pour une source et une cible données, la distribution du MFPT pour ces points de départ et d'arrivée. Physiquement, cela correspond à un cas où l'on n'a pas d'information *a priori* sur l'échantillon. Cela s'applique aussi au cas physique où le désordre varie lentement avec le temps (par rapport au MFPT typique).

## 6.2 Temps moyen de premier passage pour une réalisation du désordre

Par souci de simplicité, on prendra pour ce problème des probabilités de transition symétriques :  $w_{ij} = w_{ji}$ .

Pour résoudre le problème, on peut adapter les résultats obtenus pour la marche aléatoire en temps discret. En effet, pour une réalisation donnée du désordre, une estimation grossière du MFPT (qui correspond à un moyennage sur toutes les configurations du désordre ayant le même temps d'attente moyen) est :

$$\langle \mathbf{T} \rangle = N \langle \tau \rangle (H_{TT} - H_{ST}), \quad (6.1)$$

$\langle \tau \rangle$  étant le temps d'attente moyen pour cette réalisation particulière du désordre.

Si  $\psi$  est une loi de Lévy stable d'indice  $\alpha$ , la valeur typique de  $\langle \tau \rangle$  est  $\tau_0 N^{1/\alpha-1}$ , sa distribution étant également une loi de Lévy stable.

Si  $\psi$  a juste une décroissance de type Lévy, vérifiant l'équation (4.2), la distribution de  $\langle \tau \rangle$  tend également vers une loi de Lévy stable au fur et à mesure que  $N$  croit.

En revanche, si les deux premiers moments de  $\psi$  sont finis,  $\langle \tau \rangle$  est distribué de façon gaussienne.

La figure 6.1 montre quelques réalisations différentes du désordre,  $\psi$  étant une loi de Lévy stable, et chaque simulation étant comparée à l'équation (6.1),  $H$  étant approximée par  $G_0$ .

On peut voir qu'on obtient effectivement la loi d'échelle correcte avec la distance source-cible, mais cependant avec des variations importantes entre deux points à la même distance de la cible, particulièrement pour les valeurs les plus grandes de  $\langle \tau \rangle$ .

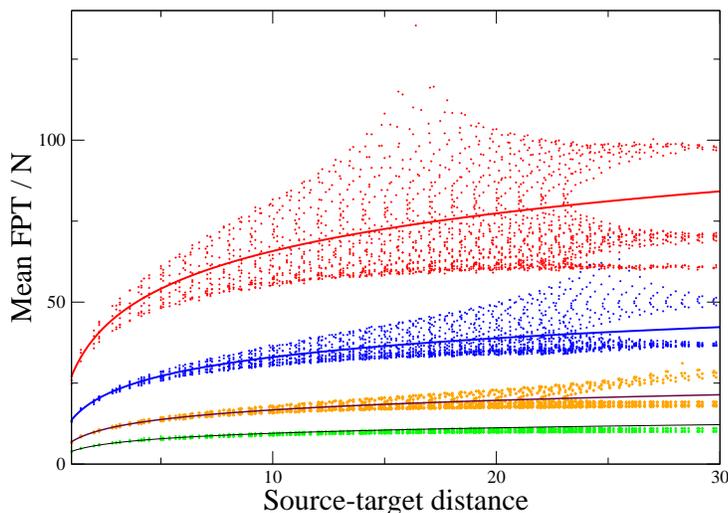


FIG. 6.1 – Simulation (points) confrontées à l’estimation (6.1),  $H$  étant approximé par  $G_0$ . Le domaine est un carré (2D)  $50 \times 50$ , le site cible est centré, et les différents points de simulation correspondent à différents sites sources. Les quatre courbes et les quatre ensembles de points associés correspondent à quatre réalisations différentes du désordre. La distribution du temps d’attente est une loi de Lévy stable,  $\alpha$  étant fixé à 0.8.

On peut expliquer cela par le fait que  $\langle \tau \rangle$  dépend fortement de la valeur du plus grand temps d’attente sur le réseau. En conséquence, le MFPT dépendra non seulement de la distance entre la source et la cible, mais également de la distance entre ces sites et le piège le plus profond (celui avec le temps d’attente le plus long). En effet, la position du piège le plus profond peut être observée assez clairement sur les deux courbes les plus hautes de la figure 6.1, vu qu’elle correspond à un MFPT maximal.

Ces considérations donneraient un temps moyen de premier passage typique  $T_{typ} = \tau_0 N^{1/\alpha} (H_{TT} - H_{TS})$  pour le cas sous-diffusif.

On verra par la suite que ce résultat n’est pas parfaitement exact. Cependant, l’approche présentée ci-dessus reste très utile, étant donné qu’elle donne le MFPT pour une réalisation donnée du désordre, en fonction de la position de la source et de la cible. Si, par des mesures préalables, on peut avoir des informations sur la réalisation du désordre, cette approche sera donc parfaitement pertinente.

### 6.3 Distribution du temps moyen de premier passage

En revanche, dans les cas où l'on n'a pas d'information *a priori* sur la réalisation du désordre, il est possible d'aller plus loin que cette loi d'échelle globale, et de calculer la distribution *exacte* des MFPT, pour une position donnée de la cible et de la source, en fonction des pseudo-fonctions de Green. On utilisera pour cela les résultats sur le temps d'occupation moyen  $\bar{n}_i$  (voir Eq. (1.29)).

Pour une réalisation donnée du désordre, on a

$$\langle \mathbf{T} \rangle = \sum_i \bar{n}_i \tau_i, \quad (6.2)$$

où  $\tau_i$  est le temps d'attente associé au site  $i$ .

On note  $\pi(t)$  la distribution du MFPT, et  $\hat{\pi}(u)$  sa transformée de Laplace.

Si  $\psi$  suit une loi de Lévy stable, on a :

$$\hat{\pi}(u) = \prod_i \hat{\psi}(n_i u) \quad (6.3)$$

$$= \exp(-\tau_0^\alpha u^\alpha \sum_i \bar{n}_i^\alpha) \quad (6.4)$$

$$= \exp(-T_{typ}^\alpha u^\alpha). \quad (6.5)$$

La densité de probabilité du MFPT est alors également une loi de Lévy stable, avec un temps typique

$$T_{typ} = \left( \sum_i n_i^\alpha \right)^{1/\alpha} \tau_0. \quad (6.6)$$

Pour un  $N$  suffisamment élevé, ce résultat peut être appliqué à n'importe quelle distribution des temps d'attente satisfaisant (4.2). A l'inverse, une distribution des temps d'attente possédant une moyenne et un premier moment fini donnerait une distribution gaussienne du MFPT, sa variance étant proportionnelle à  $\sum_i \bar{n}_i^2$ .

En comparant ce résultat avec des simulations, le temps d'attente pour lesdites simulations étant une loi de Lévy (cf. Fig. 6.2), on trouve un accord parfait. Dans la figure en question le domaine pris est petit, de façon à avoir une différence notable entre le véritable  $T_{typ}$  et la première estimation du MFPT typique.

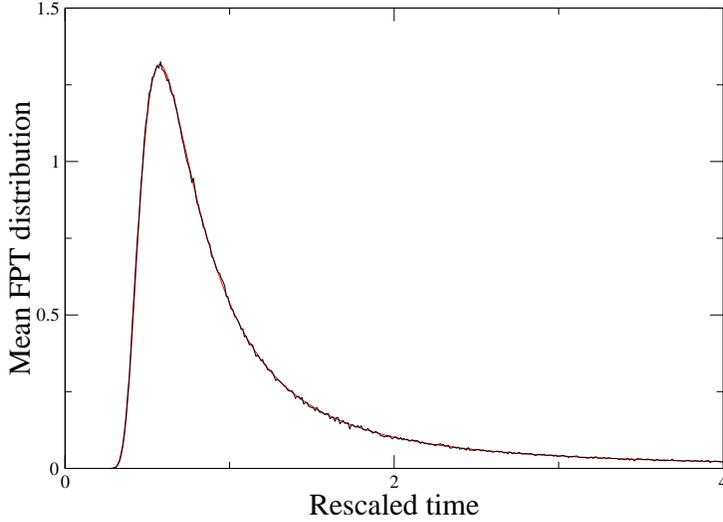


FIG. 6.2 – Densité de probabilité pour le MFPT dans un carré  $5 \times 5$ , la source étant en  $(1,2)$  et la cible étant en  $(3,4)$ . La densité de probabilité calculée via les simulations (courbe noire), est comparée à la loi de Lévy stable (courbe rouge), l'unité de temps étant le  $T_{typ}$  calculé dans l'équation (6.6). On utilise les valeurs exactes de  $H$ .  $\psi$  est une loi de Lévy stable d'indice  $\alpha = 0.8$ .

Cependant, cette première estimation fournit une borne supérieure rigoureuse à  $T_{typ}$ , à savoir  $N^{1/\alpha} \tau_0 (H_{TT} - H_{TS})$ . En effet, la moyenne de  $\bar{n}_i$  sur tous les sites  $i$  est exactement  $H_{TT} - H_{TS}$ , étant donné que  $\sum_i H_{ij}$  est indépendant de  $j$ . De plus, la fonction  $x \rightarrow x^\alpha$  étant concave, on a :

$$T_{typ} = \tau_0 N^{1/\alpha} \langle \bar{n}_i^\alpha \rangle^{1/\alpha} \leq \tau_0 N^{1/\alpha} \langle \bar{n}_i \rangle, \quad (6.7)$$

où  $\langle \rangle$  correspond à la moyenne sur tous les sites  $i$ .

Une estimation grossière de la différence relative entre  $T_{typ}$  et cette borne supérieure suggère qu'elle tends vers 0 quand la taille du domaine augmente. On trouvera ces estimations dans l'annexe H.

Pour résumer, en deux dimensions,  $T_{typ}$  tend lentement vers la borne supérieure, la différence relative maximale variant comme  $1/\ln N$ ; en trois dimensions la convergence est bien plus rapide, la différence relative maximale variant en  $N^{-2/3}$ .

On peut également noter que la convergence est bien plus rapide lorsque la source et la cible sont proches : pour une distance source-cible fixée, la différence évolue en  $\ln N/N$  en 2D, et en  $1/N$  en 3D. On peut donc estimer que l'approximation

$$T_{typ} \simeq N^{1/\alpha} (H_{TT} - H_{TS}) \quad (6.8)$$

est une bonne approximation, sauf pour des petits domaines (2D en particulier).

## 6.4 Comparaison avec les modèles précédents

Pour conclure sur cette catégorie de modèles, on observe une loi d'échelle du temps de premier passage en  $N^{-1/\alpha}$ , avec une dépendance en fonction de la distance qui varie selon qu'on a un désordre recuit (CTRW, FDE), ou un désordre gelé (pièges aléatoires) : en effet, pour un désordre recuit, la dépendance est en gros (si on se base sur le comportement aux temps longs de la distribution de probabilité), en  $\langle n \rangle^{1/\alpha}$ , soit une dépendance en fonction de la position de la forme  $(H_{TT} - H_{ST})^{1/\alpha}$ , alors que, pour un désordre gelé, la dépendance est grosso modo la même que pour une marche aléatoire en temps discret,  $H_{TT} - H_{ST}$ .

Les temps de premier passage peuvent donc donner des informations fines sur la nature du désordre ! Cependant, pour obtenir ces informations il est nécessaire d'analyser très précisément la structure des temps de premier passage.

En revanche, d'autres quantités comme les probabilités de splitting ne permettent pas de distinguer ces modèles, ni même d'ailleurs de les distinguer d'une marche aléatoire en temps discret, ou d'un mouvement brownien.

On va voir dans ce qui suit que la sous-diffusion dans les fractales peut donner lieu à des comportements nettement différents.

## Chapitre 7

# Milieus désordonnés et milieux fractals

La diffusion dans les fractales [7, 14, 24], ou dans des milieux désordonnés plus généraux, est la deuxième grande catégorie de modèles permettant de créer de la sous-diffusion.

Les fractales sont caractérisées en premier lieu par leur *dimension fractale*  $d_f$ , qui mesure la loi d'échelle du nombre de sites présents dans un rayon  $r$  autour d'un site : ce nombre est proportionnel à  $r^{d_f}$ . Pour un espace euclidien usuel, la dimension fractale est tout simplement égale à la dimension euclidienne.

La diffusion dans un milieu fractal admet une deuxième dimension caractéristique : il s'agit de la dimension de la marche  $d_w$ . Cette dimension est associée à la loi d'échelle vérifiée par la diffusion : la distance  $r$  de laquelle s'est éloignée la marche pendant le temps  $t$  vérifie la loi d'échelle  $r^{d_w} \sim t$ . Cela conduit à une diffusion anormale d'indice  $\alpha = 2/d_w$ .

Une troisième dimension, la *dimension spectrale* pourra être utilisée : elle vaut  $d_s = 2d_f/d_w$ [7], et caractérise la distribution des modes de vibration du réseau fractal ; on peut dire qu'elle est reliée à la structure des liens du réseau.

Notons que le formalisme qui sera développé ici pourra s'appliquer de façon générale à des problèmes où la diffusion anormale est créée par la structure spatiale du réseau, ou des probabilités de transmission. Par exemple, il pourra permettre d'étudier le modèle des barrières aléatoires [13], ou les vols de Lévy [36].

## 7.1 Formalisme général

Pour mettre au point ce formalisme, on reprendra la définition (1.8) de la pseudo-fonction de Green, et on étudiera la loi d'échelle vérifiée par cette dernière.

L'approximation la plus évidente de la pseudo-fonction de Green, que l'on a déjà largement utilisée au cours de cette thèse, est de l'approximer par la fonction de Green en espace infini  $G_0$ . On a vu précédemment que cette approximation donnait en général le bon ordre de grandeur, on s'attend à un résultat similaire ici.

La fonction de Green  $G_0$  peut être redéfinie de la même façon que  $H$  :

$$G_0(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \int_0^\infty W(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}') dt \quad (7.1)$$

Cette intégrale n'est cependant pas toujours finie, et on peut utiliser la définition généralisée suivante :

$$G_0(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}') - G_0(\mathbf{r}_2|\mathbf{r}') = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T W(\mathbf{r}_1, t|\mathbf{r}') - W(\mathbf{r}_2, t|\mathbf{r}') dt \quad (7.2)$$

Notons que dans ce cas  $G_0$  est définie à une constante près. Pour estimer comment la fonction de Green évolue avec la distance  $\mathbf{r}$ , on peut supposer que le propagateur  $W$  vérifie la loi d'échelle suivante :

$$W(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}') \sim t^{-d_s/2} \Pi\left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{t^{1/d_w}}\right) \quad (7.3)$$

Cette hypothèse est assez naturelle, étant donné que la distance  $r$  parcourue par le processus stochastique évolue en  $t^{1/d_w}$  ; le préfacteur  $t^{-d_s/2}$  est quant à lui nécessaire à la normalisation du propagateur.

Notons qu'on peut trouver une variante dans la littérature [24] avec un préfacteur supplémentaire  $r^{d-d_f}$  : cela correspond à un moyennage sur les réalisations du désordre, que le site  $\mathbf{r}'$  appartienne ou non à la fractale, alors que dans notre cas on se restreint aux réalisations du désordre où  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$  appartiennent à la fractale.

Ceci permet d'ailleurs de remarquer que, en règle générale, cette loi d'échelle ne sera valide qu'en moyenne (soit en moyennant sur le désordre, soit en moyennant sur les différents points à une même distance), ce qui implique que la fonction de Green que l'on calculera aura également été moyennée.

A partir de maintenant, on considérera que ce moyennage est réalisé, et que  $G_0(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$  et  $W(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}')$  dépendent uniquement de la distance  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ . On les notera en conséquence  $G_0(r)$  et  $W(r, t)$ .

En partant de la loi d'échelle (7.3), il est possible de calculer  $G_0$  :

$$G_0(r_1) - G_0(r_2) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^{T/r_1^{d_w}} \frac{r_1^{d_w}}{u^{d_s/2} r_1^{d_f}} \Pi(u^{-1/d_w}) du - \int_0^{T/r_2^{d_w}} \frac{r_2^{d_w}}{u^{d_s/2} r_2^{d_f}} \Pi(u^{-1/d_w}) du, \quad (7.4)$$

où on utilise le fait que  $d_s = 2d_f/d_w$ , et où  $u$  est la variable réduite  $t/r_i^{d_w}$ .

On suppose à présent que, pour des petits  $\xi$ , qui correspondent au comportement aux temps longs, on a  $\Pi(\xi) \sim C_0 - \xi^\beta$  et que  $\Pi$  décroît de façon simili-exponentielle pour des  $\xi$  grands.

La première hypothèse n'est pas toujours vérifiée : par exemple elle ne l'est pas pour le modèle CTRW, ce qui n'est finalement pas très surprenant quand on sait que le MFPT est infini pour ce modèle. En revanche, pour la plupart des fractales, en particulier pour les fractales sans boucles, les clusters de percolation critiques et le tamis de Sierpinski [49], on s'attend à ce que le propagateur se comporte comme une exponentielle étirée, ce qui satisfait aux deux hypothèses.

Trois cas peuvent se présenter, selon la valeur de  $d_s$ .

(i) Si  $d_s > 2$ , on obtient :

$$G_0(r) = r^{d_w - d_f} \int_0^\infty \frac{\Pi(u^{-1/d_w})}{u^{d_s/2}} du. \quad (7.5)$$

(ii) Si  $d_s = 2$ , on a alors  $d_f = d_w$ , et on a :

$$\begin{aligned} G_0(r_1) - G_0(r_2) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{T/r_2^{d_w}}^{T/r_1^{d_w}} \frac{\Pi(u^{-1/d_w})}{u} du \\ &= -C_0 d_w (\ln(r_1) - \ln(r_2)) \end{aligned} \quad (7.6)$$

Ce résultat est particulièrement intéressant dans la mesure où la constante devant la loi d'échelle ne dépend que du comportement aux temps longs de  $\Pi$ .

(iii) Si  $d_s < 2$ , on note  $\Pi(\xi) = C_0 - \Pi^*(\xi)$ . On obtient alors :

$$\begin{aligned} G_0(r_1) - G_0(r_2) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^{T/r_1^{d_w}} \frac{r_1^{d_w - d_f}}{u^{d_s/2}} C_0 du - \int_0^{T/r_2^{d_w}} \frac{r_2^{d_w - d_f}}{u^{d_s/2}} C_0 du \\ &\quad - \int_0^{T/r_1^{d_w}} \frac{r_1^{d_w - d_f}}{u^{d_s/2}} \Pi^*(u^{-1/d_w}) du + \int_0^{T/r_2^{d_w}} \frac{r_2^{d_w - d_f}}{u^{d_s/2}} \Pi^*(u^{-1/d_w}) du \end{aligned} \quad (7.7)$$

$$= -r_1^{d_w - d_f} \int_0^\infty \frac{du}{u^{d_s/2}} \Pi^*(u^{-1/d_w}) + r_2^{d_w - d_f} \int_0^\infty \frac{du}{u^{d_s/2}} \Pi^*(u^{-1/d_w}) \quad (7.8)$$

Ces intégrales convergent uniquement si  $d_s/2 + \beta/d_w > 1$ . Cela implique qu'il est nécessaire d'explorer le comportement aux temps longs du propagateur pour avoir la garantie que la fonction de Green évolue bien en  $r^{d_w-d_f}$  avec la distance.

Il faut aussi noter que ce résultat est valable pour des valeurs de  $r$  élevées, puisque c'est là que la forme (7.3) est valable. En particulier ce résultat ne donne pas la moindre information sur la valeur de  $G(0)$ , qui dépend fortement des détails du modèle.

Si on remplace  $H$  par l'estimation de  $G_0$  ainsi obtenue dans l'équation donnant le MFPT (1.13), on peut estimer (en considérant que la probabilité stationnaire  $W_\infty$  est uniforme, et vaut  $1/N$ ), les équations suivantes :

$$\text{Si } d_s > 2, \quad \langle \mathbf{T} \rangle \sim N(A - Br^{d_w-d_f}). \quad (7.9)$$

$$\text{Si } d_s = 2, \quad \langle \mathbf{T} \rangle \sim N(A + B \ln r). \quad (7.10)$$

$$\text{Si } d_s < 2, \quad \langle \mathbf{T} \rangle \sim N(A + Br^{d_w-d_f}). \quad (7.11)$$

Dans les trois cas,  $A$  et  $B$  étant des constantes dépendant uniquement du modèle étudié, et pas des caractéristiques du domaine confinant.

$B$  dépend de la fonction d'échelle  $\Pi$ , et correspond au préfacteur présent dans les équations (7.5),(7.6) et (7.8).

$A$ , quant à lui, correspond à la valeur de  $G_0(0)$ , et dépend des détails du modèle, et du comportement du propagateur près de l'origine.  $A$  peut même dépendre du site cible s'il ne sont pas tous équivalents.

## 7.2 Applications

### 7.2.1 Diffusion normale et modèle de barrières aléatoires

Les problèmes les plus simples auquel ce formalisme peut être appliqué sont ceux qui ont un comportement diffusif normal. Dans ce cas, la fonction  $\Pi$  est parfaitement connue : il s'agit d'une gaussienne,

$$\Pi(\xi) = (1/(4\pi D)^{d/2}) \exp(-\xi^2/(4D)). \quad (7.12)$$

Cela permet d'avoir la constante  $B$ , et on obtient alors :

$$\langle \mathbf{T} \rangle \sim N\left(A - \frac{1}{4\pi D r}\right) \quad (7.13)$$

pour  $d = 3$ , et

$$\langle \mathbf{T} \rangle \sim N \left( A + \frac{1}{2\pi D} \ln r \right) \quad (7.14)$$

pour  $d = 2$ .

Un exemple d'application est le modèle des barrières aléatoires [7]. Ce modèle est un modèle sur réseau, et les taux de transition d'un site à un autre, notés  $\Gamma$ , sont symétriques, et distribués selon une distribution  $\rho(\Gamma)$ .

Ce type de modèle peut conduire à un comportement sous-diffusif en dimension  $d = 1$ , mais conduit à de la diffusion normale pour  $d \geq 2$ , avec un coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$  pouvant être calculé [2] en résolvant (numériquement le cas échéant) l'équation suivante :

$$\int_0^\infty \rho(\Gamma) \frac{D_{eff} - \Gamma}{(z - 2)D_{eff} + 2\Gamma} d\Gamma = 0, \quad (7.15)$$

$z$  étant le nombre de coordination, qui vaut 4 pour un réseau carré.

On considère à présent la distribution

$$\rho(\Gamma) = \begin{cases} (\alpha/\Gamma)(\Gamma/\Gamma_0)^\alpha & \text{si } \Gamma < \Gamma_0 \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (7.16)$$

Si on considère que les taux de transition correspondent à des sauts au-dessus d'une barrière énergétique, cette loi correspond à des barrières énergétiques distribuées exponentiellement [2].

Le modèle, avec les taux de transition distribués selon (7.16), a plusieurs caractéristiques intéressantes : en une dimension, il ressemble beaucoup au modèle de pièges aléatoires, étudié précédemment. En deux dimensions, en revanche, la diffusion est normale, du moins à des échelles suffisamment grandes.

