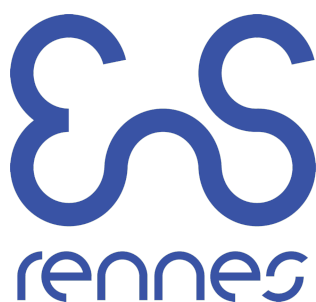

RAPPORT DE STAGE

Mouvement brownien près d'une surface collante : autour de l'exposant de la loi de puissance du temps apparent d'accrochage à la surface.

Arthur Maritch-Roy



Avant-propos

Ce document est le rapport de mon stage effectué au Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (UMR5798, CNRS) à Talence (Bordeaux) sous la direction de Thomas Guérin durant six semaines (22/05-30/06/2023). Ce stage est réalisé dans le cadre de ma formation à l'ENS Rennes (département de mathématiques, fin de première année). Je remercie Fabio Pistolesi d'avoir répondu à ma demande de stage et de m'avoir aiguillé vers Thomas Guérin, que je remercie grandement pour sa gentillesse, sa patience et tout le temps qu'il m'a consacré.

Thomas cherchait à comprendre un résultat surprenant provenant d'un article de 2013 en passant par le calcul. Il m'a d'abord présenté le domaine de recherche et les modèles mathématiques associés, avant de me montrer le problème qu'il souhaitait que l'on résolve. Après avoir introduit le sujet, je présente d'abord dans ce rapport le modèle et des calculs théoriques de grandeurs importantes avant de mettre en place dans une deuxième partie les outils me permettant de fournir des éléments de réponse à la question dans une troisième partie.

D'un point de vue personnel, ce stage m'a permis d'apprendre à chercher et notamment à travailler à plusieurs, au travers des discussions avec mon maître de stage. Il m'a aussi permis de découvrir différents métiers et parcours grâce à des discussions avec des membres du laboratoire et à des séminaires et conférences auxquels j'ai assisté au laboratoire et sur le campus universitaire.

*
* *

Table des matières

1	Modèle de diffusion avec paroi partiellement collante	4
1.1	Le modèle	4
1.2	Calcul du propagateur	5
1.3	Déplacement quadratique moyen	6
1.4	Densité de présence sur la surface	7
2	Temps et taille d'un saut	7
2.1	Probabilité de survie	8
2.2	Taille des sauts	10
2.3	Retour sur le calcul de la fonction de corrélation par le modèle de marche aléatoire	11
3	Temps d'attente	11
3.1	Simulations	12
3.2	Équation intégrale	13
3.3	Encadrements	14
3.4	Avec un temps d'attente réel	17

Introduction

Si une particule brownienne diffusant dans un fluide rencontre un obstacle solide, elle peut s'y accrocher et y rester pendant un temps aléatoire. Si on considère une interface solide-liquide plane et une particule brownienne dans le fluide, on va assister à une succession de phases de diffusion dans le fluide et de phases de diffusion sur la surface (Figure 1). Dans les cas pratiques, la diffusion sur la surface est négligeable : la particule reste accrochée sans bouger sur la surface. Il y a donc une alternance de *sauts* dans le fluide et de *temps d'attente*. Des expériences ont été faites sur ce procédé [1] et une des conclusions de cet article est que la distribution des temps d'attente suit une loi de puissance :

$$\psi(t) \sim_{\infty} Kt^{-\alpha} \tag{1}$$

avec un exposant universel $\alpha = \frac{5}{2}$, c'est-à-dire ne dépendant pas de la molécule étudiée. Ce résultat est surprenant car si l'on suppose l'existence d'un taux de décrochage fini, on attend une distribution exponentielle des temps de décrochage¹. Dans l'article [1], la loi de puissance (1) est attribuée à l'existence de plusieurs barrières d'énergie à franchir pour se décrocher ; il est connu que ce mécanisme permet d'obtenir des lois larges pour le temps d'attente, mais cette explication n'indique pas pourquoi α devrait être universel. Nous allons donc essayer de montrer que cet exposant universel ne correspond peut-être pas à la distribution des temps d'attente sur la surface.

Dans une première partie, on calcule le propagateur et le déplacement quadratique moyen d'une particule à proximité d'une surface collante, mais cela ne donne pas d'information sur les temps d'attente effectifs qui sont un problème de premier passage. On passe alors à une description en terme de marche aléatoire, proche de la théorie des CTRW (Continuous Time Random Walk ou marche aléatoire en temps continu), d'abord en caractérisant la loi

1. Si k_d est le taux de décrochage, la distribution est alors de la forme $\psi(t) = k_d e^{-k_d t}$

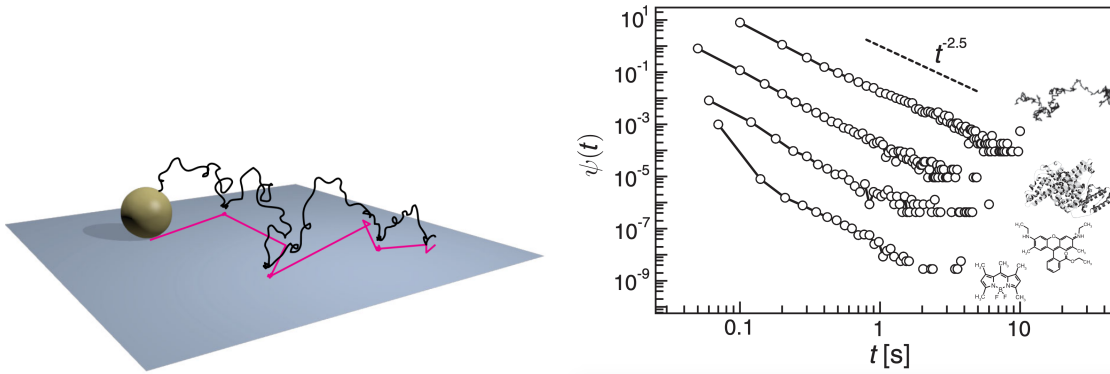


FIGURE 1 – Schéma de l'évolution d'une particule brownienne à proximité d'une surface collante (gauche) et temps d'attente à la surface expérimental présenté dans [1] pour différentes molécules (droite).

de temps et taille des sauts (Partie 2), puis en regardant pour cette marche le problème de premier passage de sortie d'un disque, ce qui donne l'explication de l'exposant universel (Partie 3).

1 Modèle de diffusion avec paroi partiellement collante

1.1 Le modèle

On considère un demi-espace $\{y > 0\}$ dans lequel une particule brownienne diffuse avec un coefficient de diffusion D_b et une surface $\{y = 0\}$ dans laquelle elle diffuse avec un coefficient D_s . On note (x, y, z) les coordonnées et on pose $\mathbf{r} = (x, z)$. On note p_b la densité de probabilité de présence de la particule en fonction du temps dans le fluide et p_s son homologue surfacique. Dans le fluide, p_b est solution de l'équation de diffusion avec le coefficient de diffusion D_b . Sur la surface, c'est différent. Il y a aussi un terme de diffusion, mais il faut aussi prendre en compte la probabilité qu'une particule venant du fluide s'accroche et celle que la particule sur la surface se décroche. On utilise alors les équations suivantes [2] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_b}{\partial t}(\mathbf{r}, y, t) &= D_b \nabla^2 p_b(\mathbf{r}, y, t) \\ \frac{\partial p_s}{\partial t}(\mathbf{r}, t) &= D_s \nabla_s^2 p_s(\mathbf{r}, t) - k_d p_s(\mathbf{r}, t) + k_a p_b(\mathbf{r}, 0, t) \end{aligned} \quad (2)$$

où k_a et k_d quantifient la capacité qu'a la molécule respectivement à se décrocher et à s'accrocher à la surface. Plus précisément, k_d est un taux de décrochage et k_a un terme de *réactivité* ([3],[4], Figure 2), de sorte que la quantité de particules adsorbées p_a en \mathbf{r} au temps t s'écrit

