



HAL
open science

Simulations numériques du mouvement brownien confiné

Elodie Millan

► **To cite this version:**

Elodie Millan. Simulations numériques du mouvement brownien confiné. Physique [physics]. Université de Bordeaux, 2024. Français. NNT : 2024BORD0058 . tel-04583730

HAL Id: tel-04583730

<https://theses.hal.science/tel-04583730>

Submitted on 22 May 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEURE DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUES ET DE
L'INGÉNIEUR
LASERS, MATIÈRE, NANOSCIENCES

Par **Élodie MILLAN**

**Simulations numériques du mouvement brownien
confiné**

Sous la direction de : **Thomas SALEZ**

Soutenue le 11/04/2024

Membres du jury :

M. SALEZ Thomas	Chargé de Recherche	Université de Bordeaux	Directeur de thèse
Mme. ABBAS Micheline	Maîtresse de conférences	Toulouse INP	Rapporteur
M. MEYER Hendrik	Directeur de recherche	Université de Strasbourg	Rapporteur
Mme. RAFAI Salima	Directrice de recherche	Université Grenoble Alpes	Examinatrice
M. BICKEL Thomas	Professeur	Université de Bordeaux	Président du jury

Membres invités :

M. AMAROUCHENE Yacine	Chargé de Recherche	Université de Bordeaux	Co-encadrant
-----------------------	---------------------	------------------------	--------------

Titre : Simulations numériques du mouvement brownien confiné

Résumé : Le mouvement brownien est le déplacement erratique de particules microscopiques immergées dans un fluide en raison de l'agitation thermique des molécules du fluide environnant. Il est possible de décrire le mouvement brownien à l'aide de l'équation de Langevin. Cependant, près d'une paroi, une particule se déplace beaucoup plus lentement en raison des conditions de non-glissement du fluide à la paroi. Ainsi, les mobilités et les coefficients de diffusions de la particule, parallèle et perpendiculaire à la paroi, sont impactés localement par le confinement et conduisent à l'émergence d'un bruit dit multiplicatif. En conséquence, lorsqu'il est confiné, le mouvement brownien n'est plus gaussien. En outre, les effets non-gaussiens sont difficiles à observer à tout temps. Au cours de ma thèse, j'ai développé des simulations numériques optimisées et efficaces afin d'étudier, sur de larges fenêtres spatiale et temporelle, le mouvement brownien confiné entre deux parois rigides. Dans ce manuscrit, je présente en détail l'algorithme développé et l'ensemble des méthodes d'optimisation pour réduire le temps de calcul des simulations. Je présente également les méthodes d'analyse du mouvement brownien et je les applique au cas confiné afin de caractériser qualitativement et quantitativement les aspects non-gaussiens des déplacements d'une particule brownienne. Ces travaux ont permis de confirmer les prédictions théoriques, en particulier pour les temps longs, inaccessibles expérimentalement.

Mots-clés : Mouvement brownien, Simulations, Confinement, Processus non-gaussien

Title : Numerical simulations of confined Brownian motion

Abstract : Brownian motion is the erratic movement of microscopic particles immersed in a fluid due to the thermal agitation of the surrounding fluid molecules. It is possible to describe the Brownian motion using Langevin's equation. However, close to a wall, a particle moves more slowly because of the hydrodynamic no-slip condition at the wall. As a result, the particle's mobilities and diffusion coefficients, both parallel and perpendicular to the wall, are locally impacted by the confinement and lead to the emergence of a so-called multiplicative noise. Consequently, when confined, Brownian motion is no longer Gaussian. Besides, the latter effect is difficult to observe at all time. During my thesis, I developed numerical simulations, optimized to study efficiently, on broad spatial and temporal windows, Brownian motion confined between rigid walls. In this manuscript, I present in detail the algorithm and the set of optimisation methods for reducing the computation time. I also present the methods for analysing Brownian motion and apply them to the confined case in order to characterize qualitatively and quantitatively the non-Gaussian features of the displacements of a Brownian particle. This work has rendered possible to confirm the theoretical predictions, in particular at long times, which are inaccessible experimentally.

Keywords : Brownian motion, Simulations, Confinement, Non-gaussian process

Remerciements

« Une bonne thèse est une thèse finie » m'a-t-on dit. Voilà, c'est fait et cette histoire s'achève très bien ! Elle n'aurait jamais pu bien se terminer sans l'intervention de beaucoup de personnes que je souhaite remercier ici. Je tiens tout d'abord à remercier Micheline Abbas, Thomas Bickel, Hendrik Meyer et Salima Rafai, d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse, ainsi que pour le temps qu'ils ont consacré à lire mon manuscrit et de leur intérêt pour ce travail de thèse. Je suis honorée de votre présence, et je vous suis reconnaissante pour nos discussions enrichissantes et bienveillantes entre chercheurs et chercheuses.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon directeur de thèse, Thomas Salez, et mon co-encadrant de thèse, Yacine Amarouchene, de m'avoir accueillie au sein de leur équipe. Je suis extrêmement honorée d'avoir pu travailler avec vous ! Malgré des débuts difficiles durant l'année 2020, et un événement imprévu survenu à la fin de l'année 2021, vous m'avez toujours soutenue et offert une grande liberté dans mes recherches, ce qui est extrêmement enrichissant. J'ai énormément appris à vos côtés et je ne saurais jamais assez vous remercier pour votre humanité et votre bienveillance. Avec vous, j'ai eu la certitude que tout irait bien !