En revanche, il faut être prudent avant de moyenner sur le désordre : en effet, le temps moyen pour quitter un site (moyenné sur le désordre) devient infini lorsque  $\alpha \leq 1/z$ . Dans ce cas, le temps moyen de premier passage, moyenné sur le désordre, sera infini.

Une interprétation physique de cet effet est la suivante : le système est très sensible aux barrières entourant la cible et la source, que le processus stochastique est incapable de contourner. En particulier, on peut considérer que la constante  $A$  dans l'équation (7.14) est dépendante de la cible, avec potentiellement une distribution large.

En revanche, le coefficient de diffusion effectif ne dépend pas de la cible choisie.

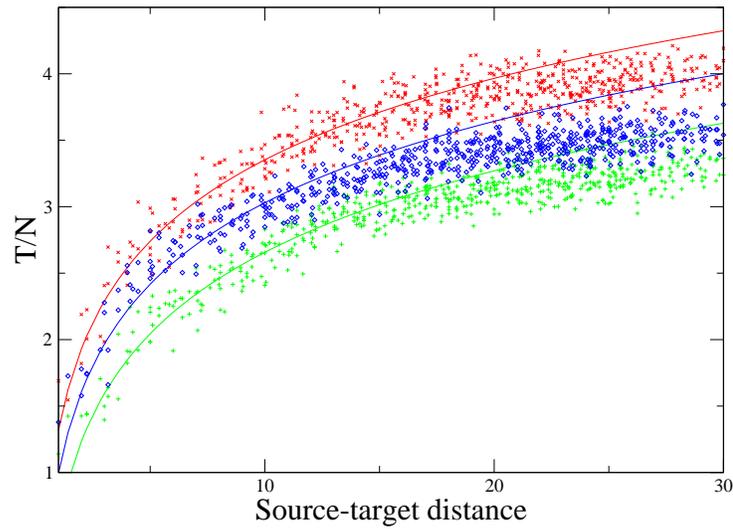


FIG. 7.1 – Modèle de barrières aléatoires avec une distribution des taux de transition (7.16), avec  $\Gamma_0 = 1$  et  $\alpha = 0.5$ . Le domaine confinant est un carré  $50 \times 50$ , la cible étant approximativement centrée. Les différentes couleurs et les différents symboles correspondent à des réalisations différentes du désordre. Pour chacune de ces réalisations, la courbe correspondante est le fit par l'équation (7.14).

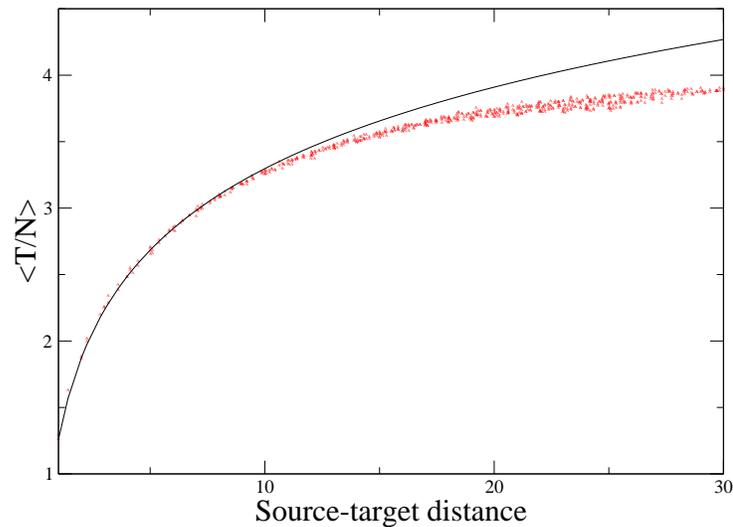


FIG. 7.2 – Modèle de barrières aléatoires : les conditions sont identiques à celles de la Fig. 7.1, mais les différents points ont été moyennés sur le désordre. La courbe est fittée par l'équation (7.14)

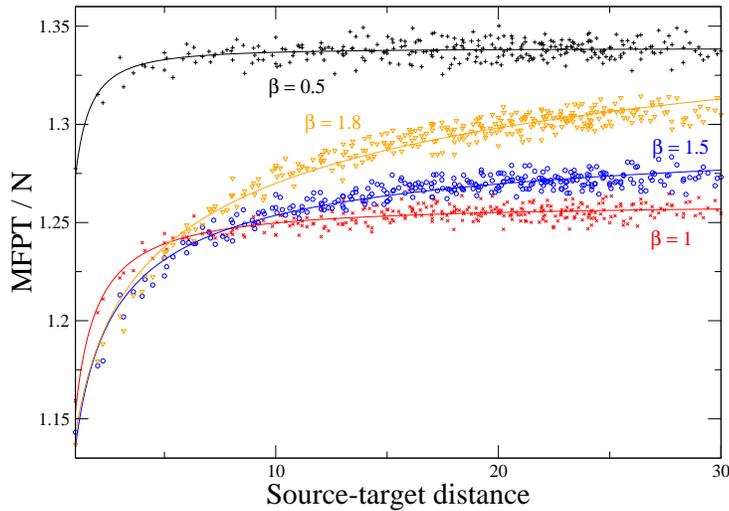


FIG. 7.3 – Simulations de vols de Lévy pour différentes valeurs de  $\beta$ . Le domaine confinant est un carré  $50 \times 50$ , la cible étant approximativement centrée. Le temps moyen de premier passage est tracé en fonction de la distance source-cible pour différents points sources, et, pour les différentes valeurs de  $\beta$ , les points de simulations ont été fittés par l'équation (7.18).

La Fig. 7.1 montre la loi d'échelle du MFPT avec la distance, pour des réalisations du désordre différentes. Les différentes séries de points ont été fittées par des courbes vérifiant l'équation (7.14), le coefficient de diffusion étant donné par (7.15).

La Fig. 7.2 décrit la même situation, à ceci près que les points de simulation ont été moyennés sur le désordre (on est ici dans le cas  $\alpha > 1/z$ ).

Les résultats du fit sont excellents pour de faibles valeurs de la distance source-cible, avec des effets de bords, comme pour une marche aléatoire ordinaire, pour de plus grandes valeurs de la distance. Dans le cas  $\alpha < 1/z$ , la loi d'échelle (7.14) sera valable pour le comportement typique du MFPT, étant donné que le MFPT moyenné sur le désordre est infini.

## 7.2.2 Vols de Lévy

Le formalisme développé peut aussi être appliqué aisément aux vols de Lévy [36, 26]. Dans ce cas, on aura presque toujours  $d_s > 2$  (l'exception étant le cas 1D, avec  $\beta \geq 1$ ), et il sera possible d'appliquer la loi d'échelle (7.9).

Rappelons ici que les vols de Lévy sont basés sur une distribution large de longueur de sauts, dont la variance est infinie. Ces sauts sont caractérisés par la décroissance de la probabilité de saut, en  $r^{-1-\beta}$ . En une dimension, le

saut peut être caractérisé par une loi de Lévy symétrique discrète.

En deux dimensions, on peut utiliser une loi de Lévy symétrique discrète pour chacune des deux directions du réseau, mais, contrairement à ce qui se passe dans le cas gaussien, cela crée une anisotropie dans les sauts. On utilisera donc pour les simulations des sauts obéissant à la mécanique suivante : prendre le site le plus proche du point d'arrivée d'un saut dans une direction aléatoire, et sur une distance tirée d'une loi de Lévy symétrique d'indice  $\beta$ .

Ces lois de Lévy  $f_\beta(x, c, 0, 0)$ ,  $c$  donnant l'échelle de la loi, sont définies par [26]

$$f_\beta(x, c, 0, 0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-itx} e^{-|ct|^\beta} dt. \quad (7.17)$$

Pour une loi de Lévy discrète l'intégration doit se faire de  $-\pi$  à  $\pi$ .

Quel que soit le détail de la formulation choisie pour la probabilité de saut, elle conduit à une loi d'échelle de la distance parcourue avec le temps de la forme  $r^\beta \sim t$  sur un réseau infini, et donc une dimension de la marche  $d_w = \beta$ , la dimension fractale étant tout simplement la dimension de l'espace Euclidien.

On attend donc une loi d'échelle de la forme :

$$\langle \mathbf{T} \rangle \sim N (A - Br^{\beta-d}). \quad (7.18)$$

La figure 7.3 compare les simulations à cette loi d'échelle, et on obtient des résultats tout à fait satisfaisants.

### 7.2.3 Diffusion dans des fractales régulières : l'exemple du tamis de Sierpinski

On peut à présent s'intéresser à la diffusion dans les fractales, qui donne généralement lieu à des comportements sous-diffusifs. Le premier modèle que l'on considérera est l'archétype des fractales régulières, le tamis de Sierpinski, dont la construction est décrite sur la fig. 7.4.

On considérera des tamis de Sierpinski d'ordre fini, avec des liens de longueur 1 entre plus proches voisins, sachant qu'un pas élémentaire prend une unité de temps. Les conditions aux bords (sur les trois sites du bord) sont réfléchissantes. L'application des formules obtenues plus haut au cas du tamis de Sierpinski est donc directe.

On a pour cette fractale  $d_f = \ln 3 / \ln 2$ , et  $d_w = \ln 5 / \ln 2$  [7]. On attend donc pour le MFPT un comportement en  $N |\mathbf{r}_S - \mathbf{r}_T|^{(\ln 5 - \ln 3) / \ln 2}$ .

On a testé cette loi d'échelle sur la figure 7.5, où l'on a comparé, pour des tamis de Sierpinski de différentes tailles, avec différentes cibles, la loi

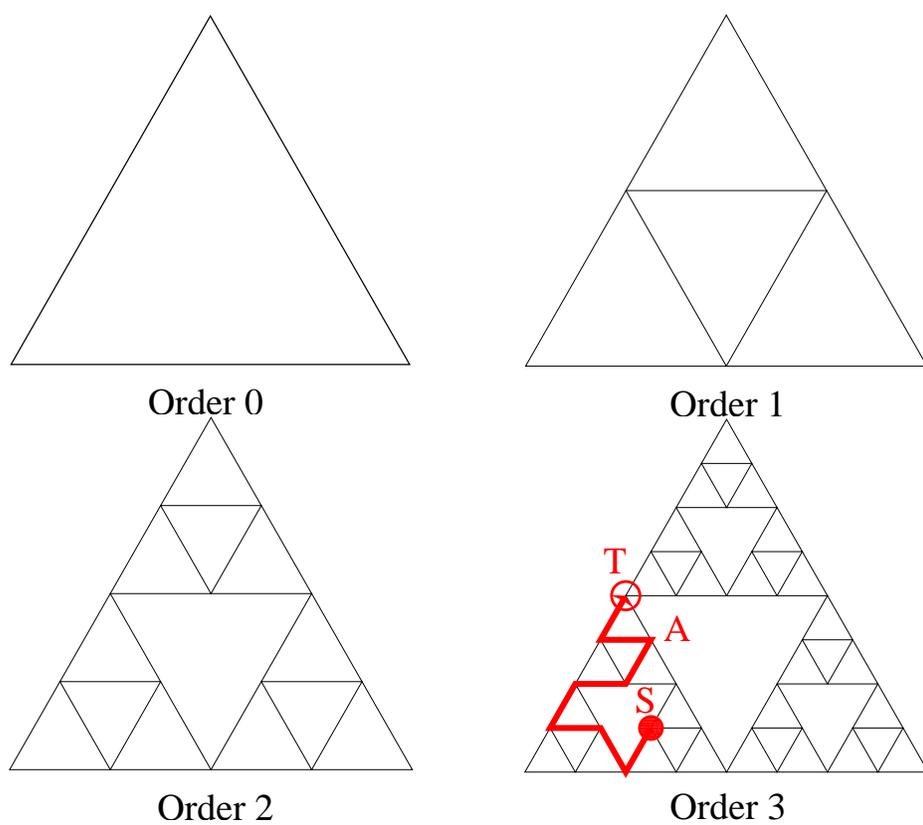


FIG. 7.4 – Schémas des tamis de Sierpinski d'ordre 0,1,2, et 3. Un exemple de marche aléatoire de  $S$  à  $T$  a été tracé sur le tamis de Sierpinski d'ordre 3.

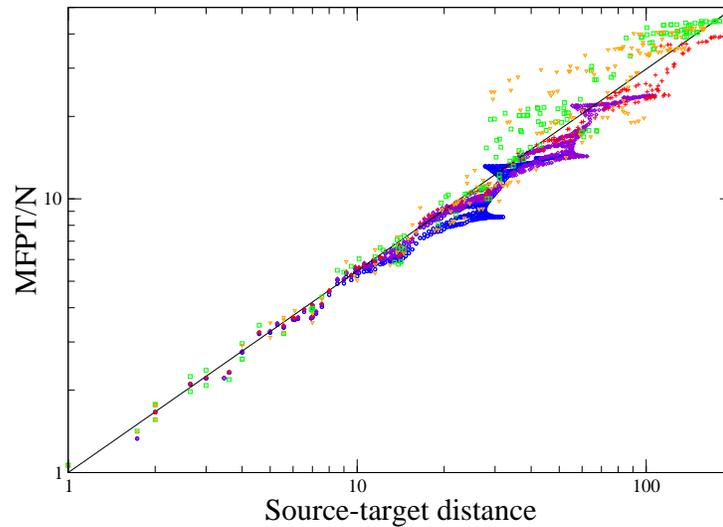


FIG. 7.5 – Simulation numérique d’une marche aléatoire sur le tamis de Sierpinski. Chaque nuage de points correspond à une taille donnée du tamis, et à un point cible donné. Les différents points cibles sont indiqués sur le tamis de Sierpinski d’ordre 3 dans la Fig. 7.4. Le point source prend quant à lui différentes positions dans le tamis de Sierpinski. La ligne continue correspond à la loi d’échelle théorique  $r^{d_w - d_f}$ , et les différents nuages de points correspondent respectivement à un tamis de Sierpinski d’ordre 6, avec une cible en T (cercles bleus), à un tamis de Sierpinski d’ordre 7, avec une cible en T (losanges violets), à un tamis de Sierpinski d’ordre 8, avec une cible en T (croix rouges), en A (carrés verts), ou en S (triangles oranges)

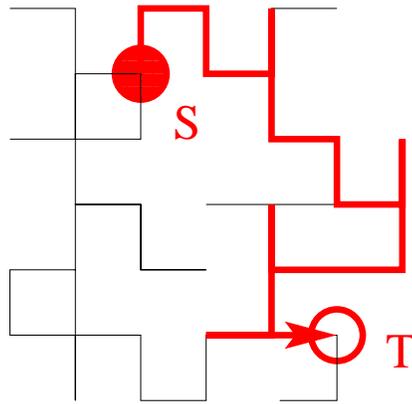


FIG. 7.6 – Marche aléatoire sur un cluster de percolation

d'échelle prévue et les résultats numériques. La méthode de simulation est décrite dans l'annexe F.

Les résultats des simulations numériques suivent bien la loi d'échelle attendue, sauf aux échelles les plus grandes, quand les effets de bord entrent en ligne de compte; ces effets sont dus à la différence entre  $H$  et  $G_0$ .

Pour certains nuages de points, il est possible de voir des oscillations autour de la loi d'échelle. Ces oscillations traduisent la régularité de la fractale, et sont déjà présentes dans la fonction de Green libre  $G_0$ .

En effet, l'équation (7.3) est vérifiée si on moyenne sur tous les couples de points séparés par la distance en question; pour une cible donnée, il peut très bien y avoir des oscillations autour de cette moyenne; ces oscillations ne croissent pas et ne diminuent pas avec la distance, étant donné que le propagateur (et donc la fonction de Green) est laissé invariant par une renormalisation appropriée [20]. Ces oscillations n'empêchent donc pas la loi d'échelle générale d'être respectée pour le tamis de Sierpinski.

#### 7.2.4 Diffusion dans des fractales aléatoires : l'exemple des clusters de percolation critiques

Pour des fractales aléatoires comme les clusters de percolation critiques, les choses peuvent devenir encore plus complexes, dans la mesure où il est nécessaire de tenir compte des variations entre les différentes réalisations du désordre.

Mais tout d'abord, il est nécessaire de décrire ces fractales. Les clusters de percolation critiques (cf. Fig. 7.6) sont une des fractales aléatoires les plus classiques [24, 14, 7], et présentent un comportement particulièrement riche et complexe.

Il existe plusieurs types de percolation, les principales étant la percolation de site (les sites d'un réseau sont présents avec une probabilité  $p$ ) et la percolation de liens (les liens connectant les sites d'un réseau régulier sont présents avec une probabilité  $p$ ). Les deux modèles ont qualitativement un comportement assez semblable, et on se concentrera ici sur la percolation de liens.

L'ensemble des sites connectés par des liens est appelé cluster de percolation. Si  $p$  est supérieur au seuil de percolation  $p_c$ , il existe un cluster infini. Si  $p = p_c$ , ledit cluster est une fractale aléatoire. Dans le cas où le réseau sous-jacent est un réseau carré (bidimensionnel), cas qui sera utilisé dans les simulations, on a  $p_c = 1/2$ . En milieu confiné, on considérera que le cluster de percolation critique est le plus grand cluster présent.

La principale difficulté présentée par les fractales aléatoires est la question du moyennage : comment doit-on moyenner le MFPT, le propagateur, ou la fonction de Green, sachant que la variation entre deux réalisations du désordre peut être importante. En particulier, il a été montré que le propagateur avait un comportement multifractal [14, 15].

Cela signifie que le propagateur  $W(r, t)$  a une distribution très large, et, en particulier, ne s'automoyennera pas : sa valeur typique sera différente de sa valeur moyenne, cette dernière étant dominée par des événements rares.

Cependant, il est possible d'utiliser la distance chimique, c'est à dire la longueur du chemin le plus court entre deux points. Dans l'espace chimique, le propagateur n'a *pas* un comportement multifractal, et *est* automoyennant. Notons d'ailleurs que ce n'est pas une spécificité des clusters de percolation, cette propriété peut être observée dans la plupart des fractales aléatoires.

Il sera donc plus approprié de se placer dans l'espace chimique. Dans cet espace, la loi d'échelle du MFPT devient  $\langle \mathbf{T} \rangle \sim N(Al^{d_w - d_f} + B)$ ,  $d_w$  et  $d_f$  étant la dimension de la marche et la dimension fractale dans l'espace chimique. Étant donné la loi d'échelle  $l \sim r^{d_{min}}$ , on a  $d_w = d_{min}d_w^l$  et  $d_f = d_{min}d_f^l$ . Pour le réseau carré (2D), les valeurs de ces dimensions sont [7]  $d_f = 91/48$ ,  $d_w = 2,878\dots$  et  $d_{min} = 1.131\dots$

On peut noter que le fait que la loi d'échelle dans l'espace chimique soit respectée implique aussi que le MFPT typique suit effectivement la loi (7.11) dans l'espace euclidien.

La loi d'échelle pour le MFPT peut être testée grâce à des simulations numériques (cf. annexe F pour la méthode de simulation), ce qui permet de trouver un accord excellent (cf. Fig. 7.7).

On a utilisé pour la simulation des conditions aux bords périodiques pour éviter les perturbations dues aux effets de bords. Les résultats obtenus sont remarquablement bons (sachant que les points associés à une distance chi-

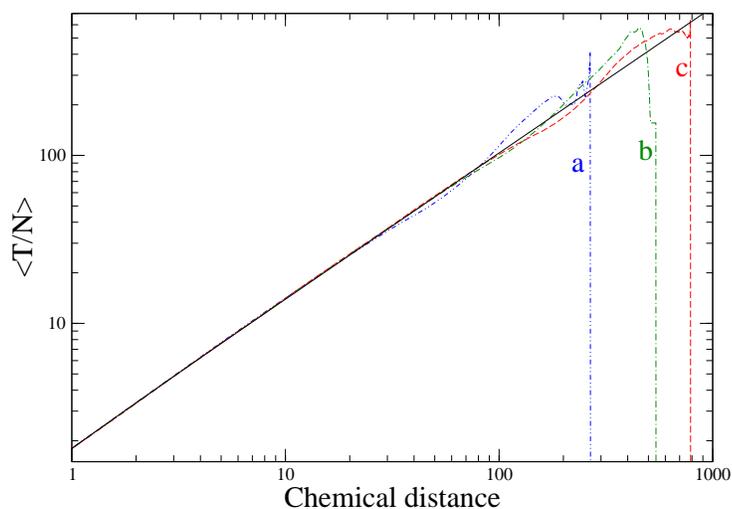


FIG. 7.7 – Simulations numériques de marches aléatoires sur des clusters de percolation critique. Pour différentes tailles de domaine confinant, le MFPT normalisé par le nombre de sites  $N$  est moyenné à la fois sur les différentes paires de points source et cible séparés par la distance chimique considérée, et sur le désordre. La courbe pointillée bleue [a] correspond à un domaine  $50 \times 50$ , la courbe pointillée verte [b] correspond à un domaine  $100 \times 100$  et la courbe pointillée rouge [c] correspond à un domaine  $150 \times 150$ . Dans tous les cas, on a utilisé des conditions aux bords périodiques pour que tous les points soient statistiquement équivalents. La courbe noire correspond à la prédiction (7.11), avec  $A = -0.1$  et  $B = 1.9$ .

mique plus grande que la taille chimique du domaine confinant ne sont pas représentatifs).

### 7.2.5 Analyse des clusters de percolation surcritiques, et de la transition entre sous-diffusion et diffusion normale

A présent, on peut se poser la question suivante : que se passe-t-il lorsque la concentration  $p$  de liens est supérieure au seuil de percolation  $p_c$  ? Le cluster de percolation résultant est fractal, avec la même dimension fractale  $d_f$ , et le même comportement sous-diffusif, que le cluster de percolation critique, à des échelles plus faibles que la longueur de corrélation  $\xi$ . Cette longueur de corrélation varie en  $(p - p_c)^{-\nu}$ , avec  $\nu = 4/3$  pour le réseau carré 2D.

A des échelles plus grandes que  $\xi$ , le cluster de percolation est homogène, et la diffusion devient normale, avec un coefficient de diffusion effectif  $D \sim (p - p_c)^\mu$ , avec  $\mu = 1.310\dots$  [24].

Le modèle est intéressant dans la mesure où une telle transition entre un comportement diffusif anormal et un comportement diffusif normal est observée expérimentalement, par exemple la diffusion dans la cellule, où on observe de la sous-diffusion jusqu'à une certaine échelle (temporelle ou spatiale), au-dessus de laquelle la diffusion devient normale [48].

On s'attend donc à ce que la fonction de Green pour ce cluster de percolation varie en  $r^{d_w - d_f}$  pour  $r < \xi$ , et en  $\ln(r)$  pour  $r > \xi$  (pour un cluster de percolation 2D). On attend donc une loi d'échelle de la forme (7.11) pour  $r \ll \xi$ , et de la forme (7.10) pour  $r \gg \xi$ .

La Fig. 7.8 montre les résultats de la simulation (la méthode est la même que pour les clusters de percolation critiques). Les régimes limites sont aisément identifiables, en particulier pour les valeurs intermédiaires de  $p$  (pour  $p = 0.55$  il est difficile de considérer que le régime limite logarithmique a bien été atteint).