$$dp_a(\mathbf{r}, t) = \frac{k_a}{D_b} p_b(\mathbf{r}, 0, t) dt. \quad (3)$$

De même, pour la désorption, on a une quantité de particules désorbées p_d :

$$dp_d(\mathbf{r}, t) = \frac{k_d}{D_b} p_s(\mathbf{r}, t) dt. \quad (4)$$

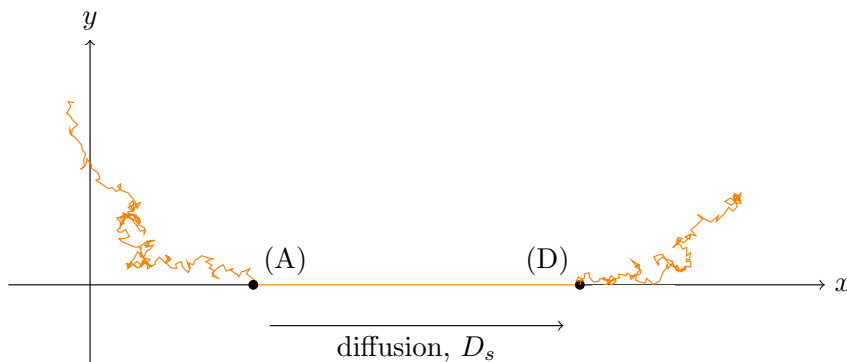


FIGURE 2 – Schéma d'une particule brownienne adsorbée à la surface (A) avec une constante de réactivité k_a puis retournant dans le fluide (réaction de désorption, point D) avec un taux de décrochage k_d . Dans le cas où $D_s = 0$, les points A et D sont confondus. Dans le cas où $k_d = 0$, le point D est à l'infini.

Par conservation de la matière, on a donc une équation de plus liant p_b et p_s :

$$\frac{\partial p_b}{\partial y}(\mathbf{r}, 0, t) = \frac{\partial p_a}{\partial t} - \frac{\partial p_d}{\partial t} = \frac{1}{D_b} (k_a p_b(\mathbf{r}, 0, t) - k_d p_s(\mathbf{r}, t)). \quad (5)$$

En effet, les particules qui arrivent ou qui quittent le fluide en $y = 0$ sont celles qui sortent de la surface par décrochage ou qui y rentrent par accrochage.

Comme le mouvement est isotrope en (x, z) , on peut retirer la dimension z et travailler avec les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_b}{\partial t}(x, y, t) &= D_b \nabla^2 p_b(x, y, t) \\ \frac{\partial p_s}{\partial t}(x, t) &= D_s \frac{\partial^2 p_s}{\partial x^2}(x, t) - k_d p_s(x, t) + k_a p_b(x, 0, t) \\ D_b \frac{\partial p_b}{\partial y}(x, 0, t) &= k_a p_b(x, 0, t) - k_d p_s(x, t) \end{aligned} \quad (6)$$

1.2 Calcul du propagateur

On supposera qu'à l'instant initial, la particule se trouve à l'origine, accrochée à la surface ($p_b = 0$ et $p_s = \delta(x)$ à $t = 0$).

Pour résoudre ces équations, on commence par passer dans le domaine de Laplace temporel² :

$$\begin{aligned} s\tilde{p}_b(x, y, s) &= D_b \nabla^2 \tilde{p}_b(x, y, s) \\ s\tilde{p}_s(x, s) - \delta(x) &= D_s \frac{\partial^2 \tilde{p}_s}{\partial x^2}(x, s) - k_d \tilde{p}_s(x, s) + k_a \tilde{p}_b(x, 0, s) \\ D_b \frac{\partial \tilde{p}_b}{\partial y}(x, 0, s) &= k_a \tilde{p}_b(x, 0, s) - k_d \tilde{p}_s(x, s), \end{aligned} \quad (7)$$

pour ensuite appliquer la transformée de Fourier en x (on note ξ la variable de Fourier) et obtenir les trois équations suivantes :

$$s\hat{p}_b(\xi, y, s) = -D_b \xi^2 \hat{p}_b(\xi, y, s) + D_b \frac{\partial^2 \hat{p}_b}{\partial y^2}(\xi, y, s) \quad (8)$$

$$s\hat{p}_s(\xi, s) - 1 = -D_s \xi^2 \hat{p}_s(\xi, s) - k_d \hat{p}_s(\xi, s) + k_a \hat{p}_b(\xi, 0, s) \quad (9)$$

$$D_b \frac{\partial \hat{p}_b}{\partial y}(\xi, 0, s) = k_a \hat{p}_b(\xi, 0, s) - k_d \hat{p}_s(\xi, s) \quad (10)$$

On va résoudre les deux premières équations (9 et 10) pour ensuite les injecter dans la troisième.

L'équation (9) donne :

$$\hat{p}_b(\xi, y, s) = \hat{p}_b(\xi, 0, s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_b} + \xi^2} y}, \quad (11)$$

et en dérivant selon y puis en évaluant en $y = 0$ on a :

$$\frac{\partial \hat{p}_b}{\partial y}(\xi, 0, s) = -\hat{p}_b(\xi, 0, s) \sqrt{\frac{s}{D_b} + \xi^2}. \quad (12)$$

2. Si f est une fonction intégrable sur \mathbb{R} , on définit sa transformée de Laplace \tilde{f} par $\tilde{f}(s) = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt$ et sa transformée de Fourier \hat{f} par $\hat{f}(\xi) = \int_{\mathbb{R}} e^{-i\xi x} f(x) dx$.

Ensuite, avec (9), on peut écrire :

$$\widehat{p}_s(\xi, s) = \frac{1 + k_a \widehat{p}_b(\xi, 0, s)}{s + D_s \xi^2 + k_d} \quad (13)$$

En réinjectant (12) et (13) dans (10), on obtient :

$$\widehat{p}_b(\xi, 0, s) = \frac{k_d}{k_a(s + D_s \xi^2) + (s + D_s \xi^2 + k_d) D_b \sqrt{\frac{s}{D_b} + \xi^2}}. \quad (14)$$

Avec (11), on trouve alors l'expression dépendant de y :

$$\widehat{p}_b(\xi, y, s) = \frac{k_d e^{-\sqrt{\frac{s}{D_b} + \xi^2} y}}{k_a(s + D_s \xi^2) + (s + D_s \xi^2 + k_d) D_b \sqrt{\frac{s}{D_b} + \xi^2}}, \quad (15)$$

ainsi que la probabilité surfacique :

$$\widehat{p}_s(\xi, s) = \frac{1}{s + D_s \xi^2 + k_d} + \frac{k_a k_d}{k_a(s + D_s \xi^2)(s + D_s \xi^2 + k_d) + (s + D_s \xi^2 + k_d)^2 D_b \sqrt{\frac{s}{D_b} + \xi^2}}. \quad (16)$$

1.3 Déplacement quadratique moyen

On définit le déplacement quadratique moyen (MSD) par :

$$\langle x^2 \rangle(t) = \int_{x=-\infty}^{+\infty} x^2 \left[p_s(x, t) + \int_{y=0}^{+\infty} p_b(x, y, t) dy \right] dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 p(x, t) dx. \quad (17)$$

où p est défini par :

$$p(x, t) = p_s(x, t) + \int_{y=0}^{+\infty} p_b(x, y, t) dy. \quad (18)$$

Avec les relations sur l'analyse de Fourier, on a :

$$\langle x^2 \rangle(t) = -\frac{\partial^2 \widehat{p}}{\partial \xi^2}(0, t). \quad (19)$$

En passant à Laplace, on a une expression calculable :

$$\widetilde{\langle x^2 \rangle}(s) = -\frac{\partial^2 \widehat{p}}{\partial \xi^2}(0, s). \quad (20)$$

En effet,

$$\widehat{p}(\xi, s) = \widehat{p}_s(\xi, s) + \frac{1}{\sqrt{\frac{s}{D_b} + \xi^2}} \widehat{p}_b(\xi, 0, s). \quad (21)$$