Je souhaite également remercier Maxime Lavaud pour l'ensemble de nos discussions scientifiques et pour son assistance numérique. Je te suis sincèrement reconnaissante pour tes conseils et ton aide dans le débogage de mes algorithmes (souvent dus à de simples fautes de frappe). Tes connaissances approfondies sur le mouvement brownien confiné et tes compétences en matière d'outils numériques m'ont permis d'acquérir une grande quantité de connaissances. Je te suis reconnaissante pour cela !

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à l'ensemble de mes collaborateurs avec qui j'ai pu travailler au cours de ma thèse, en particulier, Nicolas Farès, Arthur Alexandre, Thomas Guérin, David Dean, et Yann Louyer, du Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA) ; mais également Masoodah Gunny, Alexandre Vilquin et Joshua McGraw, du laboratoire Gulliver à Paris. Toutes nos discussions scientifiques m'ont été formatrices et j'ai beaucoup apprécié travailler avec chacun de vous.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers tous les membres de l'équipe EMet-Brown : Max, Caro, Nico, Quent, Adi, Juls, Marc et Guirec, ainsi que les anciens, ZZ, Alex, Vincent et Christian. Travailler avec une équipe aussi formidable que la vôtre est un véritable privilège ! Merci pour votre bonne humeur, vos plaisanteries loufoques et nos discussions aussi bien scientifiques que personnelles. Je suis fière d'avoir pu créer un logo symbolique pour nous tous. Nous formons une belle équipe, autant dans nos projets professionnels qu'à la salle de musculation !

Je voudrais également exprimer ma reconnaissance envers plusieurs personnes et services : tout d'abord, le service gestion du LOMA et spécialement Josiane Parzych pour son soutien administratif qui me dépasse tellement ; ensuite, le service informatique du LOMA, en particulier Alain Bluck pour sa patience avec mon ordinateur capricieux ; et enfin, le service PHASE de l'Université de Bordeaux, notamment Denis Clanet, sans qui cette thèse n'aurait jamais vu le jour, ainsi que Yonah Grondin pour la relecture de mon manuscrit. Je souhaite aussi remercier l'ensemble du LOMA, où l'ambiance accueillante et chaleureuse rend le travail particulièrement agréable. C'est rassurant pour des étudiants d'évoluer dans un cadre aussi plaisant et affable. La réussite en est d'autant plus accessible. Au cours de mes deux premières années de thèse, ma passion pour l'enseignement a pu être comblée grâce aux UF de physique et de sciences de l'ingénieur. Je leur suis très reconnaissante pour cette expérience enrichissante et cela m'a confirmé mon goût pour l'enseignement. Je remercie aussi tous les Doctorants et Post-doctorants d'avoir contribué à une atmosphère sympathique au sein du laboratoire. Un merci tout particulier à NAG, Ban², Raph, Emma, Gromain, Fourmis1, Hari, et tant d'autre ; qui ont beaucoup animé mes pauses. Un grand merci également aux habitués de la pause déjeuner pour leurs débats vivants et leur bonne humeur !

Un grand merci à ma famille – Seb, Alice et Max – ainsi que ma belle-famille, pour leur soutien indéfectible et leur confiance en moi. Mes pensées vont tout particulièrement à ma maman, qui n'a malheureusement pas pu voir l'achèvement de mon travail, mais qui aurait été incroyablement fière de moi, j'en suis certaine. Un grand merci aussi à tous mes amis, en particulier Isabeau, Thopi et Camille, qui ont toujours été là pour me soutenir, m'écouter et me changer les idées. Un grand merci à mes amis d'aventure fantaisiste en ligne – Gohid, Erihac, Xere, Salah et Edecia – pour leur présence presque tous les soirs, qui m'ont aidé à me divertir, notamment pendant la rédaction du manuscrit. Je remercie également Victor pour son écoute.

Pour finir, je remercie Maxime, qui partage sa vie avec moi et nos deux chats Albert et Kiki. Merci énormément pour ton soutien précieux dans ce long périple. Dans les moments les plus difficiles, tu m'as aidé à ne jamais lâcher.