Les simulations numériques n'ont pas été réalisées sur un domaine suffisamment grand pour vérifier la loi d'échelle  $D \sim (p - p_c)^\mu$ , car celle-ci est essentiellement valable pour  $p$  proche de  $p_c$ , valeurs pour lesquelles le domaine confinant n'est pas assez grand pour permettre d'atteindre le régime limite logarithmique, et en déduire une valeur du coefficient de diffusion effectif.

Ce petit bémol n'empêche pas les simulations de montrer parfaitement la transition entre les deux comportements.

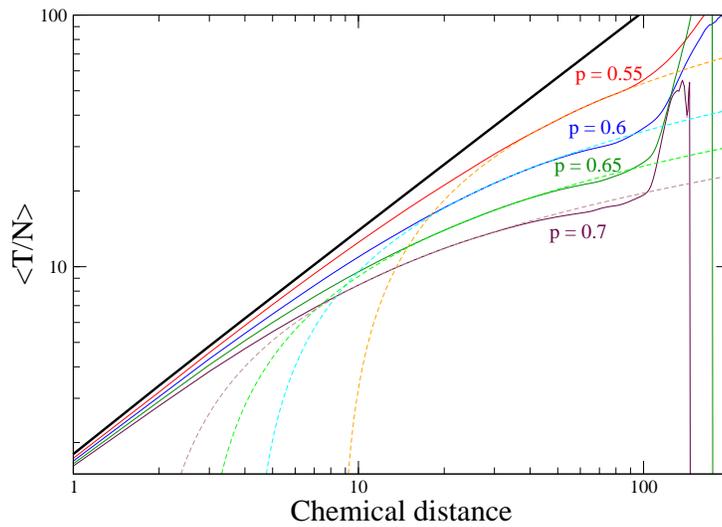


FIG. 7.8 – Simulations numériques de marches aléatoires sur un cluster de percolation surcritique. Le domaine confinant est un carré de côté 100, avec des conditions aux bords périodiques. Le MFPT normalisé par le nombre de sites  $N$  est moyenné à la fois sur les différents couples de points séparés par la distance chimique en question et sur le désordre. La courbe noire correspond à la loi d'échelle (7.11) pour les clusters de percolation critiques, et, pour chaque concentration  $p$  de liens, on a fitté la simulation numérique (ligne continue) par la loi d'échelle logarithmique (7.11) (ligne pointillée)

## 7.3 Comparaison des différents modèles induisant de la sous-diffusion

A présent que les propriétés de premier passage pour la diffusion anormale créée par la structure spatiale du milieu diffusif ont été obtenues, il est possible de comparer les résultats avec ceux des autres modèles générant de la sous-diffusion, à savoir les modèles CTRW et FDE, ainsi que celui des pièges aléatoires. Ces modèles génèrent de la sous-diffusion à toute échelle, mais peuvent également être adaptés, comme on le verra par la suite, à des problèmes où la sous-diffusion n'apparaît qu'aux petites échelles, ce qui induira bien entendu des comportements différents pour les propriétés de premier passage.

### 7.3.1 Sous-diffusion à toute échelle

En ce qui concerne le temps de premier passage, sa moyenne reste finie dans un modèle de type fractal, alors qu'elle devient infinie pour un modèle de type CTRW/FDE. Le cas des pièges aléatoires est intermédiaire, dans la mesure où le temps moyen est fini pour une réalisation du désordre, mais infini si l'on moyenne. Cependant, la manière dont la sous-diffusion est générée le rapprocherait plus des modèles de type CTRW.

Cette différence est essentielle, mais peut cependant être difficile à voir expérimentalement, étant donné qu'une expérience ne pourrait mesurer la distribution du temps de premier passage que jusqu'à un certain temps : il peut donc être délicat de déterminer si le temps moyen de premier passage est fini ou non. Le fait que la forme de la distribution du temps de premier passage soit connue pour les modèles de type CTRW ou FDE peut néanmoins aider à identifier les situations relevant de ce type de modèle.

On dispose cependant d'un autre outil pour étudier la nature du processus sous-diffusif, à savoir les probabilités de splitting. Expérimentalement, on peut imaginer un protocole où les deux cibles sont deux catalyseurs, catalysant deux réactions limitées par la diffusion différentes, avec un réactif identique. Ce réactif pourrait alors être injecté au point  $S$ , et les probabilités de splitting seraient alors données par la proportion des produits des deux réactions.

Pour les modèles de type CTRW/FDE, ou pour le modèle des pièges aléatoires, les probabilités de splitting sont identiques à celles d'une diffusion normale. En revanche, pour des modèles de type fractal, on a toujours la même formule (1.23) pour les probabilités de splitting, mais  $H$  se comporte très différemment, en particulier dans le cas où  $d_S < 2$  : dans ce cas, la

probabilité d'atteindre la cible la plus lointaine décroît en  $r^{-(d_w-d_f)}$ ,  $r$  étant la distance à l'autre cible et à la source, alors qu'elle décroît en  $1/\ln(r)$  en deux dimensions, ou tend vers une constante en trois dimensions, pour des modèles de type CTRW/FDE, ou pour le modèle de pièges aléatoires.

### 7.3.2 Sous-diffusion à petite échelle uniquement

Dans les milieux où le mouvement est sous-diffusif seulement jusqu'à une certaine échelle spatiale ou temporelle, les deux types de modèles peuvent être adaptés. Un modèle fractal peut être fractal jusqu'à une certaine échelle spatiale, à l'instar des clusters de percolation surcritiques, et avoir une structure invariante par translation pour des échelles supérieures; la distribution des temps d'attente pour le modèle CTRW peut être adaptée de façon à n'avoir une décroissance en  $t^{-1-\alpha}$  que jusqu'au temps de croisement, et une décroissance plus rapide par la suite : le temps moyen d'attente devient alors important mais fini.

Le temps moyen de premier passage existera dans les deux modèles modifiés : le modèle CTRW conduira aux mêmes résultats que la marche aléatoire en temps discret, avec un pas de temps égal au temps d'attente moyen. La loi d'échelle observée sera donc de la forme (7.13) ou (7.14), selon la dimension de l'espace.

En revanche, pour une structure de type fractal, on obtiendrait la même loi d'échelle pour des distances source-cible plus grandes que la distance de croisement entre le régime diffusif et sous-diffusif; en revanche, à des échelles plus petites, on retrouverait un comportement de type fractal, une loi d'échelle de type (7.11).

Le comportement à petite distance du MFPT peut donc permettre d'identifier l'origine de la sous-diffusion dans ce cas. Les probabilités de splitting auront également des différences observables quant au comportement à petite distance.



## Conclusion générale

Pour conclure ce tour d’horizon des propriétés de premier passage en milieu confiné, un récapitulatif des résultats obtenus ne sera pas de trop.

Les principaux résultats concernent le temps moyen de premier passage. Dans le cas d’une marche aléatoire en temps discret, on a pu obtenir une valeur exacte pour le temps moyen de premier passage pour des domaines rectangulaires et parallépipédiques, et des approximations raisonnables pour des formes plus générales. Pour le mouvement brownien, on a des approximations dans tous les cas, mais celles-ci sont particulièrement précises pour des domaines sphériques.

On peut avoir également, aussi bien pour des marches aléatoires que pour du mouvement brownien, de bonnes estimations de la densité de probabilité du temps de premier passage dans le cas où le domaine confinant est tridimensionnel. La distribution du temps d’occupation en un site a également pu être calculée, et ce, de façon exacte, en toute dimension, dans le cas d’une marche aléatoire.

Pour le problème à deux cibles, les probabilités de splitting et les temps moyen d’absorption ont pu être obtenus (la précision des évaluations étant la même que pour le temps moyen de premier passage); dans le cas d’un domaine 3D, on a pu également calculer le temps moyen d’absorption conditionnel.

Dans le cas d’une diffusion anormale, on a obtenu la distribution du temps de premier passage pour les modèles CTRW/FDE, dans le cas de domaines 3D. On n’a obtenu en revanche que le comportement aux temps longs de cette distribution dans un domaine 2D. Dans tous les cas, le temps moyen est infini pour ces modèles. Pour le modèle des pièges aléatoires, on a obtenu la distribution des temps moyens de premier passage.

En ce qui concerne la diffusion sur les fractales, on a pu déterminer les lois d’échelle respectées par les temps moyens de premier passage. La loi d’échelle obtenue est d’ailleurs suffisamment générale pour s’appliquer aux vols de Lévy ou aux modèles de barrières aléatoires.

Les résultats pour les probabilités de splitting sont exactement les mêmes

que dans le cas discret pour les modèles CTRW/FDE, ainsi que pour le modèle de pièges aléatoires ; en revanche, pour des modèles fractals, les probabilités de splitting sont notablement affectées. De nombreuses différences entre les différents modèles sous-diffusifs ont pu être mises en évidence ; ce travail ouvre donc la voie à des études expérimentales permettant de déterminer l'origine de la sous-diffusion.

Parmi les nombreuses autres pistes à développer, on peut citer une amélioration de la précision des évaluations ; en particulier, augmenter le nombre de domaines dans lesquels les propriétés de premier passage peuvent être calculées explicitement.

Une autre piste à développer est la distribution des temps d'absorption dans le cas à deux cibles : des arguments qualitatifs permettent d'avoir une intuition de la réponse, mais du travail supplémentaire est nécessaire pour apporter d'autres justifications.

Un autre axe de recherche est l'évaluation des propagateurs en milieu confiné, sachant que les évaluations des distributions des temps de premier passage fournissent un outil avec lequel travailler. Ces distributions, par ailleurs, peuvent encore être raffinées : le comportement à faible temps, en particulier, mérite d'être étudié.

Un dernier sujet d'étude concernerait les temps de premier passage pour des processus super-diffusifs : on a une bonne idée du comportement des vols de Lévy, mais les marches de Lévy posent d'autres problèmes, non encore résolus ; par ailleurs, la limite continue des vols de Lévy (qui correspond à un autre type d'équations aux dérivées fractionnaires), est moins facile à étudier que celle du modèle CTRW.

Pour cet ensemble de problèmes encore ouverts, des jalons ont été posés. D'autres questions, plus difficiles, restent cependant en suspens : quid de la distribution de probabilité en 2D, ou, plus difficile encore, dans le cas des fractales ? Le formalisme développé ici permet-il d'analyser le temps de première rencontre de deux particules mobiles ? Peut-on, dans le cas des fractales, aller plus loin qu'une simple loi d'échelle dans l'analyse du temps de premier passage ?

Toutes ces questions montrent que les méthodes développées dans cette thèse ont un domaine d'application particulièrement vaste, et permettront très probablement de nouveaux développements dans un avenir proche.

# Publications

Le travail présenté dans cette thèse a donné lieu à la rédaction des publications suivantes :

1. S.Condamin, O.Bénichou et M.Moreau, First exit times and residence times for discrete random walks on finite lattices, *Phys. Rev. E*, **72**, 016127 (2005)
2. S.Condamin, O.Bénichou et M.Moreau, First passage times for random walks in bounded domains, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 260601 (2005)
3. S.Condamin et O.Bénichou, Exact expressions of mean first-passage times and splitting probabilities for random walks in bounded rectangular domains, *J. Chem. Phys.*, **124**, 206103 (2006)
4. S.Condamin, O.Bénichou et M.Moreau, Random walks and Brownian motion : a method of computation for first-passage times and related quantities in confined geometries, *Phys. Rev. E*, **75**, 021111 (2007)
5. S.Condamin, O.Bénichou et J.Klafter, First-passage time distributions for subdiffusion in confined geometry, à paraître dans *Phys. Rev. Lett.*
6. S.Condamin, V.Tejedor et O.Bénichou, Occupation times of random walks in confined geometries : from random trap model to diffusion limited reactions, soumis à *Phys. Rev. Lett.*
7. S.Condamin, O.Bénichou, V.Tejedor et J.Klafter, First-passage properties for fractals, Lévy flights and spatially inhomogeneous media : A new tool to investigate the physical origin of anomalous diffusion, en préparation



## Appendix A

# Evaluation of the mean first-passage time with the Kac formula

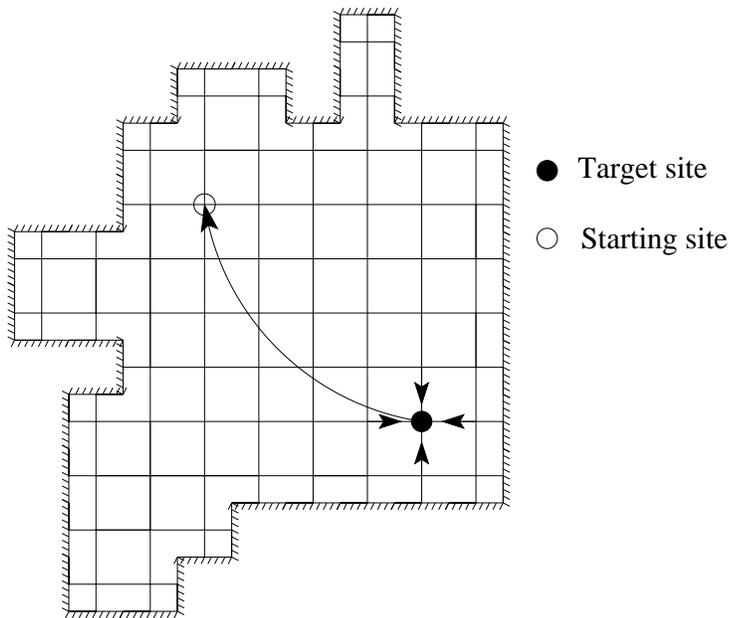


Figure A.1: Modifications of the original lattice: arrows denote one-way links.

Kac's formula (cf. Appendix E) can be used to derive the MFPT  $\langle T \rangle$  by slightly modifying the original lattice (see Fig.A.1): we suppress all the original links starting from the target site  $T$ , and add a new one-way link from  $T$  to the starting point  $S$ , whereas all other links are unchanged. In this new lattice, any

trajectory starting from  $T$  goes to  $S$  at its first step, so that the mean first-return time (MFRT) to  $T$  is just the MFPT from  $S$  to  $T$  in the former lattice, plus one.

An exact, formal expression for the MFPT can thus be derived for the most general finite graph. It is not strictly necessary to have symmetrical transition probabilities  $w_{ij}$ , but the graph has to be irreducible (any point can be reached from any other) Let  $\pi(\mathbf{r})$  be the stationary probability of the modified lattice. We write  $\pi(\mathbf{r}_T) = J$ . According to Kac's formula, the MFRT to  $T$  on the modified graph is  $1/J$ , so that the MFPT from  $S$  to  $T$  in the original graph is  $\langle \mathbf{T} \rangle = 1/J - 1$ . All we need to find is the stationary probability  $\pi$ . It satisfies the following equation:

$$\pi(\mathbf{r}_i) = \sum_j w_{ij} \pi(\mathbf{r}_j) + J \delta_{iS} - J w_{iT} \quad (\text{A.1})$$

where  $\delta$  is the Kronecker symbol. To solve this equation, we define the auxiliary function  $\pi'$ , such that  $\pi'(\mathbf{r}_i) = \pi(\mathbf{r}_i) - J \delta_{iT}$ . It satisfies:

$$\pi'(\mathbf{r}_i) = \sum_j w_{ij} \pi'(\mathbf{r}_j) + J \delta_{iS} - J \delta_{iT} \quad (\text{A.2})$$

so that  $\pi'$  has the following expression:

$$\pi'(\mathbf{r}_i) = (1 - J) \pi_0(\mathbf{r}_i) + J H(\mathbf{r}_i | \mathbf{r}_S) - J H(\mathbf{r}_i | \mathbf{r}_T), \quad (\text{A.3})$$

where  $\pi_0$  is the stationary probability of the original lattice. This solution satisfies the equation (A.2), and ensures that  $\pi$  is normalized. The condition  $\pi'(\mathbf{r}_T) = 0$  allows us to compute  $J$  and to deduce the following exact expression:

$$\langle \mathbf{T} \rangle = \frac{1}{\pi_0(\mathbf{r}_T)} [H_{TT} - H_{TS}] \quad (\text{A.4})$$

If  $w_{ij}$  is symmetric, which is the case in all the practical applications considered here, we simply have  $\pi_0 = 1/N$ , and we find back the simpler formula (1.6)

$$\langle \mathbf{T} \rangle = N [H_{TT} - H_{TS}] \quad (\text{A.5})$$

# Appendix B

## Evaluation of the pseudo-Green function

### B.1 Exact formulas

#### B.1.1 Periodic boundary condition and rectangular domains for a discrete pseudo-Green function

There are two specific cases where the discrete pseudo-Green function  $H$  may be computed exactly: when the domain is rectangular (parallelepipedic in three dimensions) or when the boundary conditions are periodic [17]. These results are interesting in themselves, but, moreover, for a domain which is almost rectangular/parallelepipedic, they will give a good approximation for  $H$ . The simplest computation is for periodic boundary conditions. Let us consider a domain, with  $X$  sites in the  $x$  direction,  $Y$  sites in the  $y$  direction, and  $Z$  sites in the  $z$  direction. We decompose  $H$  into a Fourier sum:

$$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{m=0}^{X-1} \sum_{n=0}^{Y-1} \sum_{p=0}^{Z-1} a_{mnp}(\mathbf{r}') \exp\left(\frac{2im\pi x}{X} + \frac{2in\pi y}{Y} + \frac{2ip\pi z}{Z}\right) \quad (\text{B.1})$$

The coordinates of  $\mathbf{r}$  are  $(x, y, z)$  and the coordinates of  $\mathbf{r}'$  are  $(x', y', z')$ . If we inject this into equation 1.4, we get the following equation:

$$\begin{aligned} & N a_{mnp}(\mathbf{r}') \left(1 - \frac{1}{6} \left(e^{\frac{2im\pi}{X}} + e^{-\frac{2im\pi}{X}} + e^{\frac{2in\pi}{Y}} + e^{-\frac{2in\pi}{Y}} + e^{\frac{2ip\pi}{Z}} + e^{-\frac{2ip\pi}{Z}}\right)\right) \\ &= e^{-\frac{2im\pi x'}{X} - \frac{2in\pi y'}{Y} - \frac{2ip\pi z'}{Z}} - \delta_{(m,n,p)(0,0,0)} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

And thus, we have the following expression for  $H$ :

$$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{X-1} \sum_{n=0}^{Y-1} \sum_{p=\delta_{(m,n)(0,0)}}^{Z-1} \frac{\exp\left(\frac{2im\pi(x-x')}{X} + \frac{2in\pi(y-y')}{Y} + \frac{2ip\pi(z-z')}{Z}\right)}{1 - \frac{1}{3} \left(\cos \frac{2m\pi}{X} + \cos \frac{2n\pi}{Y} + \cos \frac{2p\pi}{Z}\right)} \quad (\text{B.3})$$

In two dimensions, we have a similar formula for  $H$ :

$$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{X-1} \sum_{m=\delta_{n0}}^{Y-1} \frac{\exp\left(\frac{2im\pi(x-x')}{X} + \frac{2in\pi(y-y')}{Y}\right)}{1 - \frac{1}{2}\left(\cos\frac{2m\pi}{X} + \cos\frac{2n\pi}{Y}\right)} \quad (\text{B.4})$$

The case of a parallelepipedic domain is slightly more complicated, since we have to implement the reflecting boundary conditions. To do this, we use semi-integer coordinates for the points:  $x$  (resp.  $y$  and  $z$ ) varies between  $1/2$  and  $X$  (resp.  $Y$  and  $Z$ )  $-1/2$ . We then map the problem into a problem with periodic boundary conditions, but with  $x$  (resp.  $y, z$ ) varying between  $-X$  (resp.  $Y, Z$ )  $+1/2$  and  $X - 1/2$ , and  $H$  satisfying the following equation:

$$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \frac{1}{6} \sum_{\mathbf{r}'' \in N(\mathbf{r})} H(\mathbf{r}''|\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{s} \in S(\mathbf{r})} \delta_{\mathbf{s}\mathbf{r}'} - \frac{1}{N} \quad (\text{B.5})$$

where  $N(\mathbf{r})$  is the ensemble of neighbours of  $\mathbf{r}$ , and  $S(\mathbf{r})$  is the ensemble of points symmetrical to  $\mathbf{r}$ , i.e. the points of coordinates  $(\pm x, \pm y, \pm z)$ . Because of the symmetry in the problem, the  $H$  restricted to the original domain satisfies the reflective boundary conditions. We decompose  $H$  into a Fourier sum:

$$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{m=-X+1}^X \sum_{n=-Y+1}^Y \sum_{p=-Z+1}^Z a_{mnp}(\mathbf{r}') e^{\frac{im\pi x}{X}} e^{\frac{in\pi y}{Y}} e^{\frac{ip\pi z}{Z}} \quad (\text{B.6})$$

We then obtain:

$$\begin{aligned} & 8Na_{mnp} \left( 1 - \frac{1}{3} \left( \cos\frac{m\pi}{X} + \cos\frac{n\pi}{Y} + \cos\frac{p\pi}{Z} \right) \right) \\ &= 8 \left( \cos\frac{m\pi x'}{X} \cos\frac{n\pi y'}{Y} \cos\frac{p\pi z'}{Z} - \delta_{(m,n,p)(0,0,0)} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

This finally gives:

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') &= \frac{8}{N} \sum_{m=1}^{X-1} \sum_{n=1}^{Y-1} \sum_{p=1}^{Z-1} \frac{\cos\frac{m\pi x'}{X} \cos\frac{n\pi y'}{Y} \cos\frac{p\pi z'}{Z} \cos\frac{m\pi x}{X} \cos\frac{n\pi y}{Y} \cos\frac{p\pi z}{Z}}{1 - \frac{1}{3} \left( \cos\frac{m\pi}{X} + \cos\frac{n\pi}{Y} + \cos\frac{p\pi}{Z} \right)} \quad (\text{B.8}) \\ &+ \frac{6}{N} \sum_{m=1}^{X-1} \sum_{n=1}^{Y-1} \frac{\cos\frac{m\pi x'}{X} \cos\frac{n\pi y'}{Y} \cos\frac{m\pi x}{X} \cos\frac{n\pi y}{Y}}{1 - \frac{1}{2} \left( \cos\frac{m\pi}{X} + \cos\frac{n\pi}{Y} \right)} + \frac{6}{N} \sum_{p=1}^{Z-1} \frac{\cos\frac{p\pi z'}{Z} \cos\frac{p\pi z}{Z}}{1 - \cos\frac{p\pi}{Z}} \\ &+ \frac{6}{N} \sum_{m=1}^{X-1} \sum_{p=1}^{Z-1} \frac{\cos\frac{m\pi x'}{X} \cos\frac{p\pi z'}{Z} \cos\frac{m\pi x}{X} \cos\frac{p\pi z}{Z}}{1 - \frac{1}{2} \left( \cos\frac{m\pi}{X} + \cos\frac{p\pi}{Z} \right)} + \frac{6}{N} \sum_{n=1}^{Y-1} \frac{\cos\frac{n\pi y'}{Y} \cos\frac{n\pi y}{Y}}{1 - \cos\frac{n\pi}{Y}} \\ &+ \frac{6}{N} \sum_{n=1}^{Y-1} \sum_{p=1}^{Z-1} \frac{\cos\frac{n\pi y'}{Y} \cos\frac{p\pi z'}{Z} \cos\frac{n\pi y}{Y} \cos\frac{p\pi z}{Z}}{1 - \frac{1}{2} \left( \cos\frac{n\pi}{Y} + \cos\frac{p\pi}{Z} \right)} + \frac{6}{N} \sum_{m=1}^{X-1} \frac{\cos\frac{m\pi x'}{X} \cos\frac{m\pi x}{X}}{1 - \cos\frac{m\pi}{X}} \end{aligned}$$

In two dimensions the expression is slightly less imposing:

$$\begin{aligned}
H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') &= \frac{4}{N} \sum_{m=1}^{X-1} \sum_{n=1}^{Y-1} \frac{\cos \frac{m\pi x'}{X} \cos \frac{n\pi y'}{Y} \cos \frac{m\pi x}{X} \cos \frac{n\pi y}{Y}}{1 - \frac{1}{2} \left( \cos \frac{m\pi}{X} + \cos \frac{n\pi}{Y} \right)} \\
&\quad + \frac{4}{N} \sum_{m=1}^{X-1} \frac{\cos \frac{m\pi x'}{X} \cos \frac{m\pi x}{X}}{1 - \cos \frac{m\pi}{X}} + \frac{4}{N} \sum_{n=1}^{Y-1} \frac{\cos \frac{n\pi y'}{Y} \cos \frac{n\pi y}{Y}}{1 - \cos \frac{n\pi}{Y}} \quad (\text{B.9})
\end{aligned}$$

These formulae have the advantage of being exact, which enables us to compute exactly all the quantities studied in this article for such geometries. However, the computation of  $H$  may be computationally expensive for large domains. In the continuous case, the same method can be applied, but  $H$  can only be expressed as an infinite series[4]. We give the result for a 2D rectangle  $X \times Y$ :

$$\begin{aligned}
H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') &= \frac{4}{XY} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos \frac{m\pi x'}{X} \cos \frac{n\pi y'}{Y} \cos \frac{m\pi x}{X} \cos \frac{n\pi y}{Y}}{\left( \frac{m\pi}{X} \right)^2 + \left( \frac{n\pi}{Y} \right)^2} \\
&\quad + \frac{2}{XY} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos \frac{m\pi x'}{X} \cos \frac{m\pi x}{X}}{\left( \frac{m\pi}{X} \right)^2} + \frac{2}{XY} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos \frac{n\pi y'}{Y} \cos \frac{n\pi y}{Y}}{\left( \frac{n\pi}{Y} \right)^2} \quad (\text{B.10})
\end{aligned}$$

Note that all these evaluations lead to  $\bar{H} = 0$ .