Et on a donc, tout calcul fait :

$$\widetilde{\langle x^2 \rangle}(s) = 2 \frac{D_b^2 k_d \sqrt{\frac{s}{D_b}} (k_d + s) + D_s k_a s \left(k_d + 2s + k_a \sqrt{\frac{s}{D_b}} \right) + D_b s \left(k_a k_d + D_s \sqrt{\frac{s}{D_b}} (k_d + s) \right)}{s \sqrt{\frac{s}{D_b}} \left(k_a s + D_b \sqrt{\frac{s}{D_b}} (k_d + s) \right)^2}. \quad (22)$$

On peut obtenir ainsi un développement limité de $\langle x^2 \rangle$ aux temps extrémaux :

$$\langle x^2 \rangle(t) = 2D_b t + \frac{4(D_s - D_b)k_a}{k_d \sqrt{\pi D_b}} \sqrt{t} + \frac{2(D_b - D_s)(k_a^2 - D_b k_d)}{D_b k_d^2} + O_\infty(t^{-1/2}). \quad (23)$$

$$\langle x^2 \rangle(t) = 2D_s t + (D_b - D_s)k_d t^2 + O_0(t^{5/2}) \quad (24)$$

Intéressons-nous maintenant en particulier au terme surfacique. Notons P_s la probabilité que la particule soit sur la surface à t . Considérons

$$\langle x^2 \rangle_s(t) = \frac{1}{P_s(t)} \int_0^{+\infty} x^2 p_s(x, t) dx = -\frac{1}{P_s(t)} \frac{\partial^2 \widehat{p}_s}{\partial \xi^2}(0, t). \quad (25)$$

On a alors

$$\langle x^2 \rangle_s(t) \sim_\infty 2D_b t \text{ et } \langle x^2 \rangle_s(t) \sim_0 2D_s t. \quad (26)$$

Que l'on voie la molécule partout ou seulement sur la surface (comme c'est le cas dans les expériences), la surface ne change pas les valeurs asymptotiques du déplacement quadratique moyen. Le processus est diffusif à temps longs avec une correction en \sqrt{t} non-triviale. Cela permet d'expliquer les résultats expérimentaux [1] où l'on voit des MSD légèrement sous-diffusifs.

1.4 Densité de présence sur la surface

On se place dans la suite dans le cas $D_s = 0$. On cherche à obtenir des informations sur $G_s(x, t) = \frac{p_s(x, t)}{P_s(t)}$. G_s est la fonction de corrélation de Van Hove comme définie dans [1]. On cherche notamment le comportement aux petits et grands temps. Pour calculer P_s , on utilise la relation :

$$\widetilde{P}_s(s) = \widehat{p}_s(0, s) \quad (27)$$

et on obtient alors :

$$\widetilde{P}_s(s) = \frac{k_a + \sqrt{D_b s}}{s k_a + k_d \sqrt{D_b s} + s \sqrt{D_b s}}, \quad (28)$$

et en particulier

$$P_s(t) \sim_0 1 \text{ et } P_s(t) \sim_\infty \frac{k_a}{\sqrt{\pi k_d \sqrt{D_b}}} \frac{1}{\sqrt{t}}. \quad (29)$$

Pour en revenir à G_s , nous n'en avons pas d'expression simple et n'avons pas réussi à en déterminer des équivalents en grand temps. Cependant, les expressions en Laplace-Fourier permettent d'avoir des résultats numériques (Figure 3).

Ces résultats numériques nous permettent de constater qu'en grand temps, la distribution est proche d'une distribution gaussienne (Figure 4), ce qui correspond aux résultats expérimentaux présentés dans [1].

2 Temps et taille d'un saut

On va adopter ici un nouveau point de vue. Le mouvement d'une particule est une succession de sauts (excursions dans le fluide), entrecoupés de phases d'arrêt sur la surface.

On se place toujours dans le cas $D_s = 0$, mais on cherche maintenant à déterminer $J(x, t)$, la densité de probabilité conjointe de la taille et de la durée des sauts. Pour cela, on reprend

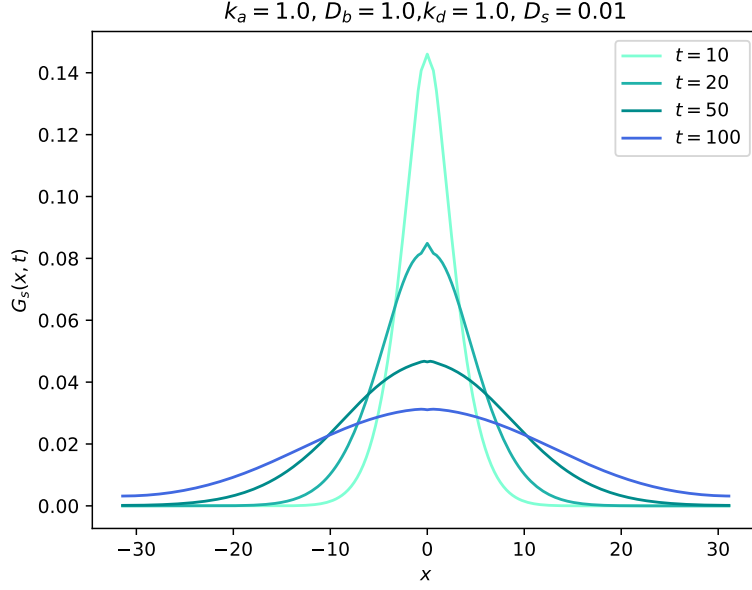


FIGURE 3 – Densités de probabilité de présence sur la surface pour différents temps.

les équations étudiées précédemment (6), mais en prenant $k_d = 0$, et $p_b(x, y, 0) = \delta(x)\delta(y)$. En effet, on suppose que la particule vient de se détacher et que l'on est au début du saut. Ainsi, comme une particule qui est absorbée disparaît définitivement du fluide ($k_d = 0$), le temps de vie de la particule est celui d'un seul saut.

2.1 Probabilité de survie

On cherche d'abord la probabilité d'être encore dans le fluide en t , que l'on note $S(t)$. Pour la calculer, on peut intégrer les équations en x pour avoir à résoudre :

$$\frac{\partial P_b}{\partial t}(x, t) = D_b \frac{\partial^2 P_b}{\partial y^2}(y, t) \quad (30)$$

avec la condition à la surface :

$$D_b \frac{\partial P_b}{\partial y}(0, t) = k_a P_b(0, t). \quad (31)$$

P_b est maintenant la densité de probabilité de l'altitude y de la particule, en fonction du temps. P_s est la probabilité d'avoir la particule sur la surface en t .

On note u la variable de Laplace en y et s la variable de Laplace en t . En transformant en y , on a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{P}_b}{\partial t}(u, t) &= D_b \left(u^2 \tilde{P}_b(u, t) - \frac{\partial P_b}{\partial y}(0, t) - u P_b(0, t) \right) \\ &= D_b u^2 \tilde{P}_b(u, t) - k_a P_b(0, t) - u P_b(0, t). \end{aligned} \quad (32)$$

En calculant la transformée en t , on a alors :

$$s \tilde{P}_b(u, s) - 1 = D_b u^2 \tilde{P}_b(u, s) - k_a \tilde{P}_b(0, s) - u D_b \tilde{P}_b(0, s), \quad (33)$$