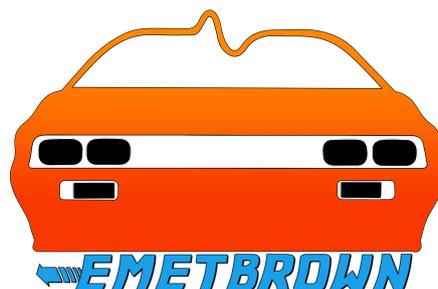


Table des Matières

Remerciements	i
Table des Matières	iii
Index	vii
Liste des Abréviations	vii
Liste des Symboles	vii
Liste des Définitions	viii
Liste des Théorèmes	viii
Liste des Tableaux	viii
Liste des Figures	ix
Introduction	1
Chapitre 1 État de l’art	5
1.1 Un peu d’histoire sur le mouvement brownien	6
1.1.1 Sur la découverte du mouvement aléatoire	6
1.1.2 La révolution du XX ^e siècle	9
1.2 Le mouvement brownien libre	13
1.2.1 Marches aléatoires	13
Lois de probabilité	14
Loi de probabilité du mouvement brownien	16
1.2.2 Processus stochastique	17
Processus gaussien à temps discret	19
Processus de Wiener	21
1.2.3 Équation de Langevin	24
1.3 Le mouvement Brownien proche d’une paroi rigide	29
1.3.1 Effets de la paroi	29
Interactions avec la paroi	30
Diffusion entravée	32
1.3.2 Équation de Langevin	34
1.3.3 Bruit multiplicatif	35
1.4 Conclusion du Chapitre 1	39

Chapitre 2 Méthodes numériques	41
2.1 Génération de nombres aléatoires	41
2.1.1 Générateur de Mersenne Twister	42
2.1.2 Génération de nombres aléatoires gaussiens	44
L'idée de Box et Muller	44
Transformation de Box-Muller	46
Méthode polaire	47
2.2 Discrétisation de l'équation de Langevin	50
2.2.1 Particule brownienne dans un milieu infini	50
Schéma numérique	51
Développement du code source	52
Débogage numérique	53
2.2.2 Particule confinée entre deux parois rigides	56
Modèle théorique	57
Schéma numérique	58
Débogage numérique	61
2.3 Optimisation numérique	65
2.3.1 Optimisation du code source	65
Avantages et inconvénients de <i>Python</i>	65
Amélioration avec <i>Cython</i>	66
Processus de cythonisation	68
2.3.2 Parallélisation	71
Motivations	71
Multiprocessing avec <i>Python</i>	72
Multiprocessing avec <i>Slurm</i>	73
Graine aléatoire	77
2.4 Conclusion du Chapitre 2	77
Chapitre 3 Mouvement brownien mais non-gaussien	79
3.1 Observables du mouvement brownien en milieu infini	80
3.1.1 Équation de Fokker-Planck et distributions	80
3.1.2 Caractérisation d'une distribution	86
Les moments d'une distribution	86
Mesure des moments	88
3.2 Effets du confinement	91
3.2.1 Densités de probabilités	91
À l'équilibre	92
Mesure dynamique	94
3.2.2 Déplacement quadratique moyen (DQM)	99

3.3	Mesure de la non-gaussianité du mouvement brownien confiné	102
3.3.1	Le quatrième cumulant	102
	Définitions et application au mouvement brownien libre	102
	Application au mouvement brownien confiné	105
	La kurtosis	109
3.3.2	Convergence et méthodes de mesure	111
3.4	Conclusion chapitre 3	117
	Conclusion générale	119
	Annexes A Compléments	123
A.1	Équation de Smoluchowski	123
A.2	Automatisation du calcul en parallèle d'une classe <i>Python</i>	126
	Annexes B Publications	129
B.1	Diffusion non-Gaussienne proche de surfaces	130
B.2	Informations supplémentaires : Diffusion non-Gaussienne proche de surfaces	137
B.3	Simulations numériques du mouvement brownien mais non-gaussien	148
	Bibliographie	168

Liste des Abréviations

ARN	Acide ribonucléique	1
ATP	Adénosine-Triphosphate	1
DQM	Déplacement quadratique moyen	28, 54–56, 63–65, 86–88, 99–102, 107, 117
GNPA	générateur de nombres pseudo-aléatoires	42
MCIA	Meso Centre de Calcul Intensif d’Aquitaine	73, 114
UTC	Temps universel coordonné (Universal Time Coordinated)	77
v.a.	Variable aléatoire	87, 104

Liste des Symboles

a	Rayon de la particule.	m
A	Amplitude du bruit blanc gaussien. .	$\text{m s}^{-1/2}$
B	Amplitude adimensionnée des interactions sphère-plan de charges en surface.	
dB_t	Processus de Wiener.	$\text{s}^{1/2}$
D_0	Coefficient de diffusion d’une particule en milieu infini.	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
g	Accélération de pesanteur.	m s^{-2}
k_B	Constante de Boltzmann.	$\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$
l_B	Longueur de Boltzmann.	m
l_D	Longueur de Debye.	m
m	Masse de la particule.	kg
N_s	Nombre de trajectoire simulé.	
N_t	Nombre de point dans une trajectoire.	
T	Température du milieu	K
W_n	Nombre aléatoire numérique gaussien de moyenne nul et d’écart-type 1.	
δt	Pas de temps d’intégration numérique.	s
η_0	Viscosité du fluide.	Pa s
ξ	Bruit blanc gaussien.	$\text{s}^{-1/2}$
ρ	Masse volumique de la particule.	kg m^{-3}

$\langle x \rangle_p$ Espérance de la variable aléatoire x pondérée sur la distribution p .