### B.1.2 Addition of a site to a domain

When the pseudo-Green function is known for a domain, it is possible to compute the pseudo-Green function for this domain, plus an extra site. We will note  $H^{(0)}$  the known pseudo-Green function for the domain, and  $H^{(1)}$  the pseudo-Green function for this domain plus the extra site. To make things simpler, we will only consider a square 2D or 3D lattice, and an extra site connected to the rest of the domain through a single link. This corresponds to the conditions of Fig.1.3, and can be very useful to model exit problems, when the random walker may exit the domain by a few openings on a reflecting boundary: these openings correspond to these extra sites. The extra site will be denoted as  $E$ , and its neighbor by  $A$  (as approach site).  $N$  is the number of sites of the original lattice. The solution  $H^{(1)}(\mathbf{r}_i|\mathbf{r}_j)$  will have different expression according to whether  $i$  or  $j$  are the exit site. If neither  $i$  nor  $j$  are the exit site, the solution is the following:

$$H_{ij}^{(1)} = H_{ij}^{(0)} - \frac{1}{N+1} \left( H_{iA}^{(0)} + H_{jA}^{(0)} \right) \quad (\text{B.11})$$

This way  $H^{(1)}$  satisfies the definition of  $H$  (1.4), in all the points different from  $A$  (where an additional check will be necessary), since there are  $N+1$  and not  $N$  sites in the extended domain. Moreover, it is symmetrical: since the transition probabilities are symmetrical, this is equivalent to the summing condition (1.5).

Physically, the addition of an extra point is equivalent a small negative source in  $A$ . The equation (1.4) for  $E$  can give the value of  $H^{(1)}(\mathbf{r}_i|\mathbf{r}_E)$ . Indeed we get:

$$H_{iE}^{(1)} = \frac{2d-1}{2d}H_{iE}^{(1)} + \frac{1}{2d}H_{iA}^{(1)} + \delta_{iE} - \frac{1}{N+1} \quad (\text{B.12})$$

This gives:

$$H_{iE}^{(1)} = H_{iA}^{(1)} + 2d \left( \delta_{iE} - \frac{1}{N+1} \right) \quad (\text{B.13})$$

For  $i \neq E$ , this gives:

$$H_{iE}^{(1)} = H_{iA}^{(0)} - \frac{1}{N+1} \left( H_{iA}^{(0)} + H_{AA}^{(0)} + 2d \right) \quad (\text{B.14})$$

and, finally:

$$H_{EE}^{(1)} = H_{AA}^{(0)} - \frac{1}{N+1} \left( 2H_{AA}^{(0)} + 4d \right) + 2d \quad (\text{B.15})$$

It can be checked that the equation (1.4) is indeed satisfied for the point  $A$ . This process can be iterated if necessary to add more points to the domain. However, it can quickly become quite complicated. If the point added has two or more neighbours, things start to be a bit more complicated, the expression of  $H^{(1)}$  in the former domain looks like:

$$H_{ij}^{(1)} = H_{ij}^{(0)} - \alpha_1 \left( H_{iA_1}^{(0)} + H_{jA_1}^{(0)} \right) - \alpha_2 \left( H_{iA_2}^{(0)} + H_{jA_2}^{(0)} \right) \quad (\text{B.16})$$

Physically, negative sources have to be added on both neighbors, but the intensity  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  of these sources has to be set by solving the equations (1.4) for the extra point and its neighbors.

### B.1.3 Disks and spheres for the continuous pseudo-Green functions

In the continuous case there is however a case where the pseudo-Green function is known exactly: if the domain is a disk or sphere of radius  $b$ . We will simply give the results; the detailed computation can be found in [4]. In both formulas, we use the image of  $\mathbf{r}'$ , that we note  $\tilde{\mathbf{r}}'$ , which is aligned with  $\mathbf{r}$  and the center of the disk/sphere  $O$ , and at a distance  $\tilde{r}' = b^2/r'$ . We note  $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ ,  $\tilde{R} = |\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{r}}'|$ , and  $\mu = \cos \gamma$ ,  $\gamma$  being the angle between  $\mathbf{r}$  and  $\mathbf{r}'$ . In two dimensions, the result is the following:

$$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \frac{1}{2\pi} \left( \ln \frac{b}{R} + \ln \frac{b}{\tilde{R}} + \ln \frac{b}{r'} + \frac{r^2 + r'^2}{2b^2} \right) \quad (\text{B.17})$$

The first term corresponds to  $G_0$ , the second to the image of  $\mathbf{r}'$ , the third term is needed to ensure the symmetry of  $H$ , and the last term corresponds to the  $-1/V$

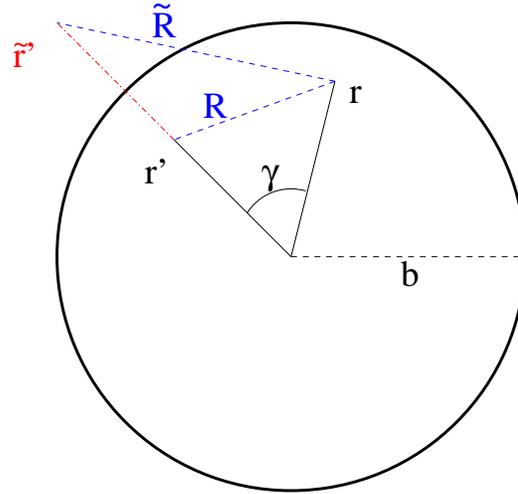


Figure B.1: Schematic picture of the quantities used in the computation of  $H(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ .

term in the definition of the pseudo-Green function. The three-dimensional result is a bit more complicated, with a logarithmic term whose physical signification is unclear:

$$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{1}{R} + \frac{b}{r'R} - \frac{1}{b} \ln \left( \frac{r'\tilde{R}}{b^2} + 1 - \frac{rr'\mu}{b^2} \right) + \frac{r^2 + r'^2}{2b^3} \right) \quad (\text{B.18})$$

These results are very useful by themselves, but they will also be useful to approximate  $H$  near a curved boundary, as we will see in the following. The result for a sphere can also be used to estimate  $\bar{H}$  when one uses the approximation  $H = G_0$  in non-elongated 3D domains. Indeed the exact result enables one to take into account the corrections to  $G_0$ , which are negligible when the source and the target are close, but give a substantial correction to the value of  $\bar{H}$ . To compute  $\bar{H}$ , one can use Eq. (2.13), and choose for  $\mathbf{r}$  the centre of the sphere. We have in this case:

$$H(\mathbf{r}'|\mathbf{r} = 0) = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{1}{R} + \frac{R^2}{2b^3} \right) \quad (\text{B.19})$$

A constant  $(1 - \ln(2))/(4\pi b)$  has been suppressed, in order to have a final result relevant for the approximation  $H = G_0$ . Remember here that  $H$  is defined up to a constant, and that the approximation  $H = G_0$  is a way to impose this constant. From this expression of  $H$  it is straightforward to get an expression for  $\bar{H}$ :

$$\bar{H} = \frac{3}{5} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} V^{-1/3} \quad (\text{B.20})$$

If one wants to use this result in the discrete case, it must be noted that the continuous limit of the discrete model corresponds to  $D = 1/2d$  and not  $D = 1$ .

This diffusion coefficient is included in the discrete pseudo-Green function, and the discrete estimation of  $\bar{H}$  is thus:

$$\bar{H} = \frac{18}{5} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} V^{-1/3} \quad (\text{B.21})$$

### B.1.4 Surface of spheres

Another case where we can compute exactly  $H$  is the case of the surface of a sphere. Indeed in this case we have exactly:

$$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = -\frac{1}{2\pi} \ln |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \quad (\text{B.22})$$

Since  $H$  is isotropic in this case it simplifies things:  $G_0(a) + H^*(\mathbf{r}_T|\mathbf{r}_T)$  can be replaced by  $H(a)$  in Eq.(2.17) This gives back the result obtained by a straightforward computation of the FPTs in a sphere [21]. Moreover this will give good approximations of all the two-target quantities, which was, to our knowledge, not known until now. This result is not used elsewhere in the paper, but is however important due to the physical relevance of the diffusion on the surface of a sphere.

## B.2 Use of the approximations

The next step is to study cases where no exact formula for  $H$  is known. The simplest approximation to  $H$  is the infinite-space Green function  $G_0$ , but, as we see in the following numerous numerical simulations, this approximation is often unsatisfying if one needs more than an order of magnitude. We thus present a wide range of other approximations. Before we present them, it must be emphasised that, in general, all the  $H$  terms should be derived with the same approximation:  $H$  is defined up to a constant, and this constant depends of the approximation used! However, for complicated expression involving  $H$ , this constraint can be relaxed: if the expression can be decomposed into terms of the form  $(H(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2) - H(\mathbf{r}_3|\mathbf{r}_4))$ , these terms may be computed with different approximations, since they do not depend on the constant up to which  $H$  is defined. For example, in the two-target problem, we have  $P_1 = \frac{H_{1s} + H_{02} - H_{2s} - H_{12}}{H_{01} + H_{02} - 2H_{12}}$ . We can use if necessary two approximations, one accurate around  $T_1$ , which we note  $H^{(1)}$ , and another accurate around  $T_2$ , which we note  $H^{(2)}$ . Then, to compute  $P_1$ , we use them the following way:

$$P_1 = \frac{H_{1s}^{(1)} + H_{02}^{(2)} - H_{2s}^{(2)} - H_{12}^{(1)}}{H_{01}^{(1)} + H_{02}^{(2)} - H_{12}^{(1)} - H_{12}^{(2)}} \quad (\text{B.23})$$

In the following we will exclusively test the accuracy of the approximations by estimating the FPT. We will thus not use this particular trick, but it is useful to keep it in mind if one has for example to deal with two targets near two different boundaries.

## B.3 Boundary approximations

The first kind of approximations we can use is the *boundary approximations*. This means that we will pay attention to the effect of a boundary near the target, but will ignore the volume effects (typically we will ignore the term  $-1/N$  or  $-1/V$  in the definition of  $H$ ) The order of the magnitude of the correction brought by these terms is of about  $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2/N$  in the discrete case, or  $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2/4A$  in the 2D continuous case,  $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2/6V$  in the 3D continuous case. We can see one important thing: in three dimensions this correction is often negligible (its order of magnitude is at most  $N^{-1/3}$  in the discrete case,  $V^{-1/3}$  in the continuous case). However it is not the case in two dimensions, where this correction cannot be neglected. The results of this part will thus essentially be used either on three dimensions when the target is near a boundary, or in two dimensions when both the target and the source are near the same boundary.

### B.3.1 Planar boundaries

The simplest type of boundary which can be treated is the planar boundaries, both in the continuous and discrete case. If we note  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  the point symmetrical to  $\mathbf{r}$  with respect to the boundary, then the local approximation:

$$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + G_0(\mathbf{r} - \mathbf{s}(\mathbf{r}')) \quad (\text{B.24})$$

satisfies the boundary conditions on the flat boundary, and is symmetric. It thus can be a good approximation for the pseudo-Green function.

Figs. B.2 and B.3 show that this approximation can work very well in three dimensions, at least as long as the target is far from any other boundary! Fig. B.5 shows the application to the continuous case. The approximation works very well as long as the source is not too close to another boundary, but is less accurate (even if it still is an improvement compared to the basic approximation  $H = G_0$ ). The reason for that is that the boundaries are not very far from the target (about 10 target radii, whereas the opposite boundary is 40 lattice steps away in Fig. B.3). To take this into account, one can add to  $H$  the contributions due to the reflexions in other boundaries, and even, if we are near a corner, the contributions due to the reflexions in several boundaries. If we take into account two boundaries 1 and 2, for example, we can have an expression of the type  $H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + G_0(\mathbf{r} - \mathbf{s}_1(\mathbf{r}')) + G_0(\mathbf{r} - \mathbf{s}_2(\mathbf{r}')) + G_0(\mathbf{r} - \mathbf{s}_1(\mathbf{s}_2(\mathbf{r}')))$  We used this kind of expression for the orange curve in Fig. B.5, to take into account the fact that the source is in a corner for  $x = 0$ . This indeed improves the evaluation when the source is near this corner. In the 2D case the accuracy is not as good as in the 3D case (see Figs. B.3 and B.4) but this correction is still a clear improvement compared to the basic approximation  $H = G_0$ !

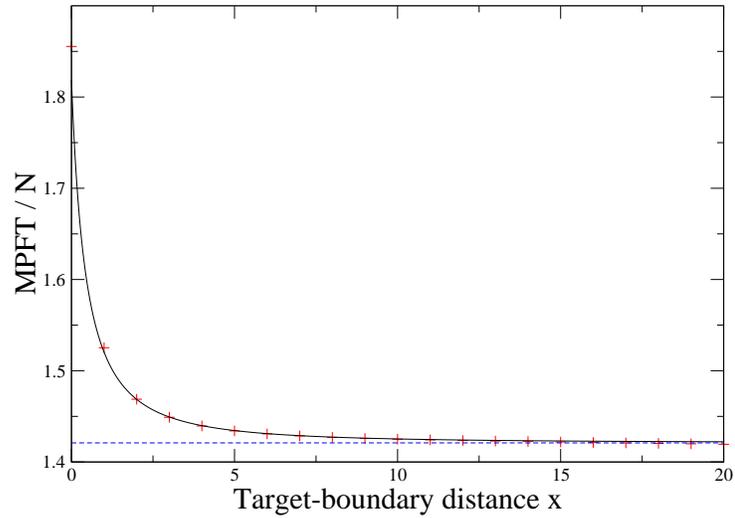


Figure B.2: Discrete random walk - Influence of the distance between the boundary and the target; the domain is a 3D cube of side 41 centered on  $(0, 0, 0)$ , the target is at  $(x - 20, 0, 0)$  and the source is at  $(x - 15, 0, 0)$ ; blue dashed line: approximation  $H = G_0$ ; black solid line: local approximation taking into account the boundary.

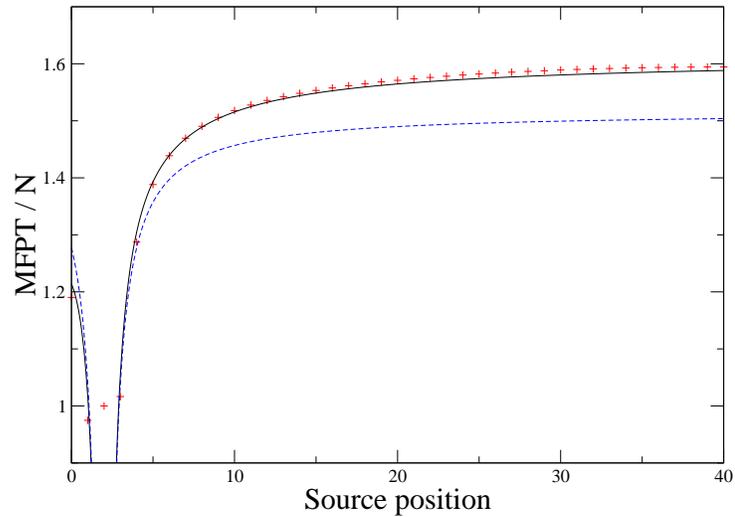


Figure B.3: Discrete random walk - Influence of the position of the source; the domain is a 3D cube of side 41 centered on  $(0, 0, 0)$ , the target is at  $(-18, 0, 0)$  and the source is at  $(x - 20, 0, 0)$ ; blue dashed line: approximation  $H = G_0$ ; black solid line: local approximation taking into account the boundary.

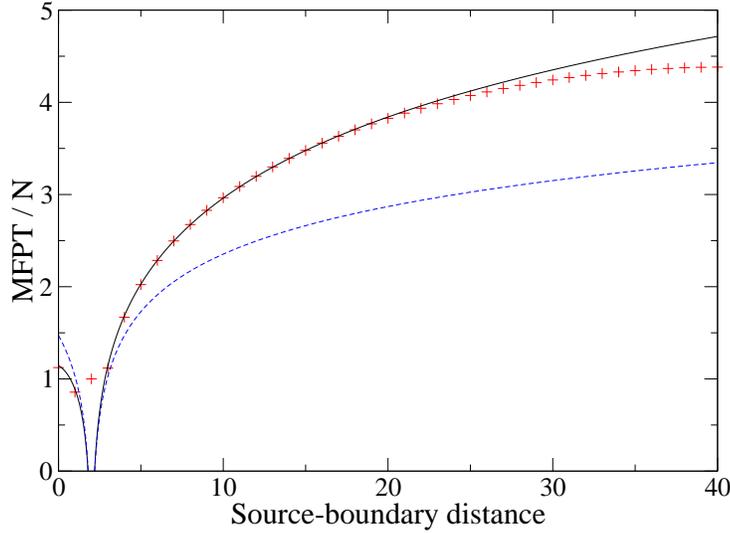


Figure B.4: Discrete random walk - Influence of the position of the source; the domain is a 2D square of side 41 centered on  $(0, 0, 0)$ , the target is at  $(-18, 0)$  and the source is at  $(x - 20, 0)$ ; blue dashed line: approximation  $H = G_0$ ; black solid line: local approximation taking into account the boundary.

### B.3.2 Curved boundaries

For obvious reasons, we will only have to consider the problem of curved boundaries in the continuous problem. We already have for this a ready-to-use result, which are the exact results for the sphere and the circle (Eqs. (B.17) and (B.18)). Thus, near an inward-curved boundary, we will simply approximate  $H$  by the  $H$  for the circle/sphere whose center is the center of curvature of the boundary. Note that in three dimensions this can only work if the boundary can be fitted by a spherical boundary; otherwise we do not have an accurate approximation. This approximation has been confronted with numerical simulation (see Fig. B.6 and B.7). This approximation is indeed very good, except again when the source is near a corner (for low  $x$  in Fig. B.6, for low and high  $\theta$  in Fig. B.7).

For outward-curved boundaries, we also can use the known result for a reflecting disk or sphere in an infinite domain [4]: we use the same notations as in B.1.3 (cf. Fig. B.1), but noting that both  $\mathbf{r}$  and  $\mathbf{r}'$  are outside of the disk (or sphere) of radius  $b$ , and  $\tilde{\mathbf{r}}'$  is inside. Then, we have the following expressions for  $H$  :

$$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \frac{1}{2\pi} \left( \ln \frac{b}{R} + \ln \frac{b}{\tilde{R}} + \ln \frac{r}{b} \right) \quad (\text{B.25})$$

in two dimensions, and:

$$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{1}{R} + \frac{b}{r'\tilde{R}} + \frac{1}{b} \ln \left( \frac{rr'(1-\mu)/b^2}{r'\tilde{R}/b^2 + 1 - rr'\mu/b^2} \right) \right) \quad (\text{B.26})$$

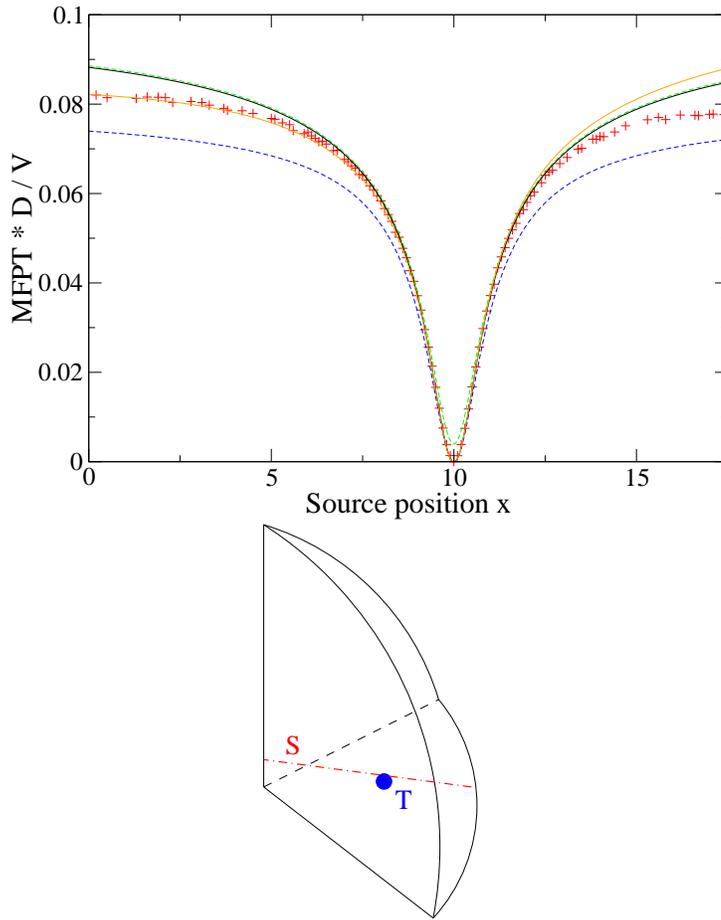


Figure B.5: 3D Brownian motion: the domain is an eight of sphere; the sphere is of radius 25, centered on  $(0, 0, 0)$ , and the domain is reduced to positive coordinates. The target is in  $(10, 10, 2)$ , and the source is in  $(x, x, 3)$ . Red crosses: numerical simulations; blue dashed curve: basic approximation  $H = G_0$ ; green dashed curve: approximation (2.17), with  $H$  taking into account the nearest boundary; solid black curve: approximation (D.10) with the same  $H$ ; solid orange curve: same approximation, with the  $H$  taking into account the reflexions into the  $(x = 0)$  and  $(y = 0)$  planes.

in three dimensions.