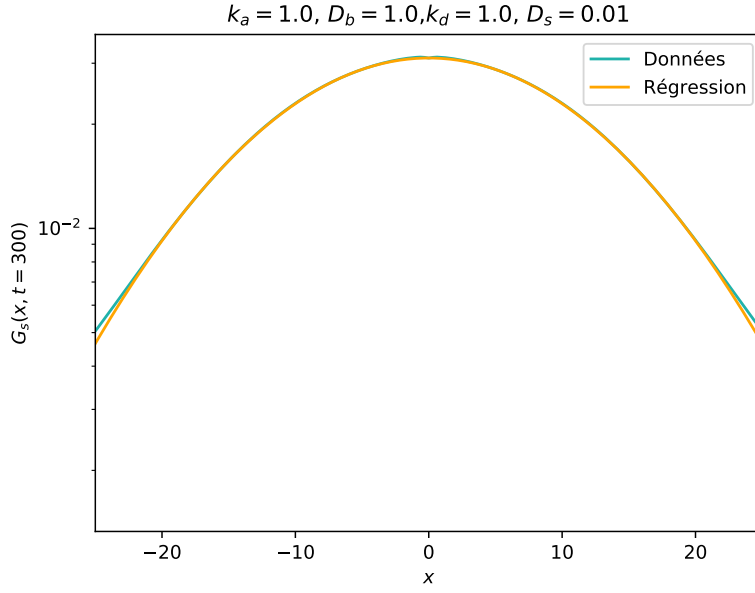


FIGURE 4 – Comparaison de la courbe obtenue par inversion de Laplace-Fourier numérique avec une régression normale.

soit finalement :

$$\tilde{P}_b(u, s) = \frac{1 - k_a \tilde{P}_b(0, s) - u D_b \tilde{P}_b(0, s)}{s - D_b u^2}. \quad (34)$$

En inversant cette expression en u , on trouve :

$$\tilde{P}_b(y, s) = \frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{D_b}} y} \left(1 - k_a \tilde{P}_b(0, s) + e^{2\sqrt{\frac{s}{D_b}} y} \left(k_a \tilde{P}_b(0, s) + \sqrt{D_b s} \tilde{P}_b(0, s) - 1 \right) + \sqrt{D_b s} \tilde{P}_b(0, s) \right)}{2\sqrt{D_b s}}. \quad (35)$$

Pour annuler l'exponentielle divergente, il faut avoir :

$$k_a \tilde{P}_b(0, s) + \sqrt{D_b s} \tilde{P}_b(0, s) - 1, \quad (36)$$

c'est-à-dire

$$\tilde{P}_b(0, s) = \frac{1}{k_a + \sqrt{D_b s}}. \quad (37)$$

Somme toute, on a donc :

$$\tilde{P}_b(y, s) = \frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{D_b}} y}}{2\sqrt{D_b s}} \frac{2\sqrt{D_b s}}{k_a + \sqrt{D_b s}} = \frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{D_b}} y}}{k_a + \sqrt{D_b s}}. \quad (38)$$

On cherche à déterminer :

$$S(t) = \int_0^{+\infty} P_b(y, t) dy. \quad (39)$$

Or on a :

$$\tilde{S}(s) = \int_0^{+\infty} \frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{D_b}} y}}{k_a + \sqrt{D_b s}} dy = \sqrt{\frac{D_b}{s}} \frac{1}{k_a + \sqrt{D_b s}} = \frac{D_b}{D_b s + k_a \sqrt{D_b s}}. \quad (40)$$

On obtient alors³ :

$$S(t) = \operatorname{erfcx} \left(k_a \sqrt{\frac{t}{D_b}} \right). \quad (41)$$

On note alors g la densité de la durée des sauts, qui vérifie $g(t) = -S'(t)$, et on doit retenir en particulier :

$$g(t) \sim_{\infty} \frac{\sqrt{D_b}}{2\sqrt{\pi}k_a t^{3/2}}. \quad (42)$$

2.2 Taille des sauts

Sachant que la durée du saut est t , la probabilité de faire un saut de taille x est celle pour une particule brownienne, ce qui donne donc :

$$J(x, t) = g(t) \frac{e^{-\frac{x^2}{4D_b t}}}{\sqrt{4\pi D_b t}}. \quad (43)$$

ou encore pour une surface (ou un volume), par isotropie :

$$J(\mathbf{r}, t) = g(t) \frac{e^{-\frac{r^2}{4D_b t}}}{4\pi D_b t}. \quad (44)$$

On peut alors introduire la fonction f qui correspond à la distribution de la taille des sauts ainsi que la fonction de répartition F associée, que l'on peut calculer par :

$$1 - F(R) = \int_0^{+\infty} dt \int_R^{+\infty} g(t) \frac{e^{-\frac{r^2}{4D_b t}}}{4\pi D_b t} 2\pi r dr. \quad (45)$$

L'intégrale en r se calcule directement et l'intégrale en t peut se calculer (plus difficilement)⁴ :

$$1 - F(R) = \frac{k_a R}{2D_b} \left(\pi K_1 \left(\frac{k_a R}{D_b} \right) - 2 \right). \quad (46)$$

Les développements asymptotiques de K_1 étant connus, on obtient :

$$F(R) \sim_0 \frac{k_a}{D_b} r \text{ et } F(R) \sim_{\infty} 1 - \frac{D_b}{2k_a R}. \quad (47)$$

En particulier, on obtient un équivalent pour les grands sauts de $f(r)$:

$$f(r) \sim_{\infty} \frac{D_b}{2k_a r^2}. \quad (48)$$

Dans [1], il est écrit que la distribution des sauts varie en $\frac{1}{r^3}$, mais il y a une ambiguïté dans la manière dont ils présentent ce résultat. Si l'on se réfère à l'article qui prouverait théoriquement ce résultat [5], le $\frac{1}{r^3}$ correspondrait à la distribution des sauts *vectoriels*. Et dans ce cas, cela fait sens, puisque pour un vecteur \mathbf{r} fixé de grande norme, on trouve

3. avec erfcx la fonction d'erreur complémentaire normalisée : $\operatorname{erfcx}(x) = e^{x^2} \operatorname{erfc}(x)$

4. La fonction K_1 est une fonction spéciale, définie comme la différence de la fonction de Struve H_1 par la fonction de Bessel Y_1 , la fonction de Struve H_{α} étant la solution de l'équation de Bessel suivante : $x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} - (x^2 + \alpha^2) y = \frac{4(\frac{x}{2})^{\alpha+1}}{\sqrt{\pi} \Gamma(\alpha + \frac{1}{2})}$.

bien un exposant $\beta = 3$. Il est important d'être précis sur cela car cette différence n'est pas anodine (dans un cas on a une espérance infinie et dans l'autre cas seulement une variance infinie).

Un modèle de marche aléatoire où le temps des sauts n'est pas constant est une *continuous time random walk* (CTRW) [6]. Dans notre cas, la taille et le temps des sauts sont corrélés, ce qui rajoute une difficulté. On considère dans la suite une telle marche distribuée selon J . Dans le cas où les sauts ont une loi de puissance avec une espérance infinie, on parle de *vol de Lévy* (*Levy flight*) [7].

2.3 Retour sur le calcul de la fonction de corrélation par le modèle de marche aléatoire : l'équation de Montroll-Weiss

On note toujours $G_s(x, t)$ la fonction de corrélation de Van Hove, où x est une abscisse réelle et t un temps strictement positif. On considère alors ici $J(x, t)$ comme la fonction des sauts à une dimension, et on a alors :

$$G_s(x, t) = \sum_{n=1}^{+\infty} \int_{\tau=0}^{\infty} G_s^{(n)}(x, \tau) S(t - \tau) d\tau \quad (49)$$

où

$$G_s^{(n)}(x, t) = \int_{\substack{x_1, \dots, x_n \\ t_1, \dots, t_n}} \delta(x - (x_1 + \dots + x_n)) \delta(t - (t_1 + \dots + t_n)) J(x_1, t_1) \cdots J(x_n, t_n) dx_1 \cdots dx_n dt_1 \cdots dt_n. \quad (50)$$

En effet, pour arriver en x au temps t en n sauts, il faut que la somme des sauts fasse x et que la somme des temps mis pour faire chaque saut fasse τ , puis que l'on ne fasse rien pendant le temps restant, ce qui correspond donc à l'expression de $G_s^{(n)}$ puis au terme $S(t - \tau)$. Ensuite, pour avoir G_s , il reste à sommer sur n . On peut calculer l'expression de $G_s^{(n)}$ en Laplace-Fourier :

$$\widehat{G_s^{(n)}}(\xi, s) = \widetilde{J}(\xi, s)^n, \quad (51)$$

pour finalement obtenir :

$$\widehat{G_s}(\xi, s) = \frac{1 - \widetilde{g}(s)}{s} \frac{1}{1 - \widetilde{J}(\xi, s)}. \quad (52)$$

Ainsi, la donnée de la transformée de Laplace-Fourier de J permet de remonter à celle de G_s , et inversement. Malheureusement, dans notre cas, on ne connaît aucune des deux expressions. Il est à noter que ces calculs sont faits dans le cas où le temps d'attente à la surface est nul. Dans la suite, on verra que l'on peut l'adapter dans le cas où il y a un temps d'attente non nul d'espérance finie. Cette équation se généralise sans mal aux dimensions supérieures, elle porte le nom d'équation de Montroll-Weiss.