Liste des Définitions

1.1	Viscosité d'un fluide	5
1.2	Espérance mathématique	9
1.3	Théorie cinétique moléculaire de la chaleur	12
1.4	Variance et écart-type	20
1.5	Auto-corrélation	20
1.6	Approximant de Padé	33
2.1	Nombre premier de Mersenne	44
2.2	Fonction de répartition	47
2.3	Notation $o(\cdot)$	53
2.4	Multiprocessing / Multithreading	76
3.1	Transformée de Fourier	86
3.2	Moments	87
3.3	Fonctions de Green	99
3.4	Cumulants	104

Liste des Théorèmes

1.1	Théorème centrale limite	16
1.2	Théorème de probabilité de Wick	24
A.1	Théorème de Green-Ostrogradski	124

Liste des Tableaux

Tab. 1.1:	Résultats possibles de la somme d'une paire de dés à six faces.	14
Tab. 3.1:	Temps de calcul réel des deux millions de trajectoires browniennes en fonction du langage et du nombre de nœuds de calcul utilisés.	114

Liste des Figures

Fig. I:	Illustration de milieux complexes en biologie.	2
Fig. 1.1.1:	Schéma du phénomène de pression osmotique.	10
Fig. 1.2.1:	Marches aléatoires de trois particules de mastic dans de l'eau – expérience de Jean Perrin.	13
Fig. 1.2.2:	Distributions de probabilité de plusieurs lancers de dés.	15
Fig. 1.2.3:	Trajectoire brownienne réelle en milieu infini et ses distributions de déplacements.	17
Fig. 1.2.4:	Illustration du caractère fractal d'une trajectoire brownienne – expérience de Jean Perrin.	21
Fig. 1.2.5:	Étude de la convergence de la loi des grands nombres.	23
Fig. 1.2.6:	Illustration de la force de traînée subie par une particule micrométrique se déplaçant dans un fluide visqueux.	25
Fig. 1.3.1:	Schéma d'une particule brownienne proche d'une paroi rigide.	29
Fig. 1.3.2:	Schéma de l'écrantage des ions de surface d'une particule proche d'une paroi rigide – théorie de Debye-Hückel.	30
Fig. 1.3.3:	Schéma de l'écrantage des ions à la surface de particules sphériques – théorie de Debye-Hückel.	31
Fig. 1.3.4:	Mesure expérimentale des effets d'une paroi rigide sur la mobilité de la particule – Figure extraite de [4].	33
Fig. 2.1.1:	Visualisation graphique de la transformation de Box-Muller.	45
Fig. 2.1.2:	Représentation graphique de la méthode de Marsaglia à l'aide de la transformée de Box-Muller.	48
Fig. 2.1.3:	Distribution de probabilité de la fonction <code>random_gaussian()</code> de <i>Numpy</i>	49
Fig. 2.2.1:	Trajectoire numérique 1D d'une particule brownienne en milieu infini.	54
Fig. 2.2.2:	Déplacement quadratique moyen et distribution des déplacements d'une trajectoire brownienne numérique en milieu infini.	56
Fig. 2.2.3:	Schéma d'une particule brownienne confinée.	57
Fig. 2.2.4:	Coefficients de diffusion en fonction de l'altitude de la particule confinée.	59
Fig. 2.2.5:	Méthode de tirage aléatoire de la position initiale de la particule brownienne sur la distribution d'équilibre.	62
Fig. 2.2.6:	Trajectoire d'une particule brownienne confinée entre deux parois rigides.	63
Fig. 2.2.7:	Distribution d'équilibre et déplacement quadratique moyen d'une particule brownienne confinée par deux parois rigides.	64

Fig. 2.3.1: Comparaison des vitesses de calcul numérique des trajectoires browniennes dans les cas libre et confiné.	66
Fig. 2.3.2: Comparaison des vitesses de calcul numérique des trajectoires browniennes confinées dans les cas simulés avec <i>Python</i> et <i>Cython</i>	67
Fig. 2.3.3: Schéma des principes de multiprocessing et multithreading.	76
Fig. 3.1.1: Schéma et trajectoire d'une particule brownienne en milieu infini soumise à un potentiel constant.	83
Fig. 3.1.2: Évolution temporelle des distributions des déplacements d'une particule brownienne en milieu infini et soumise à un potentiel constant.	85
Fig. 3.1.3: Étude des moments d'une trajectoire brownienne en milieu infini et soumis à un potentiel constant.	90
Fig. 3.2.1: Schéma d'une particule brownienne confinée par deux parois rigides. . .	91
Fig. 3.2.2: Trajectoire brownienne confinée par deux parois rigide et sa distribution d'équilibre.	94
Fig. 3.2.3: Distribution des déplacements perpendiculaires du mouvement brownien confiné.	95
Fig. 3.2.4: Distribution des déplacements parallèles du mouvement brownien confiné.	97
Fig. 3.2.5: Déplacement quadratique moyen du mouvement brownien confiné. . . .	101
Fig. 3.3.1: Cumulant d'ordre 4 du mouvement brownien confiné.	108
Fig. 3.3.2: Kurtosis normalisée du mouvement brownien confiné.	110
Fig. 3.3.3: Comparaison des méthodes de mesure du quatrième cumulant.	111
Fig. 3.3.4: Convergence de mesure des distributions des déplacements.	112
Fig. 3.3.5: Convergence de mesure du quatrième cumulant.	116