## B.4 Uniform approximations

This kind of approximation explicitly takes into account the  $-1/N$  or  $-1/V$  term in the definition of  $H$ , and thus will be especially useful in two dimensions. We will have two kinds of uniform approximations, the *central* uniform approximation,

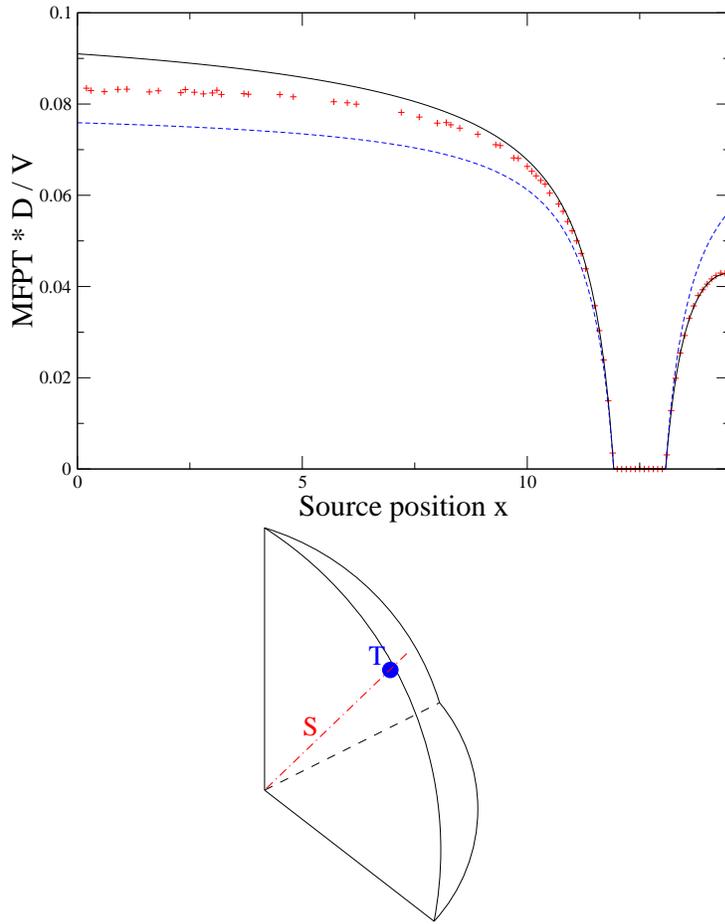


Figure B.6: Same domain as in Fig. B.5; the target is in  $(12.5, 12.5, 12.5)$ , and the source in  $(x, x, x)$ . Blue dashed line: result with  $H = G_0$ ; solid black line: estimated FPT, taking into account the presence of the curved boundary. The position of the target (blue sphere) and possible positions of the source (red dashed line) are schematized.

which takes into account the presence of boundaries in a mean-field way, and thus should be used when the target is in the middle of the domain, and the *mixed* uniform approximation, which takes into account explicitly the presence of a precise boundary, which we call the *reference boundary*, while the presence of the other boundaries is treated in a mean-field way. This one should thus be used when the target is near a boundary. We will make all the computations in two dimensions, since it is where the uniform approximations are the most useful. We will also mainly focus on the continuous case, but the results can easily be adapted to the discrete case. We will use as a trial domain a quarter of disk, for which we do not know the exact  $H$ , and which has both curved and flat boundaries.

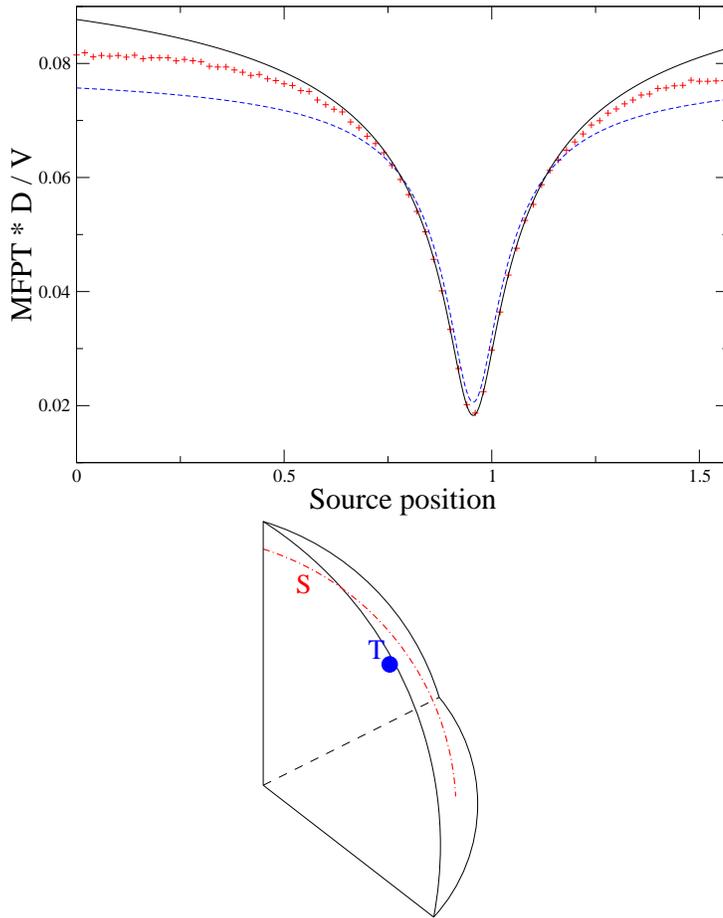


Figure B.7: Same domain as in Fig. B.5; the target is in  $(12.5, 12.5, 12.5)$ , and the source in  $((23/\sqrt{2}) \sin \theta, (23/\sqrt{2}) \sin \theta, 23 \cos \theta)$ . Blue dashed line: result with  $H = G_0$ ; solid black line: estimated FPT, taking into account the presence of the curved boundary. The position of the target (blue sphere) and possible positions of the source (red dashed line) are schematized.

### B.4.1 Central uniform approximation

The principle of this approximation is to approximate  $H^*$  by a second degree polynomial.  $H^*$  must satisfy the following equation:

$$\Delta H^*(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \frac{1}{V} \tag{B.27}$$

or a similar equation in the discrete case. We approximate  $H^*$  the following way (in two dimensions, the extension to three dimensions is straightforward):

$$H^*(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \alpha_1 \left[ (x - x_0)^2 + (x' - x_0)^2 \right] + \alpha_2 \left[ (y - y_0)^2 + (y' - y_0)^2 \right] + \alpha_3 (x - x')^2 + \alpha_4 (y - y')^2 \tag{B.28}$$

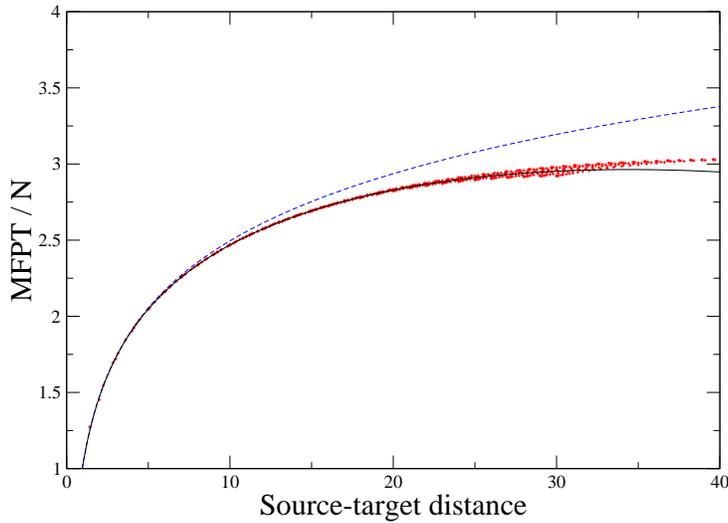


Figure B.8: The domain is a square of side 61, the target is in the middle of it and the source takes all possible position on the lattice. In this case the estimated MFPT with  $H = G_0$  (blue dashed curve) and with the central uniform approximation (black solid line) depend only of the source-target distance. The red crosses denote numerical simulations.

With the relation

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = \frac{1}{2A} \quad (\text{B.29})$$

(the sum is  $2N$  for the 2D discrete case) We thus have six variables to find: the coordinates of the reference point  $\mathbf{r}_0$ , and the four  $\alpha$  variables, and only one equation to relate them. Also note that the axes have to be set. To find values for these variables we will use a somewhat crude approximation, which is to put the reference point at the domain's center of gravity; the axes are then set to be the principal axes of the domain (i.e.  $\int_{\mathcal{D}}(x - x_0)(y - y_0)dxdy = 0$ ). Then, we will balance the influence of the two directions: we would like to have:

$$\int_{\mathcal{D}}(\alpha_1 + \alpha_3)(x - x_0)^2dxdy = \int_{\mathcal{D}}(\alpha_2 + \alpha_4)(y - y_0)^2dxdy \quad (\text{B.30})$$

Noting

$$K_x = \int_{\mathcal{D}}(x - x_0)^2dxdy \quad (\text{B.31})$$

$$K_y = \int_{\mathcal{D}}(y - y_0)^2dxdy, \quad (\text{B.32})$$

this gives:

$$\alpha_1 + \alpha_3 = \frac{1}{2A} \frac{K_y}{K_x + K_y} \quad (\text{B.33})$$

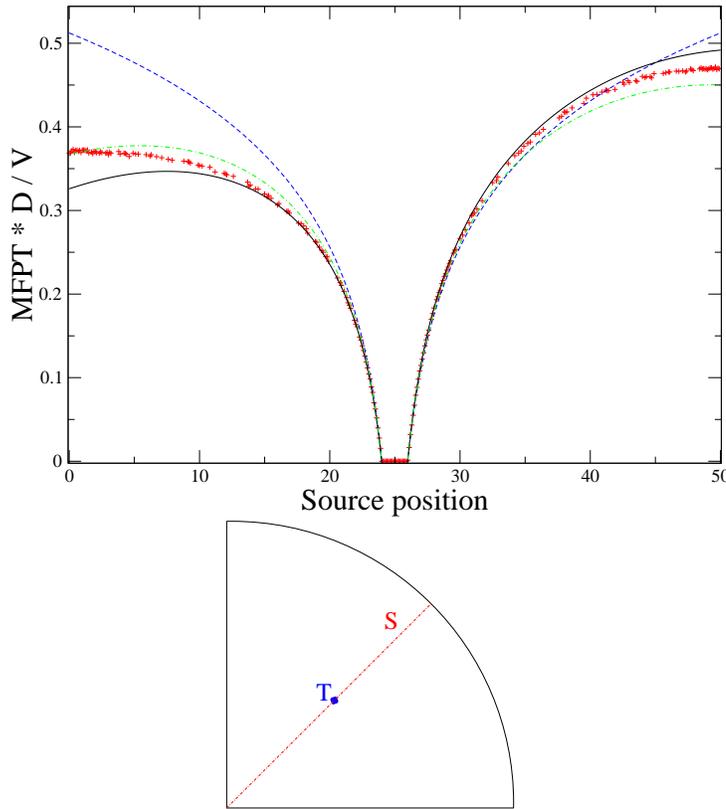


Figure B.9: The domain is a 2D quarter of disk, the disk being of radius 50, centered on  $(0,0)$ , and the domain is reduced to positive coordinates. The target is in  $(25/\sqrt{2}, 25/\sqrt{2})$ , and the source is in  $(x/\sqrt{2}, x/\sqrt{2})$ . Red crosses: numerical simulations; blue dashed line: result with  $H = G_0$ ; solid black line: estimated MFPT,  $H$  being computed with the central uniform approximation; green dashed line: estimated MFPT,  $H$  being computed with the uniform approximation, but with different values of the  $\alpha$  terms, i.e. the sum  $\alpha_1 + \alpha_3$  remains the same but  $\alpha_3 = \alpha_4 = 0$ . The position of the target (blue sphere) and possible positions of the source (red dashed line) are schematized.

$$\alpha_2 + \alpha_4 = \frac{1}{2A} \frac{K_x}{K_x + K_y} \quad (\text{B.34})$$

Stopping the computation here, and taking for example  $\alpha_3 = \alpha_4 = 0$  yields unsatisfying results (see the green curves in Fig.B.9, B.10 and B.11). To proceed further, one may notice that on the exactly computable case of a disk, we have, to the second order in  $\mathbf{r}$  and  $\mathbf{r}'$ :

$$H^*(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \frac{1}{4A} (2\mathbf{r}^2 + 2\mathbf{r}'^2 - (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2) \quad (\text{B.35})$$

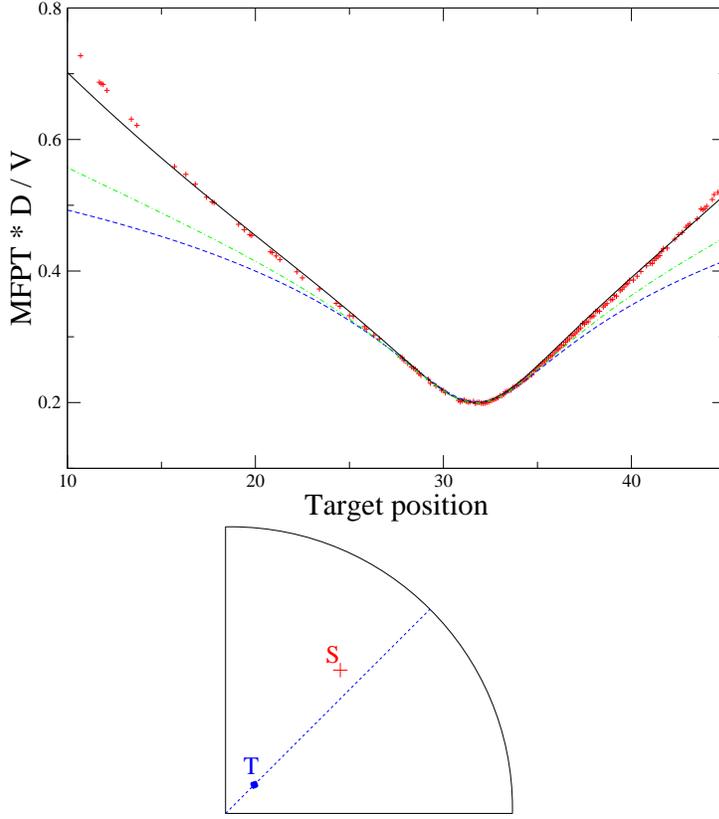


Figure B.10: Same domain as in Fig. B.9; the target is in  $(x/\sqrt{2}, x/\sqrt{2})$ , and the source in  $(20, 25)$ . The curves have the same meaning as in Fig. B.9. The possible positions of the target (blue line) and the position of the source (red cross) are schematized.

From this special case we can set the quantities  $\alpha_1/\alpha_3$  and  $\alpha_2/\alpha_4$  to  $-2$ . And we finally have:

$$\alpha_1 = \frac{1}{A} \frac{K_y}{K_x + K_y} \tag{B.36}$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{A} \frac{K_x}{K_x + K_y} \tag{B.37}$$

$$\alpha_3 = -\frac{1}{2A} \frac{K_y}{K_x + K_y} \tag{B.38}$$

$$\alpha_4 = -\frac{1}{2A} \frac{K_x}{K_x + K_y} \tag{B.39}$$

This estimation of  $H$  works quite well when compared to numerical simulations: an estimate of its range of validity would be as long as the target is closer to the reference point than it is to any boundary. Among the numerical simulation one

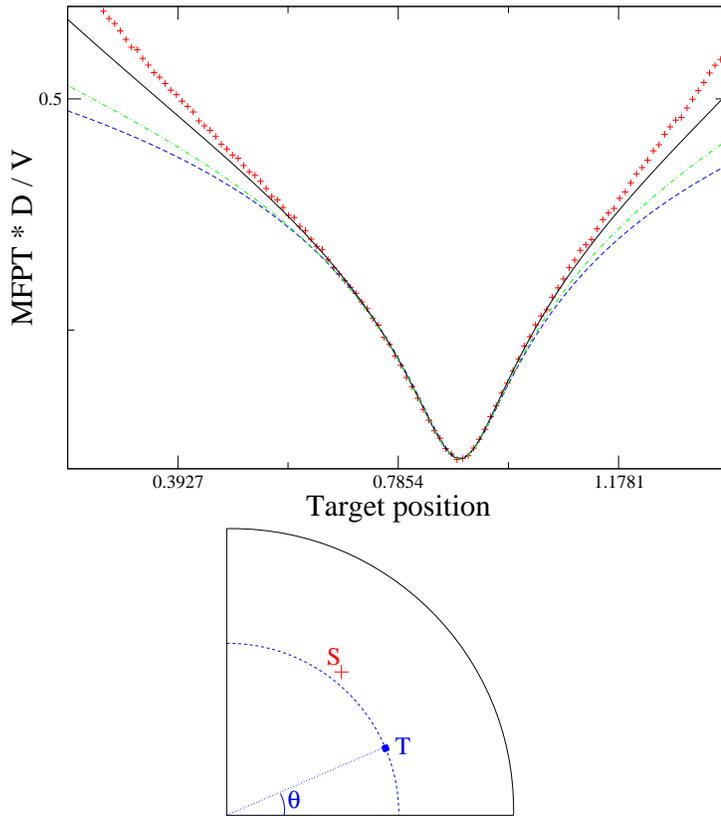


Figure B.11: Same domain as in Fig. B.9; the target is in  $(30 \cos \theta, 30 \sin \theta)$ , and the source in  $(20, 25)$ . The curves have the same meaning as in Fig. B.9. The possible positions of the target (blue line) and the position of the source (red cross) are schematized.

can find (Fig. B.8) a simulation for the discrete random walk, in a case where the approximation works very well (target centered, with a domain almost isotropic). We made three other simulations (Fig. B.9, B.10 and B.11) for the continuous case, the domain being the quarter of the disk. We see that the central uniform approximation clearly improves the accuracy of the estimation, and that the choice made for the  $\alpha$  coefficients gives good results.

### B.4.2 Mixed uniform approximation

The goal of the mixed uniform approximation is to account both for a boundary near the target and a source far away. The principle is to add to the basic boundary approximation a quadratic correction similar to the correction used for the central uniform approximation. The simplest case is the case of a planar boundary. In this case, the main axes are clear: we can take the  $x$  axis in the direction of

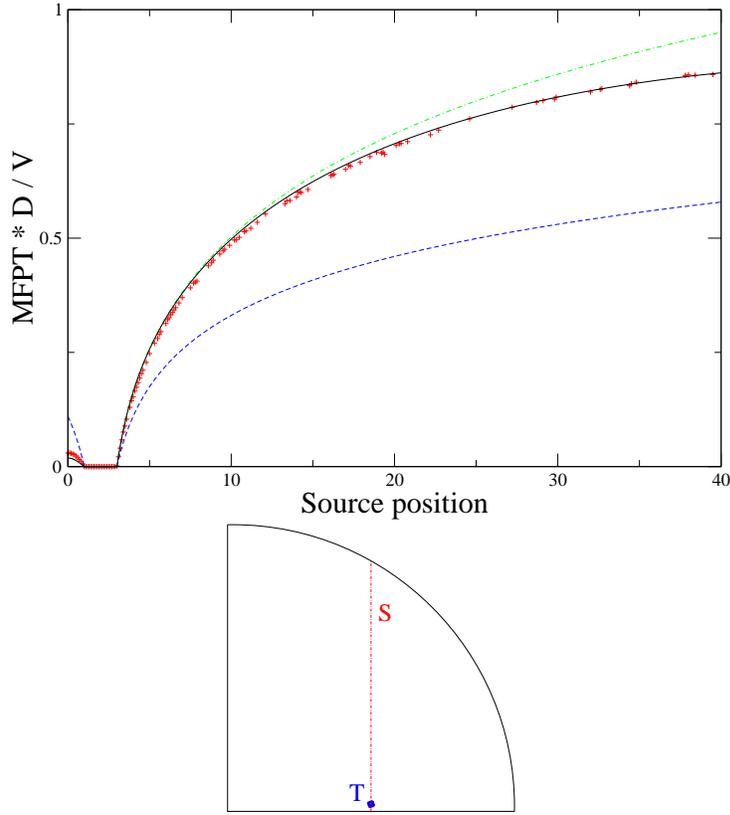


Figure B.12: Same domain as in Fig. B.9; the target is in  $(25, 2)$ , and the source in  $(25, x)$ . Black curve: mixed uniform approximation; green dashed curve: basic boundary approximation; blue dashed curve:  $H = G_0$ ; red crosses: numerical simulations. The position of the target (blue disk) and possible positions of the source (red line) are schematized.

the boundary, and the  $y$  axis perpendicular to the boundary, with  $y = 0$  on the boundary. To satisfy the boundary conditions, we must have  $y_0 = 0$ , and  $\alpha_4 = 0$ . For the rest we can use almost the same method as previously: we define

$$K_x = \int_{\mathcal{D}} (x - x_0)^2 dx dy \quad (\text{B.40})$$

$$K_y = \int_{\mathcal{D}} (y - y_0)^2 dx dy, \quad (\text{B.41})$$

and thus we have:

$$\alpha_1 = \frac{1}{A} \frac{K_y}{K_x + K_y} \quad (\text{B.42})$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2A} \frac{K_x}{K_x + K_y} \quad (\text{B.43})$$

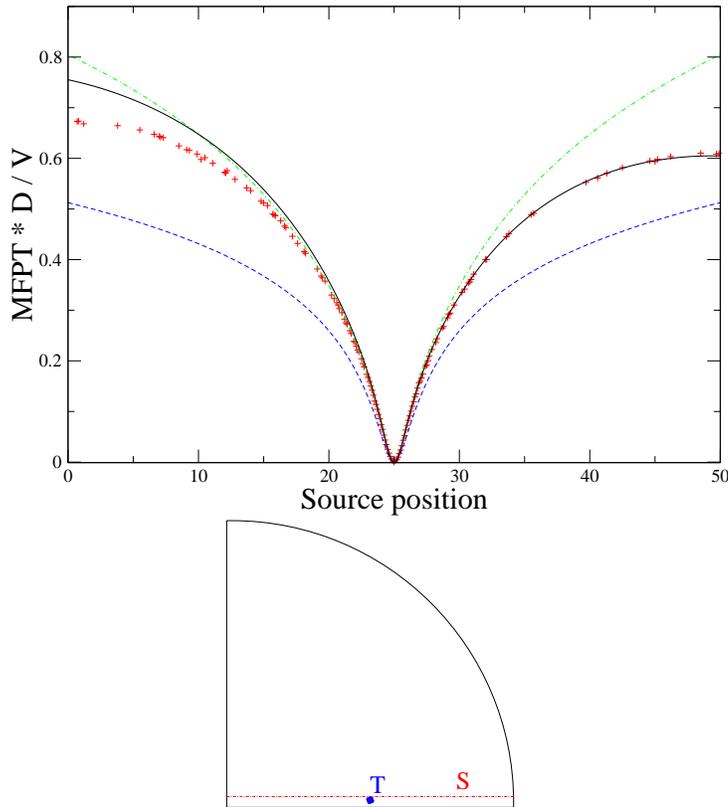


Figure B.13: Same domain as in Fig. B.9; the target is in  $(25, 2)$ , and the source in  $(x, 3)$ . The curves have the same meaning as in Fig. B.12. The position of the target (blue disk) and possible positions of the source (red line) are schematized.

$$\alpha_3 = -\frac{1}{2A} \frac{K_y}{K_x + K_y} \quad (\text{B.44})$$

$$\alpha_4 = 0 \quad (\text{B.45})$$

The numerical simulations (Fig. B.12 and B.13) show that this approximation brings a significant improvement to the basic boundary approximation.