3 Temps d'attente

Les mesures de Skaug et al. [1] indiquent une loi pour ψ de la forme (1) qu'ils attribuent à la sortie de puits de potentiels avec une distribution de barrières de potentiels [8]. Ici,

nous allons examiner une hypothèse dans laquelle les temps de décrochage sont finis, mais que l'on mesure une distribution de temps d'attente effectifs.

On cherche ici à montrer que cet exposant peut ne pas être celui des temps d'attente. La présence de tout petits sauts a conduit les expérimentateurs à considérer que la molécule reste accrochée à la surface tant qu'elle reste dans un disque dont le rayon est proche de la précision σ de la mesure de la position de la molécule. On mesure donc une distribution de temps d'attente effective ψ_e , dont on va chercher dans la suite un développement asymptotique en grand temps.

3.1 Simulations

Avec la distribution conjointe des sauts J , on peut simuler des trajets surfaciques des particules (comme ceux obtenus expérimentalement), et cela donne des profils similaires aux expériences (Figure 5).

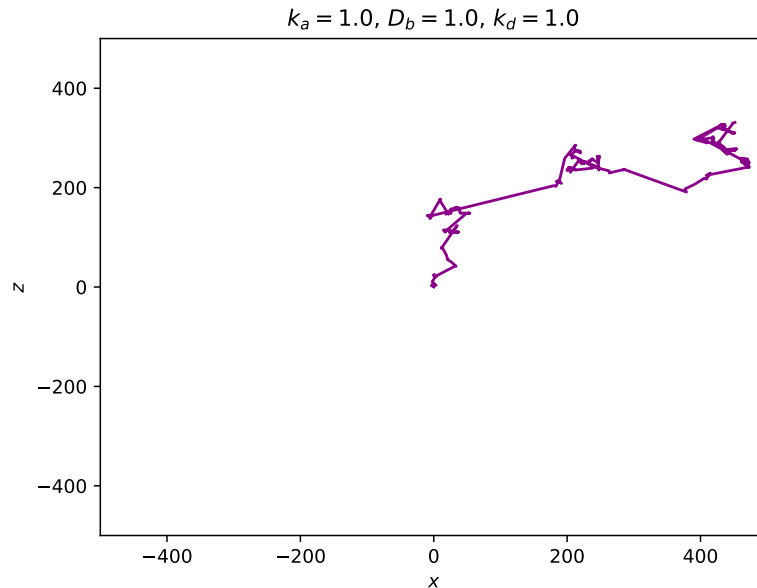


FIGURE 5 – Vol de 500 sauts d'une particule pour une distribution de sauts $J(x, z, t)$. Les sauts sont générés selon la méthode de l'inverse généralisée. Comme la taille des sauts a une espérance finie, on observe des grands sauts qui sont responsables du mouvement macroscopique de la molécule, et plein de petits sauts qui peuvent être (mal) interprétés comme des phases d'immobilisation à la surface.

On comprend qu'il est possible que des phases d'accrochage à la surface aient pu être confondues avec de petits déplacements. Avec ces simulations, on peut obtenir des valeurs numériques de la probabilité que la particule soit sortie d'un disque de rayon R en fonction du temps t , que l'on note $S_R(t)$.

On observe alors qu'un exposant $\alpha - 1 = \frac{3}{2}$ pourrait convenir, et cela laisse entrevoir la présence d'un exposant universel dû aux petits déplacements et à l'imprécision des mesures. Dans la suite, on va chercher à faire apparaître cet exposant par le calcul.

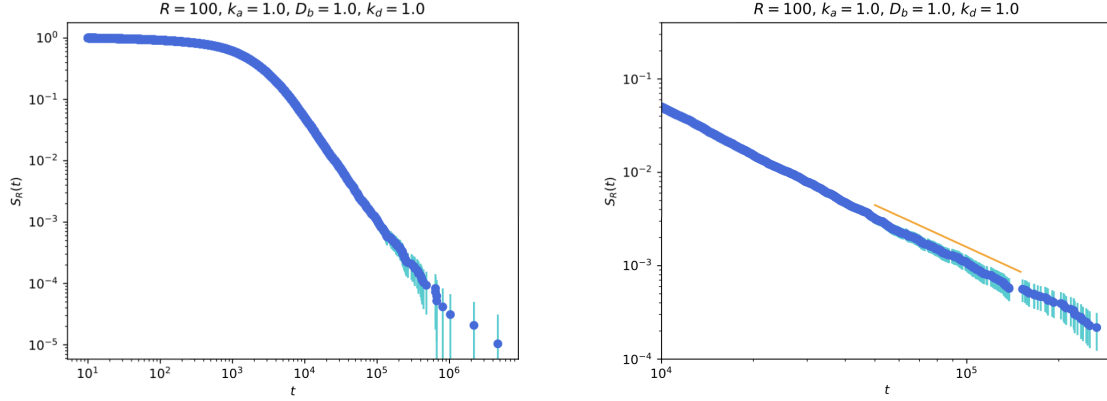


FIGURE 6 – Probabilité d’être dans le disque de rayon $R = 100$ en fonction du temps et droite de régression pour une pente $\alpha - 1 = \frac{3}{2}$.

3.2 Équation intégrale

On considère une marche aléatoire dans laquelle on fait un saut en deux dimensions \mathbf{r} durant un temps t selon la distribution $J(\mathbf{r}, t)$. On fixe $R > 0$ et on cherche à connaître le temps mis par la particule pour sortir du disque centré en 0 de rayon R . On dit qu’une particule est *vivante* au temps t si elle n’est jamais sortie du disque entre les instants 0 et t .

On note $G_n(\mathbf{r}, t)$ la densité de la position de la particule et de la durée de sa trajectoire juste après le n -ième saut, en considérant qu’elle est toujours vivante à l’issue de ce dernier saut. Si une particule est vivante après n sauts au point \mathbf{r} et que son dernier saut a été effectué au temps t , c’est qu’il s’est passé les choses suivantes :

- la particule a effectué $(n - 1)$ sauts jusqu’à un instant t_1 tout en restant vivante, elle est donc arrivée à une position \mathbf{r}_1 ($\|\mathbf{r}_1\| < R$), avec la densité de probabilité $G_{n-1}(\mathbf{r}_1, t_1)$.
- puis elle a effectué un dernier saut dont la durée est $t - t_1$ et la taille est $\mathbf{r} - \mathbf{r}_1$, ce qui correspond à un facteur $J(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, t - t_1)$.