INTRODUCTION

Dans le monde microscopique, les fluctuations thermiques jouent un rôle crucial. À la différence des objets macroscopiques, dont le mouvement est régi par des forces déterministes, les particules microscopiques subissent une force supplémentaire aléatoire résultant de l'agitation thermique. Le mouvement associé, connu depuis 200 ans sous le nom de mouvement brownien, soulève une question fondamentale : comment émerge l'organisation observée dans les systèmes biologiques nécessitant des déplacements allant des échelles micrométriques aux échelles nanométriques ? En 1995, Peter Hänggi a proposé le concept de moteur brownien [1], dont la kinésine, illustrée par la vue d'artiste sur la Figure I.(a), constitue un exemple emblématique. Il s'agit d'une protéine qui utilise l'ATP, l'énergie cellulaire, pour se déplacer le long des microtubules¹. Un autre exemple pertinent concerne le transport des protéines dans diverses régions des organismes, comme schématisé sur la Figure I.(b), impliquant des processus tels que la transcription de l'ARN dans les cellules, la transmission entre les synapses, etc. En outre, la miniaturisation des systèmes et leur confinement revêtent une importance croissante dans différents domaines, que ce soit pour améliorer les technologies existantes, créer des nanorobots médicaux capables d'agir sur des objets biologiques microscopiques, ou encore comprendre l'organisation des objets biologiques à petite échelle. Ainsi, la compréhension du rôle du mouvement brownien dans de tels systèmes confinés est fondamentale.

Près de quatre-vingt-dix ans après la théorie d'Einstein-Sutherland-Smoluchowski de 1905, une étude fondamentale du mouvement brownien à proximité de parois rigides a été réalisée [4]. Cette étude a mis en évidence que les propriétés de diffusion de particules microscopiques sont altérées par le confinement, en raison de la friction du fluide entre la particule et la paroi. Ce résultat a déclenché une nouvelle activité de recherche

1. Fibres constituant le cytosquelette des cellules eucaryotes.

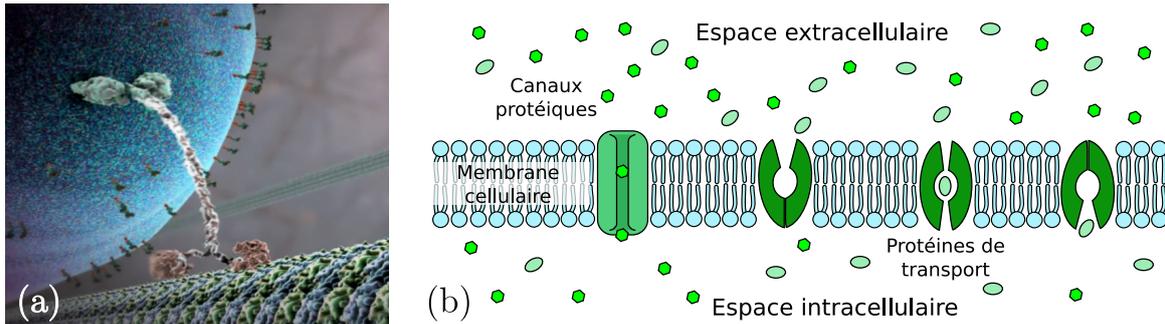


FIGURE I – (a) Représentation 3D d’une kinésine marchant sur un microtubule, ©John Lieber [2]. (b) Schéma de diffusion du microtransport à travers des canaux transmembranaires [3].

sur le mouvement brownien confiné [5-12], avec des implications dans la spectroscopie atomique à molécule unique [13, 14] et sur la mesure de forces en surface [15, 16]. Le mouvement aléatoire et actif des microalgues près de frontières peut également être influencé par l’existence d’une mobilité altérée par le confinement [17]. Il a été montré que la forme des particules, leur concentration et les conditions aux limites du milieu, impactent directement la mesure de la distribution des déplacements des particules [18-37]. Les distributions ne sont plus gaussiennes contrairement au cas du mouvement brownien classique. L’ensemble de ces études converge vers l’hypothèse que la diffusion est exponentielle sur les queues des distributions. De plus, bien que le mouvement brownien simple ait déjà été simulé et très bien documenté [38] et que l’on peut retrouver des études numériques impliquant le confinement et des interactions [39-44], une approche numérique efficace et quantitative permettant une caractérisation à grande échelle des effets non-gaussiens fait défaut à ce jour. Particulièrement, dans le cas d’un mouvement brownien proche de parois rigides, aucune étude n’a particulièrement montré d’effets non-gaussiens et vient alors la question : la diffusion est-elle à queues exponentielle pour tout système et comment mesurer les effets non-gaussiens ?