The case of curved boundary conditions is slightly more tricky; indeed, the basic approximation used for inward-curved boundary satisfies  $-\Delta H = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - 1/(\pi a^2)$ , where  $a$  is the radius of curvature of the boundary. We define the axes the following way: the point  $\mathbf{r}_0$  will be the projection of the center of gravity on the boundary (approximated by a circle); the  $x$  axis will be tangent to the boundary at  $\mathbf{r}_0$ , and the  $y$  axis will be perpendicular. After that, we define  $K_x$  and  $K_y$  as before, with  $x_0 = y_0 = 0$ , and set the  $\alpha$  terms the following way:

$$\alpha_1 = \frac{1}{A} \frac{K_y}{K_x + K_y} - \frac{5}{6\pi a^2} \quad (\text{B.46})$$

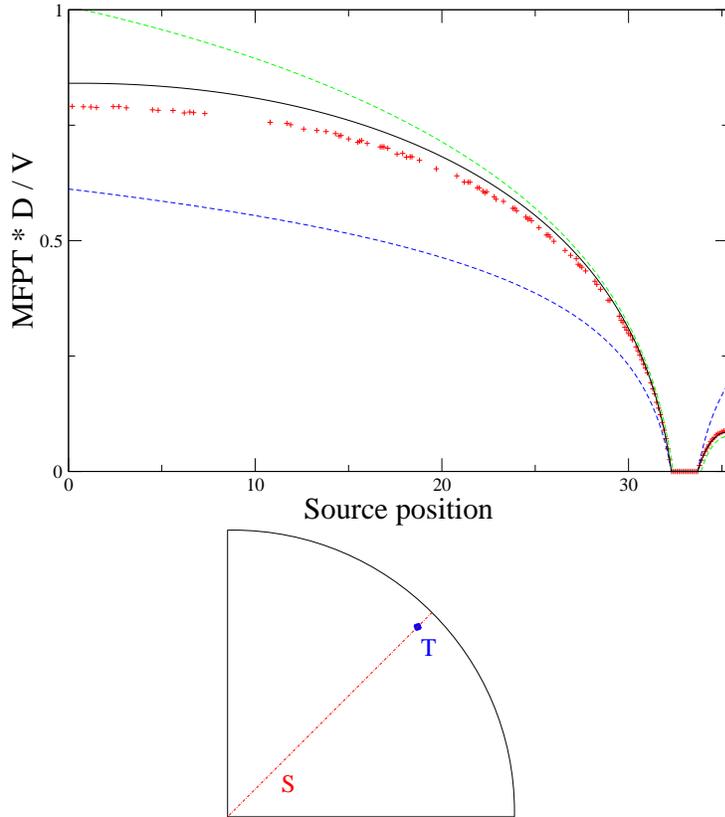


Figure B.14: Same domain as in Fig. B.9; the target is in  $(33, 33)$ , and the source in  $(x, x)$ . The curves have the same meaning as in Fig. B.12. The position of the target (blue disk) and possible positions of the source (red line) are schematized.

$$\alpha_2 = \frac{1}{2A} \frac{K_x}{K_x + K_y} - \frac{1}{12\pi a^2} \quad (\text{B.47})$$

$$\alpha_3 = -\frac{1}{2A} \frac{K_y}{K_x + K_y} + \frac{5}{12\pi a^2} \quad (\text{B.48})$$

$$\alpha_4 = 0 \quad (\text{B.49})$$

The constant additional terms are set in order to ensure that, if the domain is a circle, all the  $\alpha$  terms are indeed 0 and we have the exact  $H$ . Indeed in the case of a disk we get  $K_x = 5\pi a^4/4$ , and  $K_y = \pi a^4/4$ , with an area  $A = \pi a^2$ . This approximation has been tested by numerical simulations (Fig. B.14 and B.15), and also gives good results.

For an outward-curved boundary we proceed similarly, except that the basic approximation satisfies  $-\Delta H = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ , and thus the  $\alpha$  terms have the same expression as in the flat boundary case; this approximation has also been tested by numerical simulations (Figs. B.16 and B.17)

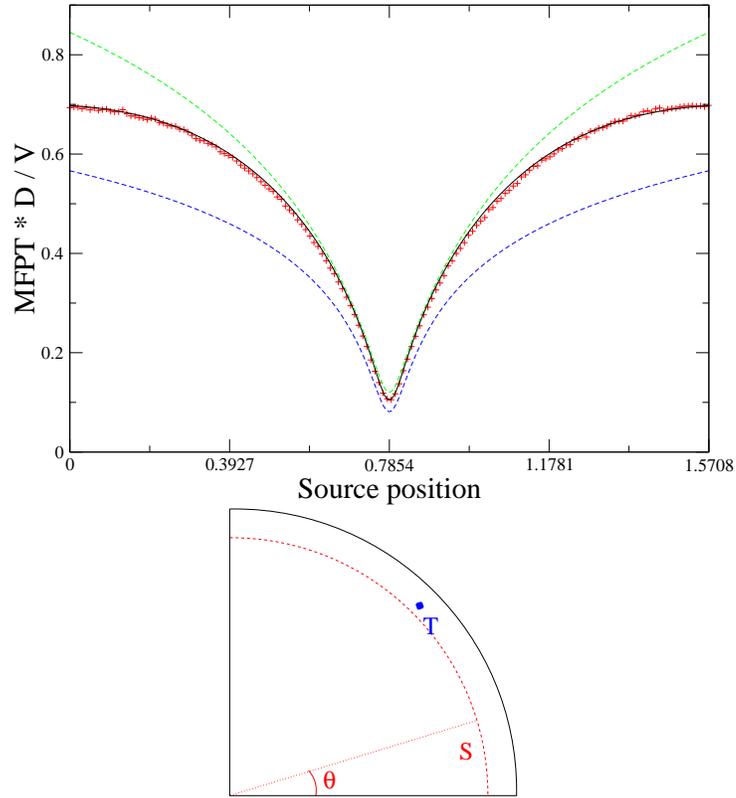


Figure B.15: Same domain as in Fig. B.9; the target is in  $(33, 33)$ , and the source in  $(45 \cos \theta, 45 \sin \theta)$ . The curves have the same meaning as in Fig. B.12. The position of the target (blue disk) and possible positions of the source (red line) are schematized.

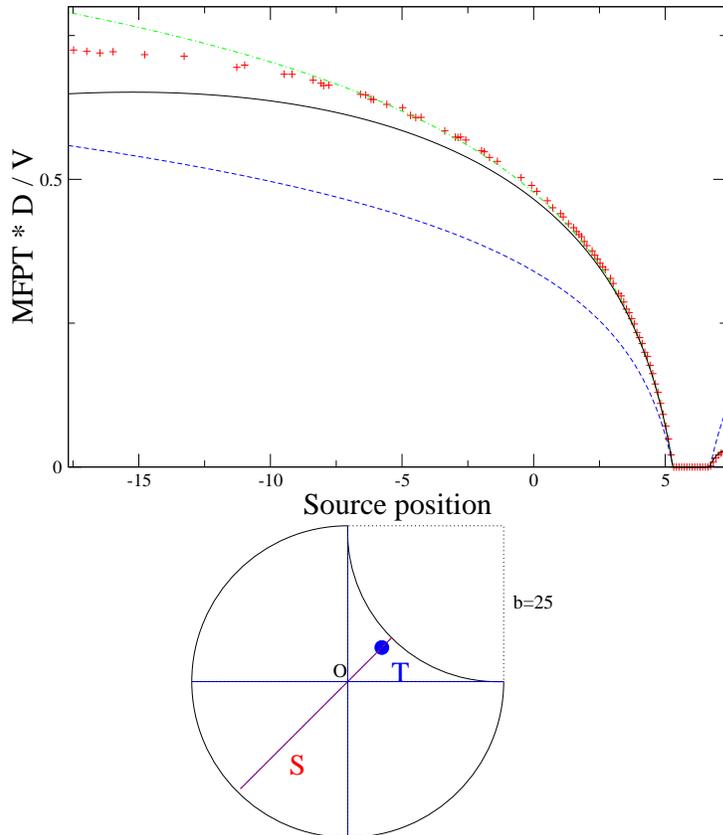


Figure B.16: The domain is schematized: it is a disk of radius 25, modified in its right-top quarter; the target is in  $(6, 6)$  and the source in  $(x, x)$ . The curves have the same meaning as in Fig. B.12. The position of the target (blue disk) and possible positions of the source (red line) are schematized.

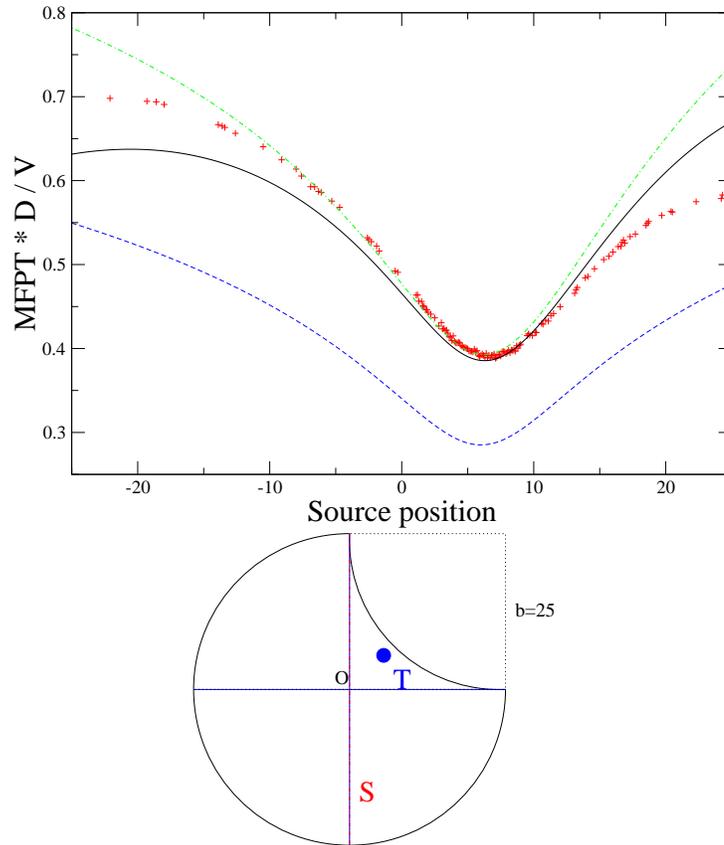


Figure B.17: Same domain as in Fig. B.16; the target is in  $(6, 6)$ , and the source in  $(0, x)$ . The curves have the same meaning as in Fig. B.12. The position of the target (blue disk) and possible positions of the source (red line) are schematized.

# Appendix C

## Computation of the higher-order moments

### C.1 Discrete case

In this part we will compute the higher-order moments of the FPT. To do this, we start from an extension of Kac's formula (see Appendix E), which is the relation between the Laplace transforms of the first-return time (FRT) to the subset  $\Sigma$ , averaged on  $\Sigma$ , and of the FPT to this subset, the starting point being averaged over the complementary subset  $\bar{\Sigma}$ .

$$\pi(\Sigma) (\langle e^{-s\mathbf{T}} \rangle_{\Sigma} - e^{-s}) = (1 - \pi(\Sigma)) (e^{-s} - 1) \langle e^{-s\mathbf{T}} \rangle_{\bar{\Sigma}} \quad (\text{C.1})$$

Both averages are weighted by the stationary probability  $\pi$ , in the following sense:

$$\langle \varphi(\mathbf{T}) \rangle_{\Sigma} = \frac{1}{\pi(\Sigma)} \sum_{i \in \Sigma} \pi(\mathbf{r}_i) \sum_{t=1}^{\infty} p_i(\mathbf{T} = t) \varphi(t) \quad (\text{C.2})$$

$$\langle \varphi(\mathbf{T}) \rangle_{\bar{\Sigma}} = \frac{1}{1 - \pi(\Sigma)} \sum_{i \notin \Sigma} \pi(\mathbf{r}_i) \sum_{t=1}^{\infty} p_i(\mathbf{T} = t) \varphi(t), \quad (\text{C.3})$$

where  $p_i(\mathbf{T} = t)$  is the probability for the FRT (or the FPT, according to whether the point  $i$  belongs to  $\Sigma$  or not) to be  $t$ , if the random walk starts from the point  $i$ . To apply the equation (C.1) to the determination of the FPTs, we will use the modified graph of Appendix A. We may then notice that the FPT from any point of the graph (except target) is the same on the original graph and on the modified graph: indeed, the behaviour of a random walk is exactly the same on both lattices as long as they do not reach  $T$ , and what happens afterwards does not matter. Moreover, the FRT to  $T$  is still the FPT from  $S$  to  $T$ , plus one. Thus if we apply the formula (C.1) to the modified graph,  $\Sigma$  being reduced to  $T$ , we get

the following relation between the Laplace transform of the FPT from  $S$  and the FPT averaged over the whole set of points (without  $T$ ):

$$J (\langle e^{-s\mathbf{T}} \rangle_S - 1) = (1 - J) (1 - e^s) \langle e^{-s\mathbf{T}} \rangle_{\bar{\Sigma}} \quad (\text{C.4})$$

$J$  is still  $\pi(\mathbf{r}_T)$ . We must pay attention to one thing: the average over  $\bar{\Sigma}$  is weighted by the weights for the stationary distribution of the modified lattice. To go further we will have to consider *all* the modified lattices with  $T$  as target point, the starting point being any point of the set. We will denote  $\pi_i$  the stationary distribution associated with the modified graph whose starting point is  $i$ , and  $J_i = \pi_i(\mathbf{r}_T)$ . Thus, we may note:

$$J_i (\langle e^{-s\mathbf{T}} \rangle_i - 1) = (1 - e^s) \sum_{j \neq T} \pi_i(\mathbf{r}_j) \langle e^{-s\mathbf{T}} \rangle_j \quad (\text{C.5})$$

From this, we may deduce the recurrence equation for the moments:

$$\langle \mathbf{T}^n \rangle_i = \frac{1}{J_i} \sum_{m=1}^n \sum_{j \neq T} (-1)^{m+1} \binom{n}{m} \pi_i(\mathbf{r}_j) \langle \mathbf{T}^{n-m} \rangle_j \quad (\text{C.6})$$

We may thus compute explicitly the second moment.

$$\langle \mathbf{T}^2 \rangle_i = \frac{1}{J_i} \sum_{j \neq T} \pi_i(\mathbf{r}_j) (2 \langle \mathbf{T} \rangle_j - 1) \quad (\text{C.7})$$

If we replace  $\pi$  and  $\langle \mathbf{T} \rangle$  by their values, we get

$$\langle \mathbf{T}^2 \rangle_i = \frac{2N}{J_i} \sum_{j \neq T} \left( \frac{1 - J_j}{N} + J_j H_{ji} - J_j H_{jT} \right) (H_{TT} - H_{Tj}) - \frac{1 - J_i}{J_i} \quad (\text{C.8})$$

We then may use the value of  $\frac{1-J}{J}$ , which we know:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{T}^2 \rangle_i &= 2N \sum_{j \neq T} (H_{TT} - H_{Ti} + H_{ji} - H_{jT}) (H_{TT} - H_{Tj}) \\ &\quad - N(H_{TT} - H_{Ti}) \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

This equation is exact, but it is difficult to evaluate properly in the general case. We will thus use approximations to evaluate this expression in the case of a 3D regular lattice, with  $N$  large and the boundaries far from the target, at a typical distance  $N^{\frac{1}{3}}$ . We can thus neglect the term  $N(H_{TT} - H_{Ti})$  in the right-hand side of equation (C.9). If we develop the rest of the formula, we get:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{T}^2 \rangle_i &= 2N \left( NH_{TT}^2 - NH_{TT}H_{Ti} + H_{TT} \sum_{j \neq T} (H_{ji} - 2H_{Tj}) \right. \\ &\quad \left. + H_{iT} \sum_{j \neq T} H_{Tj} - \sum_{j \neq T} H_{Tj}H_{ji} + \sum_{j \neq T} H_{Tj}^2 \right) \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

We can now drop the least important terms in this formula by evaluating the order of magnitude of the various sums over  $j$ . We have (cf. Eq. (1.5)):

$$\frac{1}{N} \sum_j H_{ij} = \bar{H} \quad (\text{C.11})$$

Since  $G_0(\mathbf{r}) \sim 1/r$  in 3D, and the corrections are, on the worst case, of the same order of magnitude, we can see that  $\bar{H}$  scales as  $N^{-1/3}$ . If we consider the sums  $\sum_j H_{Tj}^2$  and  $\sum_j H_{Tj}H_{ji}$ , we may first notice that:

$$\sum_j H_{Tj}H_{ji} \leq \left( \sum_j H_{Tj}^2 \sum_j H_{ij}^2 \right)^{1/2} \quad (\text{C.12})$$

We thus only need to consider the case of  $(1/N) \sum_j H_{ij}^2$ . And, for the same reasons as above, we can see that it scales as  $N^{-2/3}$ . Putting all this together, we have:

$$\langle \mathbf{T}^2 \rangle_i = 2N^2 \left[ (H_{TT} - H_{Ti}) (H_{TT} - \bar{H}) + \mathcal{O}(N^{-2/3}) \right] \quad (\text{C.13})$$

It is possible to generalize this expression to higher-order moments; we will obtain the following result, for a given  $n$ :

$$\langle \mathbf{T}^n \rangle_i = n!N^n \left[ (H_{TT} - H_{Ti}) (H_{TT} - \bar{H})^{n-1} + \mathcal{O}(N^{-2/3}) \right] \quad (\text{C.14})$$

We can prove this by recurrence: if this is true for  $m < n$ , then:

$$\langle \mathbf{T}^n \rangle_i = \frac{n}{J_i} \sum_{j \neq T} \pi_i(\mathbf{r}_j) \langle \mathbf{T}^{n-1} \rangle_j \quad (\text{C.15})$$

The others terms are negligible (their relative order of magnitude is at most  $1/N$ ), and we will thus ignore them. We replace everything by its value, which gives:

$$\langle \mathbf{T}^n \rangle_i = n!N^{n-1} \sum_{j \neq T} \begin{pmatrix} H_{TT} - H_{Ti} \\ +H_{ji} - H_{jT} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{TT} \\ -H_{Tj} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (H_{TT} - \bar{H})^{n-2} \\ +\mathcal{O}(N^{-\frac{2}{3}}) \end{pmatrix} \quad (\text{C.16})$$

Using exactly the same approximations as above (the computation is identical), we get:

$$\langle \mathbf{T}^n \rangle_i = n!N^n \left[ (H_{TT} - H_{Ti}) (H_{TT} - \bar{H})^{n-1} + \mathcal{O}(N^{-2/3}) \right] \quad (\text{C.17})$$

As for the dependence with  $n$  of the correction, since we perform exactly the same operation at each step  $n \rightarrow n+1$ , the correction will be proportional to  $n$ , which may help estimate the validity of the approximation.

This computation fails for elongated domains: two main hypotheses are not satisfied in this case, namely that the boundaries are at a typical distance  $N^{1/3}$ , and that the corrections to  $G_0$  have the same order of magnitude. The method can not either be applied to the 2D case, since the terms  $1/N \sum_j H^2(\mathbf{r}_i|\mathbf{r}_j)$  are no longer negligible.

## C.2 Continuous case

In the continuous case we can perform a similar computation. The higher-order moments of the FPT at the target satisfy the following equations[42]:

$$D\Delta\langle\mathbf{T}^n(\mathbf{r})\rangle = -n\langle\mathbf{T}^{n-1}(\mathbf{r})\rangle \text{ if } \mathbf{r} \in \mathcal{D}^* \quad (\text{C.18})$$

$$\langle\mathbf{T}^n(\mathbf{r})\rangle = 0 \text{ if } \mathbf{r} \in \Sigma_{\text{abs}} \quad (\text{C.19})$$

$$\partial_n\langle\mathbf{T}^n(\mathbf{r})\rangle = 0 \text{ if } \mathbf{r} \in \Sigma_{\text{refl}} \quad (\text{C.20})$$

Using a new time the Green function defined by Eqs. (2.4,2.5,2.6) and the Green formula, we have

$$\langle\mathbf{T}^n(\mathbf{r}_S)\rangle = \frac{n}{D} \int_{\mathcal{D}^*} G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S)\langle\mathbf{T}^{n-1}(\mathbf{r})\rangle d^d\mathbf{r} \quad (\text{C.21})$$

With the knowledge of  $G(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$  for all starting points  $\mathbf{r}$ , it is possible to compute the full distribution. In three dimensions, it is possible to find an expression for  $\langle\mathbf{T}^n\rangle$  similar to the one found in the discrete case. We will start from Eq.(2.17). We can now compute the second moment, using the values for  $\langle\mathbf{T}\rangle$  and  $\rho_0$ :

$$\begin{aligned} \langle\mathbf{T}^2(\mathbf{r}_S)\rangle &= \frac{2V}{D^2} \int_{\mathcal{D}^*} [G_0(a) + H_{TT}^* - H_{TS} + H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) - H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T)] \\ &\quad [G_0(a) + H_{TT}^* - H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T)] d^d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

To compute this, we will use the two following equations, equivalent to Eq. (C.11) and (C.12) for discrete random walks:

$$\int_{\mathcal{D}^*} H(\mathbf{r}_0|\mathbf{r})d^d\mathbf{r} = V\bar{H} + \mathcal{O}(a^2) \quad (\text{C.23})$$

$$\int_{\mathcal{D}^*} H(\mathbf{r}_1|\mathbf{r})H(\mathbf{r}_2|\mathbf{r})d^d\mathbf{r} = \mathcal{O}(V^{1/3}) \quad (\text{C.24})$$

This gives:

$$\langle\mathbf{T}^2(\mathbf{r}_S)\rangle = \frac{2V^2}{D^2} \left[ (G_0(a) + H_{TT}^* - H_{TS})(G_0(a) + H_{TT}^* - \bar{H}) + \mathcal{O}(V^{-2/3}) \right] \quad (\text{C.25})$$

This result may be extended by recurrence to higher-order moments, in exactly the same way that in the discrete case, which gives:

$$\langle\mathbf{T}^n(\mathbf{r}_S)\rangle = \frac{n!V^n}{D^n} \left[ (G_0(a) + H_{TT}^* - H_{TS})(G_0(a) + H_{TT}^* - \bar{H})^{n-1} + \mathcal{O}(nV^{-2/3}a^{2-n}) \right] \quad (\text{C.26})$$

# Appendix D

## Refinements of the continuous theory

In this Appendix we will see how to improve the results of Section 2, provided we know the pseudo-Green function  $H$ . The results we obtained in Section 2 are not perfectly satisfying for three reasons:

- When the source and the target are close, the approximation works better than one could naively expect, given that it does not satisfy Eq. (2.5) very accurately. It would be interesting to understand why.
- The approximation lacks accuracy when the target is near a boundary.
- In the two-target case the accuracy is not very good when the two targets are close.