On a donc la formule de récurrence suivante :

$$G_n(\mathbf{r}, t) = \int_0^t \int_{\|\mathbf{r}_1\| \leq R} G_{n-1}(\mathbf{r}_1, t_1) J(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, t - t_1) dt_1 d\mathbf{r}_1, \quad n \geq 1. \quad (53)$$

Avec $G_0(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r})\delta(t)$. Maintenant, on note $G_n^*(t)$ la densité du dernier temps de détection de la particule qui a fait n sauts (et qui est donc sortie au $n + 1$ -ième). Cette particule a

- fait exactement n sauts pendant un temps t jusqu’à une position \mathbf{r} , ce qui correspond mathématiquement à $G_n(\mathbf{r}, t)$
- sauté en dehors du disque depuis la position \mathbf{r} , qui correspond à une densité de probabilité $h(\mathbf{r})$, définie comme :

$$h(\mathbf{r}) = \int_0^{+\infty} dt \int_{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}\| > R} J(\mathbf{r}_1, t) d\mathbf{r}_1. \quad (54)$$

Cela donne donc :

$$G_n^*(t) = \int_{\|\mathbf{r}\| \leq R} G_n(\mathbf{r}, t) h(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (55)$$

Pour avoir $\psi_e(t)$, on somme finalement sur toutes les valeurs de n :

$$\psi_e(t) = \sum_{n=0}^{+\infty} G_n^*(t). \quad (56)$$

En passant (53) en Laplace temporel, on a :

$$\widetilde{G}_n(\mathbf{r}, s) = \int_{\|\mathbf{r}_1\| \leq R} \widetilde{G}_{n-1}(\mathbf{r}_1, s) \widetilde{J}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, s) d\mathbf{r}_1. \quad (57)$$

En posant $G = \sum_{n \in \mathbb{N}} G_n$ et en sommant (57), on obtient :

$$\widetilde{G}(\mathbf{r}, s) = \delta(\mathbf{r}) + \int_{\|\mathbf{r}_1\| \leq R} \widetilde{G}(\mathbf{r}_1, s) \widetilde{J}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, s) d\mathbf{r}_1. \quad (58)$$

On postule alors les développements limités pour s petits pour \widetilde{G} et \widetilde{J} :

$$\begin{aligned} \widetilde{G}(\mathbf{r}, s) &= G_{(0)}(\mathbf{r}) + G_{(1)}(\mathbf{r})s + G_{(\gamma)}(\mathbf{r})s^\gamma + O_0(s^2) \\ \widetilde{J}(\mathbf{r}, s) &= J_{(0)}(\mathbf{r}) + J_{(1)}(\mathbf{r})s + J_{(\mu)}(\mathbf{r})s^\mu + O_0(s^2) \end{aligned} \quad (59)$$

avec $1 < \gamma, \mu < 2$. Si $\gamma \neq \mu$, en injectant les développements limités dans (58), on montre que $G_{(\gamma)}$ vérifie l'équation intégrale suivante :

$$G_{(\gamma)}(\mathbf{r}) = \int_{\|\mathbf{r}_1\| \leq R} G_{(\gamma)}(\mathbf{r}_1) J_{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (60)$$

et donc que c'est forcément la fonction nulle [9], ce qui n'est pas possible. Ainsi, $\gamma = \mu$, et $G_{(\mu)}$ satisfait la relation suivante :

$$G_{(\mu)}(\mathbf{r}) = \int_{\|\mathbf{r}_1\| \leq R} G_{(\mu)}(\mathbf{r}) J_{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \int_{\|\mathbf{r}_1\| \leq R} G_{(0)}(\mathbf{r}) J_{(\mu)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \quad (61)$$

Dans notre cas, les calculs précédents de J (44) montrent que $\mu = \frac{3}{2}$ (Annexe), et ainsi que $\alpha = \frac{5}{2}$.

On a donc montré ici, dans le cas où il n'y a pas de temps d'attente sur la surface, que le temps mis pour sortir d'un disque de rayon donné a un comportement asymptotique en $t^{-5/2}$. Il est alors possible de penser que les expériences ne permettent pas d'accéder au temps passé sur la surface. Maintenant, on va utiliser un autre point de vue pour déterminer plus précisément $\psi_e(t)$ et ajouter dans les équations un temps d'attente réel sur la surface.

3.3 Encadrements

On considère toujours notre marche aléatoire avec la distribution $J(\mathbf{r}, t)$. On va conditionner selon les sauts que l'on a faits avant de sortir. On suppose que l'on a fait n sauts $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$. On note alors $\psi_e(t|\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ la distribution des temps de sortie sachant que l'on a fait n sauts dans le disque et que ces sauts sont $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$. De même, on note $J(\tau|\mathbf{r})$ la distribution du temps mis pour faire le saut \mathbf{r} . On a alors :

$$\psi_e(t|\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \int_{\tau_1, \dots, \tau_n} \delta(t - (\tau_1 + \dots + \tau_n)) J(\tau_1|\mathbf{r}_1) \cdots J(\tau_n|\mathbf{r}_n) d\tau_1 \cdots d\tau_n. \quad (62)$$

Si on note j la distribution des sauts vectoriels, on peut écrire la densité de probabilité de la durée d'un saut conditionnée par le saut :

$$J(t|\mathbf{r}) = \frac{1}{j(\mathbf{r})} g(t) \frac{e^{-\frac{\mathbf{r}^2}{4D_b t}}}{4\pi D_b t}. \quad (63)$$

En passant (62) en Laplace temporel, on obtient :

$$\widetilde{\psi}_e(s|\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \prod_{k=1}^n \widetilde{J}(s|\mathbf{r}_k). \quad (64)$$

On cherche à développer cela pour s petit. On part alors de (*cf.* Annexe) :

$$\widetilde{J}(s|\mathbf{r}_k) = m_0(\mathbf{r}_k) - m_1(\mathbf{r}_k)s + C(\mathbf{r}_k)I s^{3/2} \text{ avec } C(\mathbf{r}_k) = \frac{1}{j(\mathbf{r}_k)} \frac{1}{8\pi^{3/2} k_a \sqrt{D_b}}, \quad (65)$$

puis on développe le produit pour avoir une expression de la forme :

$$\widetilde{\psi}_e(s|\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = A + Bs + I \left(\sum_{k=1}^n C(\mathbf{r}_k) \prod_{i \neq k} m_0(\mathbf{r}_i) \right) s^{3/2}. \quad (66)$$

Or dans ce cas $m_0(\mathbf{r}_k) = 1$ pour tout k , donc on peut conclure par la réciproque (*cf.* Annexe) :

$$\psi_e(t|\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \sim \frac{1}{8\pi^{3/2} k_a \sqrt{D_b}} \frac{\sum_{k=1}^n \frac{1}{j(\mathbf{r}_k)}}{t^{5/2}}. \quad (67)$$

On note N le nombre de sauts que fait la particule avant de sortir (0 si elle sort au premier saut) et on pose $p_n = \mathbb{P}(N = n)$. On a alors :

$$\begin{aligned} \psi_e(t) &= \sum_{n=1}^{+\infty} p_n \psi_e(t|N = n) + p_0 \delta(t) \\ &= p_0 \delta(t) + \sum_{n=1}^{+\infty} p_n \int_{\substack{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n \\ \|\mathbf{r}_1\| \leq R \\ \|\mathbf{r}_1 + \dots + \mathbf{r}_n\| \leq R}} j(\mathbf{r}_1) \cdots j(\mathbf{r}_n) \psi_e(t|\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \\ &\leq p_0 \delta(t) + \sum_{n=1}^{+\infty} p_n \int_{\substack{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n \\ \|\mathbf{r}_1\|, \dots, \|\mathbf{r}_n\| \leq 2R}} j(\mathbf{r}_1) \cdots j(\mathbf{r}_n) \psi_e(t|\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \\ &\sim \frac{1}{8\pi^{3/2} k_a \sqrt{D_b}} \frac{K^+(R)}{t^{5/2}}. \end{aligned} \quad (68)$$

On obtient la majoration en disant que si on n'est pas sortis en n sauts, c'est que tous ces sauts ont été plus petits que $2R$ en norme. Pour être plus précis, on peut même dire que le premier saut a une norme inférieure à R , et que les autres ont une norme inférieure à $2R$. On peut de même effectuer une minoration, en disant que si tous les sauts sont plus petits que $\frac{R}{n}$, c'est que l'on est pas sorti.

$$\begin{aligned} \psi_e(t) &\geq p_0 \delta(t) + \sum_{n=1}^{+\infty} p_n \int_{\substack{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n \\ \|\mathbf{r}_1\|, \dots, \|\mathbf{r}_n\| \leq R/n}} j(\mathbf{r}_1) \cdots j(\mathbf{r}_n) \psi_e(t|\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \\ &\sim \frac{1}{8\pi^{3/2} k_a \sqrt{D_b}} \frac{K^-(R)}{t^{5/2}}. \end{aligned} \quad (69)$$

Ainsi, si $\psi_e(t) \sim \frac{K}{t^\alpha}$, on a forcément $\alpha = \frac{5}{2}$.