Cette thèse vise à répondre à cette problématique via une approche numérique, efficace et quantitative dans la caractérisation à grande échelle des effets du confinement sur une particule brownienne. L’adoption d’une approche numérique présente plusieurs avantages, en permettant d’appliquer directement les modèles de confinement proposés et en offrant une flexibilité accrue pour étudier les effets du confinement avec moins de contraintes qu’avec des expériences. L’objectif principal est d’établir un pont entre les modèles théoriques et les expériences, souvent coûteuses en temps et nécessitant une préparation spécifique. L’outil numérique permet dans notre cas de reproduire fidèlement la réalité. Il vise également à servir d’outil de prédiction pour les expérimentateurs du domaine, en leur offrant une plateforme versatile et robuste. Pour finir, mes travaux nu-

mériques de thèse sont accessibles en ligne sur la plateforme web *Github*²  afin de contribuer à leur accessibilité à tout public et de permettre une recherche plus ouverte et efficace dans le temps.

Ce manuscrit est organisé en trois grands chapitres. Le premier chapitre, intitulé « État de l'art », nous permet de détailler l'ensemble des résultats qui nous ont conduits à la problématique de cette thèse. Dans un premier temps, nous allons retracer les événements marquants de l'histoire du mouvement brownien. Puis, nous présenterons deux parties théoriques distinctes : l'une se consacrant au mouvement brownien en milieu infini étudié au début du XX^e siècle, l'autre explorant le mouvement brownien à proximité d'une paroi rigide tel qu'étudié depuis la fin du XX^e siècle.

Le deuxième chapitre, intitulé « Méthodes numériques », expose les outils et techniques numériques nécessaires pour simuler le mouvement brownien confiné. La première section détaille la méthode de génération de nombres aléatoires, un élément crucial dans la modélisation du mouvement brownien. La seconde section se penche sur la discrétisation numérique de l'équation de Langevin, tant pour le milieu infini que pour le confinement entre deux parois rigides. Enfin, la troisième section aborde les stratégies d'optimisation numérique, visant à réduire les temps de calcul des trajectoires, à accroître la statistique des données et à gérer efficacement les données numériques.

Le troisième chapitre, intitulé « Mouvement brownien, mais non gaussien », se consacre à l'exploration du mouvement brownien dans un cadre non gaussien. La première section explore les méthodes statistiques d'observation du mouvement brownien simple. Elle transpose ensuite ces méthodes au contexte confiné par deux parois rigides dans la section suivante. Enfin, la dernière section introduit une méthode novatrice de mesure de la non-gaussianité des distributions de déplacements d'une particule brownienne, offrant ainsi une perspective inédite sur ce phénomène complexe.

À travers cette structure, cette thèse aspire à éclairer les divers aspects du mouvement brownien confiné par deux parois rigides, combinant histoire, théorie, méthodologie numérique et exploration de comportements non gaussiens, au cœur de la recherche actuelle en physique statistique des systèmes complexes et/ou hors équilibre.

2. https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion

CHAPITRE 1

ÉTAT DE L'ART

Ce chapitre se propose d'explorer les origines conceptuelles du mouvement brownien, ainsi que les recherches contemporaines qui en découlent. Bien que le mouvement brownien et ses principales observables soient déjà bien établis et enseignés en physique statistique [45-47], il est essentiel de clarifier sa définition actuelle. Il correspond au déplacement aléatoire apparent d'une particule¹ dans un fluide visqueux (voir Définition 1.1), qu'il soit gazeux ou liquide. Nous nous concentrerons sur le mouvement brownien observé dans les liquides, étant donné que la vie biologique est généralement présente dans des environnements liquides, et plus particulièrement dans l'eau.

Définition 1.1 – Viscosité d'un fluide

La viscosité correspond à la résistance du fluide au mouvement, que ce soit à son propre écoulement, ce qui se traduit par une force de cisaillement, ou au mouvement d'un objet plongé dans le fluide, ce qui engendre la force de Stokes. Par exemple, l'écoulement du miel est plus résistant que celui de l'eau en raison de sa plus grande viscosité. À l'échelle macroscopique, ces deux forces impliquent le coefficient de viscosité dynamique généralement noté η . À l'échelle microscopique, la résistance visqueuse est le résultat des interactions entre les molécules constituant le fluide, qui freinent leur déplacement.

1. Entité micrométrique. Elle est plus grande qu'une particule élémentaire ou qu'un atome, qui sont de taille subnanométrique.