We will successively treat these three points.

### D.1 A better evaluation of $G$

To answer to the first issue, we will notice that the Green function we use could also be used in an electrostatic problem: the source is equivalent to a point charge, and the absorbing spheres are equivalent to conducting spheres set at a null potential. We can thus apply the well-known method of images [27] to our problem. If we have an image charge  $q$

$$q(\mathbf{r}_S) = \begin{cases} -\frac{a}{|\mathbf{r}_S - \mathbf{r}_T|} \equiv \frac{a}{R} & \text{in 3D} \\ -1 & \text{in 2D} \end{cases} \quad (\text{D.1})$$

placed on  $\mathbf{i}(\mathbf{r}_S)$ , located on the line between the center of the sphere and the source, at a distance  $R' = a^2/R$  of the target, where  $R$  is the source-target distance, then the solution:

$$G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) = \rho_0(\mathbf{r}_S) + G_0(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) - G_0(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T) + q(\mathbf{r}_S)(G_0(\mathbf{r}|\mathbf{i}(\mathbf{r}_S)) - G_0(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T)) \quad (\text{D.2})$$

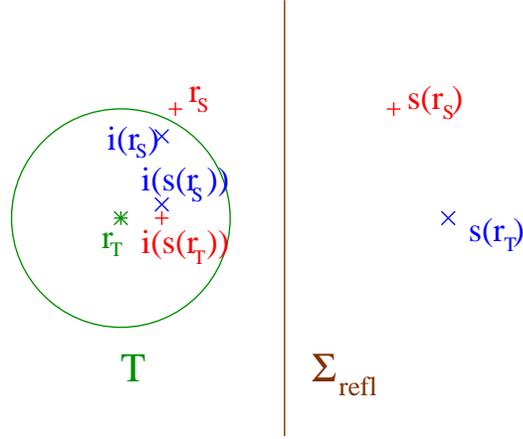


Figure D.1: Picture of the real and image charges when the target is near the boundary(+ = red plusses; - = blue crosses)

satisfies exactly the boundary condition (2.5) on the target sphere: we have, for  $\mathbf{r} \in \Sigma_{\text{abs}}$

$$G_0(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) - G_0(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T) + q(\mathbf{r}_S)(G_0(\mathbf{r}|\mathbf{i}(\mathbf{r}_S)) - G_0(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T)) = G_0(\mathbf{r}_S|\mathbf{r}_T) - G_0(a) \quad (\text{D.3})$$

However, this solution does not satisfy the reflecting boundary conditions, and we will rather use the solution:

$$G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) = \rho_0(\mathbf{r}_S) + H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) - H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T) + q(\mathbf{r}_S)(H(\mathbf{r}|\mathbf{i}(\mathbf{r}_S)) - H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T)) \quad (\text{D.4})$$

which approximately satisfies (2.5), provided that we neglect the variations of  $H^*(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S)$  and  $H^*(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T)$  on the target sphere. With this approximation we get:

$$\rho_0(\mathbf{r}_S) = G_0(a) - H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) + H^*(\mathbf{r}_T|\mathbf{r}_T) + q(\mathbf{r}_S)(H^*(\mathbf{i}(\mathbf{r}_S)|\mathbf{r}_T) - H^*(\mathbf{r}_T|\mathbf{r}_T)) \quad (\text{D.5})$$

Note that the last term  $q(\mathbf{r}_S)(H^*(\mathbf{i}(\mathbf{r}_S)|\mathbf{r}_T) - H^*(\mathbf{r}_T|\mathbf{r}_T))$  can be neglected, since the variations of  $H^*$  over the target sphere are neglected. Finally, to find the Eq. (2.17), the only condition is to neglect the variations of  $H^*$  over the target sphere, which will be a good approximation as soon as the target is far from any boundary. If this condition is satisfied, the approximation for the MFPT is accurate, even if the source is near the target.

## D.2 Influence of a boundary

If the target is near a boundary, however,  $H^*$  can no longer be considered as constant over the target sphere. To have a good approximation of  $H$ , one must decompose the function one step further:

$$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = G_0(\mathbf{r}|\mathbf{r}') + G_0(\mathbf{r}|\mathbf{s}(\mathbf{r}')) + H^{**}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \quad (\text{D.6})$$

$\mathbf{s}(\mathbf{r})$  is the point symmetrical to  $\mathbf{r}$  with respect to the boundary (which we consider flat, the difference will go into the  $H^{**}$  term anyway). What we do is simply to explicit the image charges due to the boundary. These image charges will of course have images themselves on the target sphere (see Fig. D.1), and we can thus write the following expression for  $G$ :

$$G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) = \rho_0(\mathbf{r}_S) + H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) - H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T) + q(\mathbf{r}_S)(H(\mathbf{r}|\mathbf{i}(\mathbf{r}_S)) - H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T)) \quad (\text{D.7}) \\ + q(\mathbf{s}(\mathbf{r}_S))(H(\mathbf{r}|\mathbf{i}(\mathbf{s}(\mathbf{r}_S))) - H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T)) - q(\mathbf{s}(\mathbf{r}_T))(H(\mathbf{r}|\mathbf{i}(\mathbf{s}(\mathbf{r}_T))) - H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_T))$$

Note that all images have to be inside the domain for this expression to have a meaning: this formula is thus no longer valid if the target sphere touches the boundary.

Finally, we consider that the  $H^{**}$  terms and the terms like  $H^*(\mathbf{r}|\mathbf{r}') - H^*(\mathbf{r}|\mathbf{r}'')$  where both  $\mathbf{r}'$  and  $\mathbf{r}''$  belong to the target sphere vary slowly on the target sphere. (NB: it is possible to decompose again the latter terms to improve the accuracy if necessary) This leads, using Eq.(D.3), to the following expression for  $\rho_0$ :

$$0 = \rho_0 + G_0(\mathbf{r}_S|\mathbf{r}_T) - G_0(a) + G_0(\mathbf{s}(\mathbf{r}_S)|\mathbf{r}_T) - G_0(\mathbf{s}(\mathbf{r}_T)|\mathbf{r}_T) \\ + H^{**}(\mathbf{r}_S|\mathbf{r}_T) - H^{**}(\mathbf{r}_T|\mathbf{r}_T) + q(\mathbf{r}_S)(H^*(\mathbf{i}(\mathbf{r}_S)|\mathbf{r}_T) - H^*(\mathbf{r}_T|\mathbf{r}_T)) \quad (\text{D.8}) \\ + q(\mathbf{s}(\mathbf{r}_S))(H^*(\mathbf{i}(\mathbf{s}(\mathbf{r}_S))|\mathbf{r}_T) - H^*(\mathbf{r}_T|\mathbf{r}_T)) - q(\mathbf{s}(\mathbf{r}_T))(H^*(\mathbf{i}(\mathbf{s}(\mathbf{r}_T))|\mathbf{r}_T) - H^*(\mathbf{r}_T|\mathbf{r}_T))$$

If we note

$$K(\mathbf{r}) = q(\mathbf{r})(H^*(\mathbf{i}(\mathbf{r})|\mathbf{r}_T) - H^*(\mathbf{r}_T|\mathbf{r}_T)), \quad (\text{D.9})$$

we have the compact expression:

$$\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}_S) \rangle = \frac{V}{D} (G_0(a) - H_{TS} + H_{TT}^* - K(\mathbf{r}_S) - K(\mathbf{s}(\mathbf{r}_S)) + K(\mathbf{s}(\mathbf{r}_T))) \quad (\text{D.10})$$

Here these  $K$  terms are not negligible since we do not neglect the variations of  $H^*$  inside the domain.

We can see (Fig. D.2) that this expression indeed improves the accuracy of the evaluation of  $\langle \mathbf{T} \rangle$ . However, it is useless as soon as the target touches the boundary (position  $x = -24$  in the figure).

## D.3 Two close targets

If we have two targets, the targets will influence one another. We note with a subscript 1 or 2 the quantities (image position, image charge, etc...) associated with each target. We go one step further than the basic picture with only the source charge and the two charges in  $T_1$  and  $T_2$ , by considering the images of these charges (see Fig.D.3). The total charge into each target will still be equal to its probability to be reached, which ensures that the Eq. (2.28) is indeed satisfied by

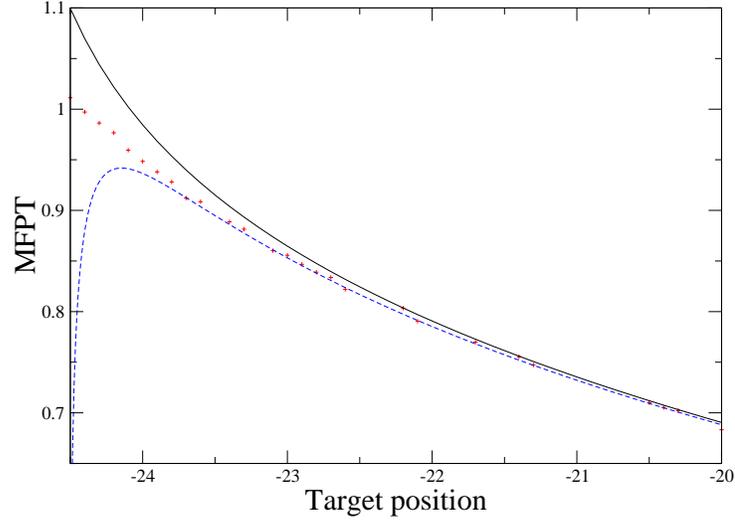


Figure D.2: Zoom into the left-hand side of Fig.2.2; black solid line: basic approximation (2.17), dashed blue line: with the correction (D.10). We used the exact function  $H$  for a disk (B.17).

our solution:

$$\begin{aligned}
G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) = & \rho_0(\mathbf{r}_S) + H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_S) - P_1 H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_{T_1}) - P_2 H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_{T_2}) \\
& + q_1(\mathbf{r}_S)(H(\mathbf{r}|\mathbf{i}_1(\mathbf{r}_S)) - H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_{T_1})) - P_2 q_1(\mathbf{r}_{T_2})(H(\mathbf{r}|\mathbf{i}_1(\mathbf{r}_{T_2})) - H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_{T_1})) \\
& + q_2(\mathbf{r}_S)(H(\mathbf{r}|\mathbf{i}_2(\mathbf{r}_S)) - H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_{T_2})) - P_1 q_2(\mathbf{r}_{T_1})(H(\mathbf{r}|\mathbf{i}_2(\mathbf{r}_{T_1})) - H(\mathbf{r}|\mathbf{r}_{T_2}))
\end{aligned} \tag{D.11}$$

It is of course possible to improve accuracy by taking into account the images on the other target of these images, but the above expression will be satisfying in most cases. It is also possible if necessary to take into account the proximity of a boundary by combining the two approaches. However, with the above expression, we obtain the following equation when checking  $G = 0$  on  $T_1$ :

$$\begin{aligned}
0 = & \rho_0(\mathbf{r}_S) + H(\mathbf{r}_{T_1}|\mathbf{r}_S) - P_1 G_0(a_1) - P_1 H^*(\mathbf{r}_{T_1}|\mathbf{r}_{T_1}) - P_2 H(\mathbf{r}_{T_1}|\mathbf{r}_{T_2}) \\
& + K_1(\mathbf{r}_S) - P_2 K_1(\mathbf{r}_{T_2}) + q_2(\mathbf{r}_S)(H(\mathbf{r}_{T_1}|\mathbf{i}_2(\mathbf{r}_S)) - H(\mathbf{r}_{T_1}|\mathbf{r}_{T_2})) \\
& - P_1 q_2(\mathbf{r}_{T_1})(H(\mathbf{r}_{T_1}|\mathbf{i}_2(\mathbf{r}_{T_1})) - H(\mathbf{r}_{T_1}|\mathbf{r}_{T_2}))
\end{aligned} \tag{D.12}$$

We have a second equation if we exchange the indexes 1 and 2, and the third equation  $P_1 + P_2 = 1$  which enables us to find  $\rho_0$ ,  $P_1$  and  $P_2$ . We can notice here that the  $K$  terms are negligible, since the variations of  $H^*$  over a target are negligible. We can then find back the usual equation array (2.30) by replacing:

$$H_{1s} \text{ by } H(\mathbf{r}_{T_1}|\mathbf{r}_S) + q_2(\mathbf{r}_S)(H(\mathbf{r}_{T_1}|\mathbf{i}_2(\mathbf{r}_S)) - H(\mathbf{r}_{T_1}|\mathbf{r}_{T_2})), \text{ and} \tag{D.13}$$

$$H_{01} \text{ by } G_0(a_1) + H^*(\mathbf{r}_{T_1}|\mathbf{r}_{T_1}) + q_2(\mathbf{r}_{T_1})(H(\mathbf{r}_{T_1}|\mathbf{i}_2(\mathbf{r}_{T_1})) - H(\mathbf{r}_{T_1}|\mathbf{r}_{T_2})), \tag{D.14}$$

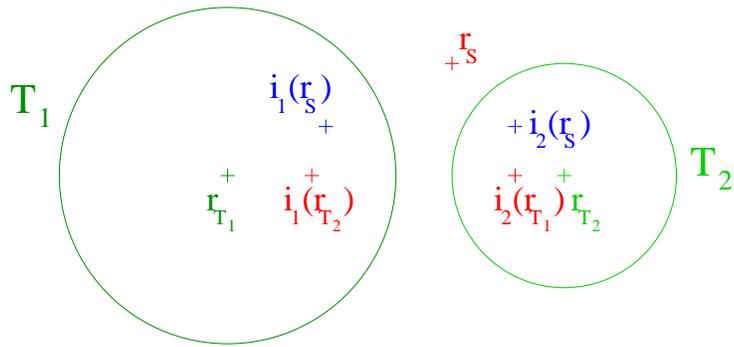


Figure D.3: Picture of the real and image charges when the two targets are close

$H_{02}$  and  $H_{2S}$  are replaced in the same way. With these replacements,  $\langle \mathbf{T} \rangle$ ,  $P_1$  and  $P_2$  satisfy Eqs. (2.31) and (2.32).

We see in fig. D.4 that these expressions indeed improve the accuracy of our evaluations.

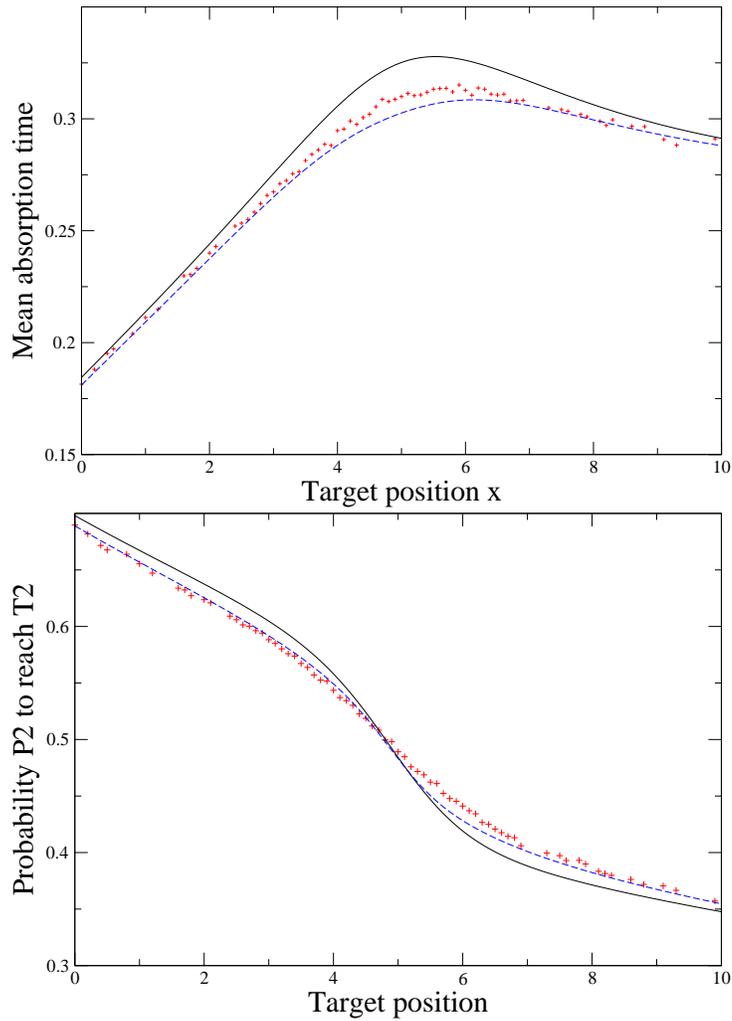


Figure D.4: Zoom on Fig. 2.3 Red crosses: simulations; black solid line: basic approximations; blue dashed line: with corrections (D.13, D.14). We use the exact function  $H$  for a disk (B.17).

# Appendix E

## Proof of Kac's formula and of its extension

### E.1 The model

We use the notations of Chapter 1:  $R$  is an arbitrary finite set of points  $1, 2, \dots, N$ , with positions  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ .  $w_{ij}$  is the transition probability from  $j$  to  $i$ , and we assume that any couple of points  $i$  and  $j$  in  $R$  can be joined by at least one succession of links with non-zero transition probabilities.

Among the points of  $R$ , we now arbitrarily define a subset  $\Sigma$ , and note the complementary subset  $\bar{\Sigma}$ . Practically, the following properties will mostly be interesting if the number of points in  $\Sigma$  is much smaller than the total number  $N$  of points, but it is not necessary for the definitions.

With the definitions, the Perron-Frobenius theorem [28] assures that there exists a stationary probability  $\pi(\mathbf{r}_i)$ , which satisfies:

$$\pi(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \in R} w_{ij} \pi(\mathbf{r}_j) \quad (\text{E.1})$$

From now on, we will consider that  $\Sigma$  is absorbing, which means that the particle is absorbed as soon as it goes to the subset. However, it may start from it and go away on the following step without being absorbed. Thus, we state that, on any state  $\mathbf{r}_i$ , the particle has a probability  $p_d(\mathbf{r}_i)$  to be absorbed on its next step equal to:

$$p_d(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \in \Sigma} w_{ji} \quad (\text{E.2})$$

### E.2 Obtention of the formula

Now, the probability  $p(\mathbf{r}_i, t)$  that the conditional particle is adsorbed exactly at time  $t$ , starting from state  $i$  at time 0, obeys the backward equation:

$$p(\mathbf{r}_i, t) = \sum_{j \in \bar{\Sigma}} p(\mathbf{r}_j, t-1) w_{ji} \quad (\text{E.3})$$

if  $t \geq 2$ , and

$$p(\mathbf{r}_i, 1) = p_d(\mathbf{r}_i) \quad (\text{E.4})$$

As a result, the Laplace transform  $\hat{p}$  of  $p(\mathbf{r}_i, t)$  satisfies:

$$\hat{p}(\mathbf{r}_i, s) - e^{-s} \sum_{j \in \Sigma} w_{ji} = e^{-s} \sum_{j \in \bar{\Sigma}} \hat{p}(\mathbf{r}_j, s) w_{ji}, \quad (\text{E.5})$$

where  $p(\mathbf{r}_i, 1)$  has been replaced by its value. We multiply this equation by the stationary probability  $\pi(\mathbf{r}_i)$  and sum up over all  $i \in R$ . We notice that, from (E.1)

$$\sum_{i \in \Sigma} w_{ji} \pi(\mathbf{r}_i) = \pi(\mathbf{r}_j) \quad (\text{E.6})$$

We thus obtain:

$$\sum_{i \in R} \hat{p}(\mathbf{r}_i, s) \pi(\mathbf{r}_i) - e^{-s} \sum_{j \in \Sigma} \pi(\mathbf{r}_j) = e^{-s} \sum_{j \in \bar{\Sigma}} \hat{p}(\mathbf{r}_j, s) \pi(\mathbf{r}_j) \quad (\text{E.7})$$

We now define two kinds of average for a quantity  $\varphi(t)$ :

(i) the *volume average*

$$\langle \varphi(\mathbf{T}) \rangle_{\bar{\Sigma}} = \frac{1}{\pi(\bar{\Sigma})} \sum_{i \in \bar{\Sigma}} \pi(\mathbf{r}_i) \sum_{t=1}^{\infty} \varphi(t) p(\mathbf{r}_i, t) \quad (\text{E.8})$$

(ii) the *surface average*

$$\langle \varphi(\mathbf{T}) \rangle_{\Sigma} = \frac{1}{\pi(\Sigma)} \sum_{i \in \Sigma} \pi(\mathbf{r}_i) \sum_{t=1}^{\infty} \varphi(t) p(\mathbf{r}_i, t) \quad (\text{E.9})$$

where  $\pi(\bar{\Sigma})$  and  $\pi(\Sigma)$  are the respective stationary probabilities of the volume and the surface:

$$\pi(\bar{\Sigma}) = \sum_{i \in \bar{\Sigma}} \pi(\mathbf{r}_i) \quad (\text{E.10})$$

$$\pi(\Sigma) = \sum_{i \in \Sigma} \pi(\mathbf{r}_i), \quad (\text{E.11})$$

and  $\mathbf{T}$  denotes the absorption time, which corresponds to the FPT to  $\Sigma$ , or the FRT to  $\Sigma$ , depending on whether the starting point is on  $\bar{\Sigma}$  or  $\Sigma$ . We thus simply get from (E.7) the following equation:

$$\pi(\Sigma) \langle e^{-s\mathbf{T}} \rangle_{\Sigma} + \pi(\bar{\Sigma}) \langle e^{-s\mathbf{T}} \rangle_{\bar{\Sigma}} - e^{-s} \pi(\Sigma) = e^{-s} \pi(\bar{\Sigma}) \langle e^{-s\mathbf{T}} \rangle_{\bar{\Sigma}} \quad (\text{E.12})$$

or

$$\pi(\Sigma) (\langle e^{-s\mathbf{T}} \rangle_{\Sigma} - e^{-s}) = \pi(\bar{\Sigma}) (e^{-s} - 1) \langle e^{-s\mathbf{T}} \rangle_{\bar{\Sigma}}, \quad (\text{E.13})$$

which is the extended Kac's formula, relating the Laplace transforms of the FRTs and the FPTs. Thus, for the first moment of  $\mathbf{T}$  we obtain the very simple and general result:

$$\langle \mathbf{T} \rangle_{\Sigma} = \frac{1}{\pi(\Sigma)} \quad (\text{E.14})$$

(Kac's formula [1])



# Appendix F

## Simulation methods

### F.1 Random walks

For random walks we use a method based on the exact enumeration method [34]. The exact enumeration method allows one to compute the exact distribution probability up to a given time: at each time step ( $t > 0$ ), we compute the full probability distribution of the random walker, using the master equation:

$$p(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sigma} \sum_{\mathbf{r}' \in N(\mathbf{r})} p(\mathbf{r}', t-1) \quad (\text{F.1})$$

$p$  here is the probability of the random walker to be at position  $\mathbf{r}$  at time  $t$  and to never have reached the target site before.  $N(\mathbf{r})$  is the ensemble of neighbours of  $\mathbf{r}$ , which includes  $\mathbf{r}$  itself if  $\mathbf{r}$  is a boundary site. The initial condition is of course  $p(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}_S)$ . Note that if we set  $T = S$  the algorithm will compute the distribution of the FRT. After this first step, we have the probability distribution  $p(t)$  of the FPT:

$$p(t) = p(\mathbf{r}_T, t) \quad (\text{F.2})$$

The last step of the algorithm is to set  $p(\mathbf{r}_T, t)$  to 0, and we can then proceed to the computation for the time  $t+1$ . This enables us to compute the exact probability distribution, but of course the algorithm has to stop at a certain time. To go further, we can notice that the tail of the probability distribution is exponential (this corresponds to the highest eigenvalue of the transition matrix, the transition probabilities to and out of the target being set to 0 to take the absorption into account). If  $p \sim e^{-\gamma t}$  for high enough  $t$ , then we can compute the distribution up to a time  $t_0$ , then estimate:

$$\langle \mathbf{T} \rangle = \sum_{t=0}^{t_0-1} p(t) + \frac{p(t_0)t_0}{1 - e^{-\alpha}} + \frac{p(t_0)e^{-\gamma}}{(1 - e^{-\gamma})^2} \quad (\text{F.3})$$

The two latter terms correspond to  $\sum_{t=t_0}^{\infty} p(t_0)e^{-\gamma(t-t_0)}$ . Since  $\gamma$  is small, its order of magnitude being  $1/N$ , they are approximated by  $p(t_0)t_0/\gamma + p(t_0)/\gamma^2$ . To estimate  $\gamma$ , we take

$$\gamma = \frac{1}{10} \ln \frac{p(t_0 - 10)}{p(t_0)} \quad (\text{F.4})$$

(we took 10 steps and not one in order to avoid parity effects). To select  $t_0$ , we run a few trial simulations, with a large maximum time, and we determine the minimal  $t_0$  which gives a result differing by at most 0.1% from the result obtained with a larger  $t_0$ . We add a small security margin, and then run the simulation. We use similar methods for all the other quantities studied. The error on the simulation results is thus guaranteed to be less than 0.1%! This algorithm was also used for the random walks on the Sierpinski gasket. For random walks on percolation clusters, another algorithm was used, due to the need of averaging over the disorder.