Étudions d'abord la première borne $K^+(R)$. Elle vaut :

$$\begin{aligned} K^+(R) &= \sum_{n=1}^{+\infty} p_n \sum_{i=1}^n \int_{\|\mathbf{r}_1\|, \dots, \|\mathbf{r}_n\| \leq 2R} \prod_{k \neq i} j(\mathbf{r}_k) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \\ &= 4\pi R^2 \sum_{n=1}^{+\infty} n p_n \left[\int_{\|\mathbf{r}\| \leq 2R} j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]^{n-1} \\ &= 4\pi R^2 G_N'(F(2R)). \end{aligned} \tag{70}$$

Et pour l'autre borne :

$$\begin{aligned} K^-(R) &= \pi R^2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{p_n}{n} \left[\int_{\|\mathbf{r}\| \leq R/n} j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]^{n-1} \\ &= \pi R^2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{p_n}{n} \left[F\left(\frac{R}{n}\right) \right]^{n-1}. \end{aligned} \tag{71}$$

On peut calculer des équivalents pour des petites⁵ et grandes valeurs de R :

$$\begin{aligned} K^+(R) &\sim_0 4\pi p_1 R^2 \\ K^-(R) &\sim_0 \pi p_1 R^2 \\ K^+(R) &\sim_\infty 4\pi R^2 \mathbb{E}(N) \\ K^-(R) &\sim_\infty \pi R^2 \mathbb{E}\left(\frac{1}{N} \mathbf{1}_{N>0}\right) \end{aligned} \tag{72}$$

On a, compte-tenu de la note précédente, on a le même équivalent pour les petits rayons.

Ainsi, avec le théorème des gendarmes :

$$\psi_e(t) \sim_\infty \frac{1}{8\sqrt{\pi} k_a \sqrt{D_b}} \frac{p_1 R^2}{t^{5/2}} \text{ pour } R \rightarrow 0. \tag{73}$$

On cherche donc un équivalent de p_1 pour les petites valeurs de R . Avec les mêmes raisonnements que pour les encadrement précédents, on a :

$$p_n \leq F(2R)^n \sim_0 a_n R^n \text{ et } p_n \geq F\left(\frac{R}{n}\right)^n \sim_0 b_n R^n. \tag{74}$$

De ça on déduit en particulier que $p_{n+1} = o_0(p_n)$ donc que $p_1 \sim 1 - p_0 = F(R)$ Ainsi, on a somme toute, avec (47) :

$$\psi_e(t) \sim_\infty \frac{1}{8\sqrt{\pi} D_b^{3/2}} \frac{R^3}{t^{5/2}} \text{ pour } R \rightarrow 0. \tag{75}$$

Cette méthode de calcul ne donne qu'un encadrement de la solution, mais permet d'avoir quand même un équivalent en grand temps et petit rayon, qui serait en l'occurrence

5. En réalité, dans l'expression de K^+ , on aurait pu mettre $\|\mathbf{r}_1\| \leq R$ (puisque l'on part de l'origine) et donc avoir $K^+(R) \sim_0 \pi R^2 p_1$, ce qui donne par encadrement un équivalent exact pour $\psi_e(t, R)$ pour R petit.

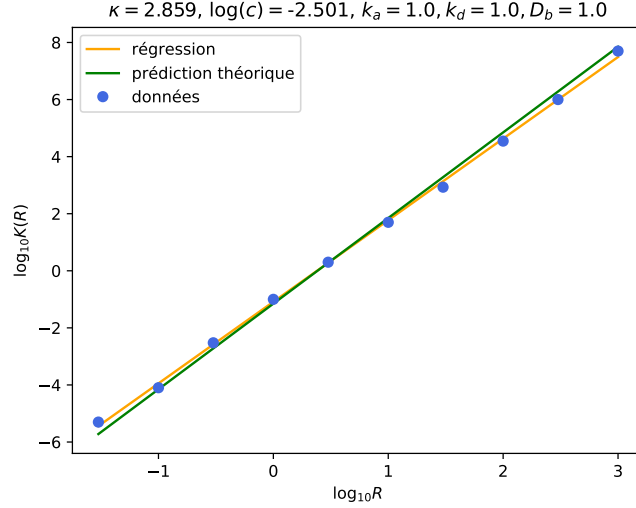


FIGURE 7 – Mesures et régression pour $\log K(R) = cR^\kappa$. On trouve un κ proche de 3 et $c \simeq 0,08$ alors que $\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \simeq 0,07$.

à comparer à $\frac{D_b}{k_a}$. En grand temps, ces encadrements ne donnent pas de puissance de R précise mais il semblerait que ce soit quand même R^3 . En effet des simulations numériques ont permis d'estimer c et κ où $K(R) \sim_0 cR^\kappa$, et les résultats sont cohérents (Figure 7). Ainsi, et de manière assez surprenante, la prédiction (75) semble tenir pour des valeurs de R plus grandes.

3.4 Avec un temps d'attente réel

L'ajout d'un temps d'attente réel à la surface pour chaque saut revient à ajouter aux équations précédentes n temps aléatoires distribués selon une distribution ψ . On réécrit alors (62) en prenant en compte ces temps notés τ'

$$\psi_e(t|\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \int_{\substack{\tau_1, \dots, \tau_n \\ \tau'_1, \dots, \tau'_n}} \delta(t - (\tau_1 + \dots + \tau'_n)) J(\tau_1|\mathbf{r}_1) \cdots J(\tau_n|\mathbf{r}_n) \psi(\tau'_1) \cdots \psi(\tau'_n) d\tau_1 \cdots d\tau'_n. \quad (76)$$

Ce qui donne en Laplace :

$$\tilde{\psi}_e(s|\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \tilde{\psi}(s)^n \prod_{k=1}^n \tilde{J}(s|\mathbf{r}_k). \quad (77)$$

En supposant que le temps d'attente sur la surface possède une espérance finie (et donc un développement limité de la forme $A + Bs + o(s)$), on constate que le développement ne fera pas apparaître de terme d'ordre compris entre 1 et 3/2, et donc que la valeur de l'exposant α ne sera pas modifiée, et le préfacteur non plus. Tout se passe comme si on avait un temps de décrochage nul, avec une distribution de sauts effective qui vaut, en Laplace, $\tilde{\psi}(s)\tilde{J}(s|\mathbf{r})$. On ne peut observer un autre exposant que 5/2 que si le temps d'attente moyen sur la surface est infini.

* *
*

Conclusion

La mise en équation du problème et la résolution analytique des équations ont permis d'appuyer les observations faites par Skaug et ses collaborateurs notamment pour ce qui est du déplacement quadratique moyen, dont on a pu obtenir un développement limité aux temps extrémaux. Cependant, les calculs de la fonction de corrélation de Van Hove n'ont pas permis d'expliquer ce que l'expérience montre à ce sujet, si ce n'est numériquement.

Par contre, le point important est que nous avons compris pourquoi il était possible qu'un exposant universel apparaisse lorsqu'on cherche à obtenir le temps d'attente à la surface. En effet, **si le temps d'attente réel à la surface possède une espérance finie, alors le temps d'attente mesuré (qui correspond au temps mis pour sortir d'un petit disque dont le rayon est lié à la précision de la mesure) voit sa distribution décroître selon un exposant universel**, en l'occurrence $\frac{5}{2}$.