1.1 Un peu d'histoire sur le mouvement brownien

En préambule, je tiens à souligner qu'il est important pour le lecteur ou la lectrice de prendre en compte le contexte historique des idées présentées dans ce chapitre. Pour faciliter la compréhension lors de la lecture, les termes ou concepts qui peuvent avoir des significations différentes selon les époques seront écrits en *italique*. Cela permettra d'appréhender au mieux le contenu en tenant compte de la perspective spécifique de chaque époque.

1.1.1 Sur la découverte du mouvement aléatoire

Les premières traces connues pouvant faire référence à un mouvement aléatoire des *corps invisibles* viennent du philosophe romain Lucrèce (98 – 55 av. J.-C.), dans son ouvrage « De rerum natura² ». C'est une traduction et vulgarisation poétique des principes et de la philosophie d'Épicure datant de 306 av. J.-C. Cette doctrine reprend les idées *matérialistes* des philosophes grecs Leucippe (V^e siècle av. J.-C.) et Démocrite (460–370 av. J.-C.), qui considèrent que tout dans l'Univers est constitué de vide et d'*atome*³, et qu'il n'existe pas d'autre substance que la matière, y compris dans la composition de l'esprit. Épicure, qui est en accord avec la vision *atomiste* du monde, se questionne sur le libre arbitre dans ce dogme. En effet, le *matérialisme* met en avant que les *atomes* chutent en suivant une ligne verticale et déterminée. Selon ce principe, les mêmes causes engendrent les mêmes effets, ce qui implique qu'aucune liberté n'est possible depuis le commencement de l'univers, y compris dans les actions des êtres humains. Pour sauvegarder le concept de liberté, la philosophie épicurienne imagine le concept de *clinamen*, qui peut être traduit du grec par « déclinaison » et qui peut être défini comme une déviation spontanée. Cela correspond à une modification subtile et aléatoire de la trajectoire des *atomes* permettant de briser le caractère prévisible de l'évolution. On peut notamment lire dans la traduction de André Lefèvre « De la Nature des choses » [48] :

*Retiens ce point encor : par le poids qui le guide
Tout corps en droite ligne est porté dans le vide ;
Mais, sans qu'on puisse dire en quel temps, en quel lieu,
Chaque atome en tombant décline un peu, si peu
Que sa pente invisible est à peine réelle.
S'ils ne déclinaient point, si, d'un jet parallèle,*

2. De la nature des choses.

3. Qui signifie *insécable* en grec.

*Comme les gouttes d'eau tombaient les éléments,
D'où seraient nés les chocs et les enchaînements ?
Est-ce que la Nature eût pu créer les choses ?*

Ainsi, Épicure soutient que l'indéterminisme de la trajectoire des *atomes* permet à la fois l'existence du libre arbitre et offre une explication sur la manière dont les *atomes* se heurtent et se combinent pour former des structures plus complexes, malgré sa vision *matérialiste* du monde.

Après l'Antiquité, il faut faire un bond au XIX^e siècle, où l'intérêt des botanistes pour le microscope grandit, pour que le sujet du mouvement aléatoire revienne sur le devant de la scène et devienne un sujet de débat. En 1827, lors d'une expédition en Australie, le botaniste écossais Robert Brown découvre et récolte quelques milliers d'espèces de nouvelles plantes, qu'il classe en fonction de la taille et de la forme de leurs pollens. Pour cela, il utilise le microscope⁴ pour observer des grains de pollen micrométriques immergés dans de l'eau [49]. Il constate alors que le pollen, de forme cylindrique, renferme une structure qu'il nomme *noyau*, et que ces grains de pollen présentent un mouvement irrégulier. Il observe également la présence de particules plus petites et cylindriques qu'il nomme *molécules*⁵. Il remarque que ces *molécules* ont un mouvement vif et irrégulier [50]. Cependant, après de nombreuses observations, il conclut que ce mouvement ne provient ni d'un courant dans le fluide ni de l'évaporation de l'eau, mais bien des particules elles-mêmes. Robert Brown admet toutefois que ce n'est pas lui le premier à avoir observé ce phénomène, mais que ses prédécesseurs l'avaient attribué à une activité vitale. Pour vérifier l'origine des *molécules* et leurs mouvements, il répète l'expérience à l'aide de pollen issu d'autres espèces, mais aussi des minéraux tels que le charbon, le bois fossilisé, le verre, diverses roches, de la météorite, etc. Il conclut que « des particules extrêmement minuscules de matière solide, qu'elles proviennent de substances organiques ou inorganiques, lorsqu'elles sont suspendues dans un fluide aqueux, en suspension dans l'eau pure ou dans d'autres fluides aqueux, présentent des mouvements irréguliers et indépendants en apparence, dont [il] est incapable de rendre compte [...] » [50]. Ces mouvements seront rapidement désignés sous le nom de « mouvement brownien » en honneur de Robert Brown qui a mis en évidence cette particularité jusqu'alors inconnu.