## F.2 Brownian motion

Unfortunately, for the Brownian motion, we do not have such an accurate algorithm, and we thus used a Brownian-dynamics-based algorithm [11]: we average the time needed to reach the target on  $n = 10^5$  Brownian processes. To simulate the Brownian motion, we use the following algorithm:

1. Find the distance between the particle and the nearest obstacle (target, non-flat boundary).
2. Multiply that distance by a constant  $\alpha$  (we used  $\alpha = 0.2$ ) to get a trial typical step length.
3. If we are very close to a boundary, or very close to the target, this trial step length would be too small. We thus add a lower cutoff to this trial step length (we took 0.01 near the target, of typical size radius 1, and 0.2 near the curved boundaries, whose radius of curvature was typically 25), and get the typical step length  $r_{step}$ .
4. We use this step length to determine our time step  $t_{step} = r_{step}^2$ . (we have  $D = 1$ ).
5. For each direction  $x, y, z$ , we add to the position a Gaussian random variable, of variance  $2t_{step}$ . To get such a variable, we use two random variables  $\nu$  and  $\mu$  uniformly distributed between 0 and 1, and then the random variable  $r_{step}\sqrt{-2\ln(\nu)}\cos(2\pi\mu)$  is indeed a Gaussian with the required variance.
6. If we are outside the domain, we move the particle inside the domain, to a position symmetrical with respect to the boundary.

7. If we are inside the target, we end the process, otherwise we take another step.

This algorithm is less accurate than the one we used in the discrete case, and is computationally more expensive. Moreover, the study of the probability distribution of the FPT is delicate with this algorithm.

### F.3 Continuous-time random walk and fractionnal diffusion equation

The continuous-time random walk was simulated in a pretty straightforward way: Simulations were ran over 1000000 random walks, and at each step the waiting time was drawn from the appropriate distribution. Levy distributions were computed according to the Chambers-Mallow-Stuck method [16]: if  $V$  is a random variable uniformly distributed between  $-\pi/2$  and  $\pi/2$ , and  $W$  is a random variable, distributed exponentially (with an unit mean), then, for  $0 < \alpha < 1$ ,

$$X = \tau \frac{\sin(\alpha(V + \pi/2))}{(\cos V)^{1/\alpha}} \left( \frac{\cos(V - \alpha(V + \pi/2))}{W} \right)^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (\text{F.5})$$

is distributed according to a one-sided Lévy alpha-stable distribution  $f_\alpha(t, \tau^\alpha \cos(\pi\alpha/2), 1, 0)$ . At each step we will thus generate such a random variable (we take  $\tau = 1$ ), and add them to get the total time. The distribution is obtained by dividing the window into 1000 intervals, and counting the number of times the first-passage time is in this interval.

A stochastic process governed by the fractionnal diffusion equation is simulated essentially in the same way as a Brownian motion. The only difference is that, at each step, instead of adding  $t_{step}$  to the total time elapsed, we add a random variable, drawn from a one-sided Lévy alpha-stable distribution  $f_\alpha(t, t_{step} \cos(\pi\alpha/2), 1, 0)$ . This random variable is generated through (F.5), with  $\tau = t_{step}^{1/\alpha}$ .

### F.4 Diffusion in percolation clusters

In percolation clusters a different method must be used to average both on random walks and on percolation clusters. We simulate 100 to 1000 percolation clusters, and, each time, simulate a single random walk, until we have the data for the first-passage time from every point of the percolation cluster to every other point in the percolation cluster. This means the random walk runs until it has visited at least once all the sites in the cluster a first time, and, after having visited all the sites, visited all the sites a second time. For each chemical distance, we then average the first-passage time (divided by the number of points) on the couple of points which are at this chemical distance, and then on percolation clusters.

## F.5 Lévy flights

The Lévy flights are simulated with the Chamber-Mallows-Stuck method [16]: if  $X$  and  $Y$  are two random variables distributed between 0 and 1, then

$$Z = c \frac{\sin(\beta\pi(X - 1/2))}{[\cos(\pi(X - 1/2))]^{1/\beta}} \left( \frac{\cos((1 - \beta)\pi(X - 1/2))}{-\ln Y} \right)^{(1-\beta)/\beta} \quad (\text{F.6})$$

is a symmetric Lévy stable law  $f_\beta(x, c, 0, 0)$ . To simulate the Lévy flight, we simply generate a random variable with this law (we take  $c = 2$  to avoid too many steps where nothing happens), take a random direction, and select the nearest lattice point. If the lattice point thus obtained is out of lattice bounds, the necessary reflections are performed.

## Appendix G

# Properties of the pseudo-Green function $H$

The properties of the *continuous* Pseudo-Green function are well described in [4], and we will just describe the properties of the discrete one. We consider the case of symmetric transition probabilities. We define the discrete Laplacian operator:

$$(-\Delta)_{ij} = \delta_{ij} - w_{ij} \quad (\text{G.1})$$

This operator is hermitian, which will be useful. We define  $\Phi_p$  and  $\lambda_p$  the eigenvectors and (real) eigenvalues of the operator  $-\Delta$ , ordered from 0 to  $N - 1$  in increasing order. We have  $\lambda_0 = 0$ , and  $\Phi_0 = 1/\sqrt{N}$ , with the usual normalization. Since the operator is hermitian, we can take  $\Phi_p^* = \Phi_p$ . We define:

$$H(\mathbf{r}_i|\mathbf{r}_j) = \sum_{p=1}^{N-1} \Phi_p^*(\mathbf{r}_j)\Phi_p(\mathbf{r}_i)/\lambda_p \quad (\text{G.2})$$

This solution satisfies:

$$-\Delta H(\mathbf{r}_i|\mathbf{r}_j) = \delta_{ij} - \frac{1}{N}, \quad (\text{G.3})$$

which corresponds to the definition we used for  $H$ , and we thus found the solution (up to a constant) to the equation (1.4) we used to define  $H$ . This shows that  $H$  is symmetric in its arguments if  $W = \{w_{ij}\}$  is symmetric. To prove that the sum  $\bar{H}_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N H(\mathbf{r}_i|\mathbf{r}_j)$  is independent of  $j$ , we will simply sum up the equation (1.4) over all  $i$ , and use the fact that  $H$  is symmetric. This gives:

$$-\Delta \bar{H}_j = 0 \quad (\text{G.4})$$

and  $\bar{H}$  is proportional to  $\Phi_0$ , and thus is a constant.



## Appendix H

# Complement to the discussion of the random trap model

The goal of this appendix is to estimate the difference between  $\langle \bar{n}_i^\alpha \rangle^{1/\alpha}$  and  $\langle \bar{n}_i \rangle$ , which are proportionnal respectively to the actual and naive typical MFPT for the random trap model (see Eq. (6.6)) We will detail this estimate in the two-dimensionnal case, the computation is similar in three dimensions. We approach  $\langle \bar{n}_i^\alpha \rangle$  by its Taylor expansion:

$$\langle \bar{n}_i^\alpha \rangle \simeq \langle \bar{n}_i \rangle + \frac{\langle \epsilon^2 \rangle}{2} \alpha(\alpha - 1) \langle \bar{n}_i \rangle^{\alpha-2} \quad (\text{H.1})$$

with  $\epsilon = H_{iS} - H_{iT}$  We approximate  $H(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$  by  $(2/\pi) \ln |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ , and go to the continuous limit (we are looking for the high- $N$  behavior). We have:

$$\langle \epsilon^2 \rangle \simeq \frac{4}{\pi^2 V} \int \left( \ln \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_S|}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_T|} \right)^2 d^2 \mathbf{r} \quad (\text{H.2})$$

We then make three distinct approximations, depending on the position of  $\mathbf{r}$ : if  $\mathbf{r}$  is close to  $\mathbf{r}_S$ , then we approximate  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_T|$  by  $R = |\mathbf{r}_S - \mathbf{r}_T|$ . If it is close to  $\mathbf{r}_T$ , we do the opposite. We use these approximations when  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_S| < R/2$  and  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_T| < R/2$ , respectively. If it is approximately as far from  $\mathbf{r}_S$  as it is from  $\mathbf{r}_T$ , we make a dipolar approximation: if the origin set so that  $\mathbf{r}_S = -\mathbf{r}_T = R\mathbf{u}/2$ , then

$$\left( \ln \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_S|}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_T|} \right)^2 \simeq \frac{4R^2}{r^4} (\mathbf{u} \cdot \mathbf{r})^2 \quad (\text{H.3})$$

We use this approximation in what is left of the domain: in first approximation we can consider that it is when  $R/\sqrt{2} < |\mathbf{r}| < d$ , with  $V = \pi d^2$ . This gives the

following rough estimation of  $\langle \epsilon^2 \rangle$ :

$$\langle \epsilon^2 \rangle \sim \frac{4}{\pi^3 d^2} \left( 2 \int_0^{R/2} 2\pi r (\ln(r/R))^2 dr + \int_{R/\sqrt{2}}^d dr \int_0^{2\pi} r d\theta \frac{4R^2}{r^4} \cos^2 \theta \right) \quad (\text{H.4})$$

$$\sim \frac{4}{\pi^3 d^2} \left( 4\pi R^2 \int_0^{1/2} u du \ln^2 u + 4\pi R^2 \int_{R/\sqrt{2}}^d \frac{dr}{r} \right) \quad (\text{H.5})$$

$$\sim \frac{16R^2}{\pi^2 d^2} \left( \int_0^{1/2} u du \ln^2 u + \ln \frac{\sqrt{2}d}{R} \right) \quad (\text{H.6})$$

We do not expect the constants to give more than an order of magnitude, given the roughness of the approximation. However the global scaling should be good, and suggests that  $\langle \epsilon^2 \rangle$  is bounded, and, since  $\langle \bar{n}_i \rangle$  scales as  $\ln R$  in two dimensions, the relative correction  $(\langle \bar{n}_i^\alpha \rangle - \langle \bar{n}_i \rangle^\alpha) / \langle \bar{n}_i \rangle^\alpha$ , which scales as  $\langle \epsilon^2 \rangle / \langle \bar{n}_i \rangle^2$ , will be smaller when the source and target are close, and when the domain is large. For a large enough domain, it is possible to say that  $\langle \bar{n}_i^\alpha \rangle \simeq \langle \bar{n}_i \rangle^\alpha$ , and thus that the typical time  $T_{typ}$  is approximately  $N^{1/\alpha} \langle \bar{n}_i \rangle \tau_0$ . In the three-dimensionnal case, a similar computation gives  $\langle \epsilon^2 \rangle \simeq AR/d^3 + BR^2/d^4$ .

# Bibliographie

- [1] D. Aldous and J. Fill. *Reversible markov chains and random walks on graphs*. Monograph, <http://www.stat.berkeley.edu/~aldous/RWG/book.html>, 1999.
- [2] P. Argyrakis, A. Milchev, V. Pereyra, and K.W. Kehr. Dependence of the diffusion coefficient on the energy distribution of random barriers. *Phys.Rev.E*, 52(4), 1995.
- [3] E. Barkai, R. Metzler, and J. Klafter. From continuous time random walks to the fractionnal fokker-planck equation. *Phys.Rev.E*, 61 :132–138, 2000.
- [4] G. Barton. *Elements of Green's Functions and Propagation*. Oxford Science Publications, 1989.
- [5] M.T. Batchelor and B.I. Henry. Exact solution for random walks on the triangular lattice with absorbing boundaries. *J. Phys. A*, 35 :5951, 2002.
- [6] M.T. Batchelor and B.I. Henry. Gene stanley, the n-vector model and random walks with absorbing boundaries. *Physica A*, 314 :77, 2002.
- [7] D. Ben-Avraham and S. Havlin. *Diffusion and reactions in fractals and disordered systems*. Cambridge University Press, 2000.
- [8] C.M. Bender and S.A. Orszag. *Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers*. Springer, 1999.
- [9] O. Bénichou, M. Coppey, M. Moreau, P.H. Suet, and R.Voituriez. Averaged residence times of stochastic motions in bounded domains. *Europhys. Lett.*, 70 :42, 2005.
- [10] O. Bénichou, M. Coppey, M. Moreau, P.H. Suet, and R. Voituriez. Optimal search strategies for hidden targets. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :198101, 2005.
- [11] A.M. Berezhkovskii, V. Zaloj, and N. Agmon. Residence time distribution of a brownian particle. *Phys.Rev.E*, 57 :3937, 1998.
- [12] S. Blanco and R. Fournier. An invariance property of diffusive random walk. *Europhys. Lett.*, 61 :168, 2003.

- 
- [13] J-P. Bouchaud and A. Georges. Anomalous diffusion in disordered media : statistical mechanisms, models and applications. *Phys.Rep.*, 195 :127–293, 1990.
- [14] A. Bunde and S. Havlin, editors. *Fractals and disordered systems*. Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [15] A. Bunde, S. Havlin, and H. Eduardo Roman. Multifractal features of random walks on random fractals. *Phys.Rev.A*, 42(10), 1990.
- [16] J.M. Chambers, C.L. Mallows, and B. Stuck. A method for simulating stable random variables. *J.Amer.Statist.Assoc.*, 71 :340–344, 1976.
- [17] S. Condamin and O. Bénichou. Exact expressions of mean first-passage times and splitting probabilities for random walks in bounded rectangular domains. *J. Chem. Phys.*, 124 :206103, 2006.
- [18] S. Condamin, O. Bénichou, and M. Moreau. First-passage times for random walks in bounded domains. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :260601, 2005.
- [19] S. Condamin, O. Bénichou, and M. Moreau. Random walks and brownian motion : a method of computation for first-passage times and related quantities in confined geometries. *Phys.Rev.E*, 75 :021111, 2007.
- [20] C. Van den Broeck. Renormalization of first-passage times for random walks on deterministic fractals. *Phys.Rev.A*, 40(12), 1989.
- [21] J. Desbois. private communication.
- [22] E. Golding and E.C. Cox. Physical nature of bacterial cytoplasm. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :0981102, 2006.
- [23] I.V. Grigoriev, Y.A. Makhnovskii, A.M. Berezhkovskii, and V.Y. Zitserman. Kinetics of escape through a small hole. *J. Chem. Phys.*, 116 :9574, 2002.
- [24] S. Havlin and D. ben Avraham. Diffusion in disordered media. *Adv.in Phys.*, 36(6) :695, 1987.
- [25] B.I. Henry and M.T. Batchelor. Random walks on finite lattice tubes. *Phys. Rev. E*, 68 :016112, 2003.
- [26] B.D. Hughes. *Random walks and random environments*. New York : Oxford University Press, 1995.
- [27] J.D. Jackson. *Classical electrodynamics*. Wiley, 1962.
- [28] N.G. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North -Holland, 1992.
- [29] J. Klafter, A. Blumen, and M.F. Shlesinger. Stochastic pathway to anomalous diffusion. *Phys.Rev.A*, 35 :3081–3085, 1987.

- 
- [30] S. Langer. Statistical theory of the decay of metastable states. *Ann. Phys. (N.Y)*, 54 :258, 1969.
- [31] P. Levitz. Random flights in confining interfacial systems. *J. Phys. : Condens. Matter*, 17 :4059, 2005.
- [32] P. Levitz, D. S. Grebenkov, M. Zinsmeister, K. M. Kolwankar, and B. Sapoval. Brownian flights over a fractal nest and first-passage statistics on irregular surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :180601, 2006.
- [33] R.C. Lua and A.Y. Grosberg. First passage times and asymetry of dna translocation. *Phys.Rev.E*, 72(061918), 2005.
- [34] I. Majid, D. Ben-Avraham, S. Havlin, and H.E. Stanley. Exact-enumeration approach to random walks on percolation clusters in two dimensions. *Phys.Rev.B*, 30 :1626, 1984.
- [35] A. Mazzolo. Properties of diffusive random walks in bounded domains. *Europhys. Lett.*, 68 :350, 2004.
- [36] R. Metzler and J. Klafter. The random walk's guide to anomalous diffusion : a fractionnal dynamics approach. *Phys. Rep.*, 339(1) :1–77, 2000.
- [37] R. Metzler and J. Klafter. The restaurant at the end of the random walk : recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics. *J.Phys.A*, 37 :R161–R208, 2004.
- [38] J. D. Noh and H. Rieger. Random walks on complex networks. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :118701, 2004.
- [39] R.G. Pinsky. Asymptotics of the principal eigenvalue and expected hitting time for positive recurrent elliptic operators in a domain with a small puncture. *Journal of Functional Analysis*, 200 :177, 2003.
- [40] S. Redner. *A guide to First- Passage Processes*. Cambridge University Press, 2001.
- [41] S.A. Rice. *Diffusion-Limited Reactions*. Elsevier, Amsterdam, 1985.
- [42] H. Risken. *The Fokker-Planck Equation : Method of Solution and Applications*. Springer-Verlag, 1996.
- [43] H. Scher, G. Margolin, R. Metzler, J. Klafter, and B. Berkowitz. The dynamical foundation of fractal stream chemistry : The origin of extremely long retention times. *Geophys.Res.Lett.*, 29(1061), 2002.
- [44] H. Scher and E.W. Montroll. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. *Phys. Rev. B*, 12 :2455, 1975.
- [45] W.R. Schneider and W. Wyss. Fractionnal diffusion and wave equations. *J.Math.Pys.*, 30 :134–144, 1987.

- [46] A. Singer, Z. Schuss, D. Holcman, and R.S. Eisenberg. Narrow escape, part i. *J. Stat. Phys.*, 122 :437, 2006.
- [47] F. Spitzer. *Principles of Random Walk*. Springer-Verlag, New York, 1976.
- [48] M. Weiss, M. Elsner, F. Kartberg, and T. Nilsson. Anomalous subdiffusion is a measure for cytoplasmic crowding in living cells. *Biophys.J.*, 87 :3518–3524, 2004.
- [49] S.B. Yuste. First-passage time, survival probability and propagator on deterministic fractals. *J.Phys.A*, 28 :7027–7038, 1995.
- [50] S.B. Yuste and L. Acedo. Some exact results for the trapping of subdiffusive particles in one dimension. *Physica A*, 336(3-4) :334–346, 2002.
- [51] J.S.van Zon, M.J. Morelli, S. Tanase-Nicola, and P. Rein ten Wolde. Diffusion of transcription factors can drastically enhance thenoise in gene expression. *Biophys. J.*, 91(12) :4350–4367, 2006.

# Résumé

Dans cette thèse, je m'intéresse aux propriétés de premier passage en milieu confiné, dans le cas d'une diffusion normale ou anormale. Dans le cas d'une marche aléatoire discrète et d'un domaine confinant rectangulaire ou parallépipédique, des formules exactes sont obtenues pour le temps moyen de premier passage, la distribution du temps d'occupation, et, dans le cas à deux cibles, pour le temps d'absorption et les probabilités de "splitting".

Pour un domaine confinant plus général, la méthode utilisée permet d'obtenir des approximations utiles. Pour un domaine confinant 3D, il est également possible d'obtenir la distribution du temps de premier passage. On étudiera ces mêmes quantités dans le cas du mouvement brownien.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la diffusion anormale. J'étudierai la distribution du temps de premier passage pour un modèle de marche aléatoire en temps continu, ainsi que pour un modèle d'équation aux dérivées fractionnaires ; le modèle des pièges aléatoires sera également étudié ; enfin, je déterminerai, dans un cadre très général, puisqu'il inclut les fractales, les vols de Lévy et la diffusion normale, la loi d'échelle respectée par le temps moyen de premier passage en fonction des paramètres du problème. Le problème à deux cibles sera également brièvement considéré dans le cas de la diffusion anormale.

# Abstract

In this thesis, I will study the first-passage properties in confined domains, in the cases of normal diffusion and anomalous diffusion. With a discrete-time random walk, and with a rectangular or parallelepipedic confining domain, exact formulae are obtained for the mean first-passage time, the occupation time distribution, and, in the two target case, the absorption time and the splitting probabilities.

In a more general confining domain, the method used leads to useful approximations. In a 3D confining domain, it is also possible to obtain the distribution of the first-passage time. These quantities will also be studied in the case of Brownian motion.

The second part is devoted to the study of anomalous diffusion. The distribution of the first passage time will be studied for a continuous time random walk model, and for a fractional derivative equation model; the random trap model will also be studied; and, finally, I will determine, in a very general framework, including fractals, Lévy flights and normal diffusion, the scaling law satisfied by the mean first passage time, as a function of the problem parameters. The two target problem with anomalous diffusion will also be briefly considered.