De plus, nos calculs permettent une approximation du préfacteur pour un petit rayon, même si des simulations laissent à penser que cette approximation vaut pour R plus grand.

Références

- [1] Skaug, M. J., Mabry, J. & Schwartz, D. K. Intermittent molecular hopping at the solid-liquid interface. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 256101 (2013). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.256101>.
- [2] Alexandre, A., Mangeat, M., Guérin, T. & Dean, D. How stickiness can speed up diffusion in confined systems. *Physical Review Letters* **128** (2022). URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.128.210601>.
- [3] Singer, A., Schuss, Z., Osipov, A. & Holcman, D. Partially reflected diffusion. *SIAM Journal on Applied Mathematics* **68**, 844–868 (2008). URL <https://doi.org/10.1137/060663258>.
- [4] Grebenkov, D. S. Spectral theory of imperfect diffusion-controlled reactions on heterogeneous catalytic surfaces. *The Journal of Chemical Physics* **151**, 104–108 (2019).
- [5] Oleg V. Bychuk & Ben O'Shaughnessy. Anomalous diffusion of surface-active species at liquid-fluid and liquid-solid interfaces. *J. Phys. II France* **4**, 1135–1156 (1994). URL <https://doi.org/10.1051/jp2:1994192>.
- [6] Kutner R., M. J. The continuous time random walk, still trendy : fifty-year history, state of art and outlook. . *Eur. Phys. J.* **90** (2017).
- [7] Chechkin, A., Metzler, R., Klafter, J. & Gonchar, V. *Introduction to the Theory of Lévy Flights*, 129 – 162 (2008).
- [8] Bouchaud, J.-P. Anomalous relaxation in complex systems : From stretched to compressed exponentials. *Anomalous Transport : Foundations and Applications* (2007).
- [9] Polyanin, A. & Manzhirov, A. *Handbook of Integral Equations* (1998).

Annexe mathématique

On présente ici deux résultats mathématiques qui permettent de justifier des développements asymptotiques écrits au cours du rapport. Toutes les fonctions considérées dans la suite sont supposées définies sur \mathbb{R}_+ , avec éventuellement $f(0) = +\infty$. On note t la variable temporelle et s la variable de Laplace associée.

Passage à l'équivalent dans le cas d'une fonction intégrable

Théorème 1. Soit f une fonction intégrable sur tout intervalle $[0, A[$, avec $f(t) \sim_{\infty} Ct^{\alpha}$ où $\alpha > -1$. Alors

$$\tilde{f}(s) \sim_0 C\Gamma(\alpha)s^{-\alpha-1}.$$

Démonstration. On écrit l'expression de la transformée de Laplace de f :

$$\tilde{f}(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt.$$

Soit $\varepsilon > 0$. Il existe $A > 0$ tel que pour tout $t > A$, $|f(t) - Ct^{\alpha}| < Ct^{\alpha}\varepsilon$. On écrit alors :

$$|\tilde{f}(s) - C\Gamma(\alpha)s^{-\alpha-1}| \leq \left| \int_0^A e^{-st} (f(t) - Ct^{\alpha}) dt \right| + \left| \int_A^{\infty} e^{-st} (f(t) - Ct^{\alpha}) dt \right|.$$

On utilise la propriété précédente pour majorer le deuxième terme :

$$|\tilde{f}(s) - C\Gamma(\alpha)s^{-\alpha-1}| \leq \left| \int_0^A e^{-st} (f(t) - Ct^{\alpha}) dt \right| + \varepsilon \int_A^{\infty} e^{-st} Ct^{\alpha} dt.$$

Puis les propriétés sur la transformée de Laplace donnent :

$$|\tilde{f}(s) - C\Gamma(\alpha)s^{-\alpha-1}| \leq \left| \int_0^A e^{-st} (f(t) - Ct^{\alpha}) dt \right| + \varepsilon e^{-As} C\Gamma(\alpha)s^{-\alpha-1}.$$

Comme f est intégrable sur $[0, A[$, le terme de gauche tend vers une constante quand s tend vers 0 par convergence dominée, alors que le terme de droite tend vers l'infini. Ainsi, pour s suffisamment petit, on a :

$$|\tilde{f}(s) - C\Gamma(\alpha)s^{-\alpha-1}| \leq 2\varepsilon C\Gamma(\alpha)s^{-\alpha-1},$$

ce qui est la définition de l'équivalent voulu. □

Le résultat suivant est l'analogue du précédent pour $t \rightarrow 0$, et se démontre de la même manière.

Théorème 2. Soit f une fonction intégrable sur tout intervalle $[A, \infty[$, avec $f(t) \sim_0 Ct^{\alpha}$ où $\alpha > -1$. Alors

$$\tilde{f}(s) \sim_{\infty} C\Gamma(\alpha)s^{-\alpha-1}.$$

Ces théorèmes permettent notamment de fournir des développements limités terme par terme de la transformée de Laplace, comme on l'a fait pour le déplacement quadratique moyen.

Pour la réciproque, on postulera toujours le fait que nos fonctions suivent des lois de puissance, et on en déduira l'exposant grâce à celui de la transformée de Laplace.

Développement limité de la transformée de Laplace, cas non intégrable

On sait que l'on peut effectuer un développement limité de la transformée de Laplace à l'ordre n en 0 si les n premiers moments de la fonction sont finis. On cherche à déterminer le terme dans le développement limité suivant lorsque le $(n + 1)^{\text{e}}$ moment est infini. On va voir que l'on peut le relier à l'asymptotique de la fonction.

Théorème 3. Soit f une fonction intégrable dont les n premiers moments m_1, \dots, m_n sont finis, et dont le $(n + 1)^{\text{e}}$ moment est infini. On suppose $f(t) \sim_{\infty} Ct^{-\alpha}$, avec $\alpha \in]n, n + 1[$. Alors

$$\tilde{f}(s) \sim_0 \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k m_k}{k!} s^k + C_1 s^{\alpha-1} + o_0(s^{-\alpha-1}),$$

avec C_1 une constante réelle.

Démonstration. On retranche les n premiers termes du développement limité, on note g_n le reste à l'ordre n de la série exponentielle.

$$\tilde{f}(s) - \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k m_k}{k!} s^k = \int_0^{\infty} g_n(st) f(t) dt.$$

Soient $\varepsilon > 0$ et $A > 0$ tels que pour tout $t > A$, $|f(t) - Ct^{-\alpha}| < \varepsilon Ct^{-\alpha}$. On peut alors effectuer la majoration :

$$\int_0^A |g_n(st)| |f(t) - Ct^{-\alpha}| dt < \|g_n(s \times \cdot)\|_{\infty, [0, A]} \int_0^A |f(t) - Ct^{-\alpha}| dt.$$

Et pour l'autre partie :

$$\int_A^{\infty} |g_n(st)| |f(t) - Ct^{-\alpha}| dt < \varepsilon \int_A^{\infty} |g_n(st)| Ct^{-\alpha} dt.$$

Comme le premier terme tend vers 0 quand s tend vers 0 et que l'autre terme non (convergence dominée), il existe s suffisamment petit pour que l'on ait :

$$\left| \int_0^{\infty} |g_n(st)| (f(t) - Ct^{-\alpha}) dt \right| < 2\varepsilon \int_0^{\infty} g_n(st) Ct^{\alpha} dt.$$

Ainsi,

$$\tilde{f}(s) - \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k m_k}{k!} s^k \sim_0 C \int_0^{\infty} g_n(st) t^{-\alpha} dt.$$

On pose enfin $u = st$ pour pouvoir écrire :

$$\tilde{f}(s) - \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k m_k}{k!} s^k \sim_0 C \int_0^{\infty} g_n(u) u^{-\alpha} du \times s^{\alpha-1} =: C_1 s^{\alpha-1},$$

ce qui donne le résultat. □

Pour la réciproque, on supposera l'équivalent de la fonction du temps pour en déduire l'exposant grâce au développement de la transformée de Laplace.