Les premiers liens entre la thermodynamique et le mouvement brownien commencent une cinquantaine d'années plus tard. En 1877, Joseph Delsaulx publie ses réflexions sur

4. Bien que les premiers microscopes soient nés vers la fin du XVI^e, c'est vers la fin du XVII^e siècle que commence l'intérêt des biologistes pour le microscope. Une version artisanale, utilisant une seule lentille et créée par Van Leeuwenhoek, s'est répandue.

5. À ne pas confondre avec le concept moderne de molécule, qui est une combinaison d'atomes à une échelle plus petite.

l'origine thermodynamique du mouvement brownien [51]. Il explique que « les *oscillations* rapides, irrégulières et continues, des corps microscopiques sont le résultat des vibrations moléculaires qui constituent la chaleur ». De plus, on pourrait se demander pourquoi un tel mouvement incessant des particules microscopiques dans un fluide n'a pas d'effet visible sur la position du centre de masse du fluide. Selon Joseph Delsaulx lui, cela s'explique par le très grand nombre de molécules présentes qui compensent les mouvements vibratoires.

En 1888, le physicien français Louis George Gouy souligne également l'importance de l'étude du mouvement brownien dans sa note [52]. Il affirme que ce mouvement « nous montre donc, non pas assurément les mouvements des molécules, mais quelque chose qui y tient de fort près, et nous fournit une preuve directe et visible de l'exactitude des hypothèses *actuelles* sur la nature de la chaleur ».

En 1900, le mathématicien français Louis Bachelier soutient sa thèse sur la « Théorie de la spéculation » [53], dans laquelle il développe un modèle mathématique pour la spéculation boursière. Il avance que le cours de la bourse dépend d'un nombre infini de paramètres et est donc imprévisible. Pour spéculer sur le cours futur, Louis Bachelier propose que chaque intervalle de temps ait une probabilité équivalente de hausse ou de baisse du prix et une indépendance entre les événements successifs. Ceci implique que l'espérance mathématique (voir Définition 1.2) du prochain événement soit nulle — en moyenne, il n'y a ni gain ni perte — et que la variance soit constante. De plus, il souligne que pour un grand nombre de réalisations, la distribution des probabilités des cours de la bourse suit une loi gaussienne d'espérance nulle et d'écart-type qui croît avec la racine carrée de l'intervalle de temps. Bien que Louis Bachelier ait développé la théorie du mouvement aléatoire, sa thèse est restée largement inconnue jusqu'aux années 1960, lorsque l'économiste Paul Samuelson découvre par hasard ses travaux et les intègre à différents modèles économiques. Ainsi, la première formalisation du mouvement brownien ne sera pas reconnue comme provenant de Louis Bachelier. Il faudra l'intervention d'un physicien de renom pour théoriser le mouvement brownien en physique.

Définition 1.2 – Espérance mathématique

En mathématiques, l'espérance \mathbb{E} d'une variable aléatoire correspond à la valeur que l'on peut espérer obtenir, en moyenne, lorsqu'on répète l'expérience un grand nombre de fois. Si X est une variable aléatoire discrète*, qui suit une loi de probabilité $(x_1, p_1), (x_2, p_2), \dots, (x_n, p_n)^\dagger$ avec $p_i = \mathbb{P}(X = x_i)$, alors l'espérance notée \bar{x} s'écrit :

$$\bar{x} = \mathbb{E}(X) = \sum_{i=1}^n x_i p_i .$$

Cela correspond donc à la moyenne pondérée par la loi de probabilité.

Dans le cas d'une variable aléatoire continue[‡] X , dont la densité de probabilité est p , l'espérance μ , se calcule avec l'intégrale :

$$\mu = \mathbb{E}(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} x p(x) dx . \quad (1.1.1.1)$$

En physique, on appelle espérance, la moyenne et on la note aussi $\langle x \rangle_p$ où l'indice p indique la loi de distribution sur laquelle la pondération de la moyenne est faite.

*. Lorsque l'ensemble des valeurs possibles de X , qu'il soit infini ou non, est dénombrable. C'est-à-dire que les éléments sont énumérables : le premier élément est ..., le deuxième est ..., etc.

†. Qui signifie pour le premier terme, par exemple : valeur x_1 avec une probabilité p_1 .

‡. Dont l'ensemble des valeurs possibles n'est pas dénombrable.

1.1.2 La révolution du XX^e siècle

En 1905, lors de « l'Annus mirabilis »⁶ d'Albert Einstein, ce dernier publie quatre travaux majeurs qui bouleverseront le monde de la physique fondamentale. Dans son deuxième article, Einstein propose une théorie du mouvement brownien [54]. Partant du postulat de l'existence des atomes, il montre que leurs agitations thermiques sont à l'origine du mouvement irrégulier des particules browniennes, comme l'ont pensé Joseph Delsaulx [51] en 1877 et Gouy [52] en 1888. Pour cela, Einstein est parti du phénomène de pression osmotique. En thermodynamique classique, si l'on considère une solution A d'un solvant pur⁷ et une solution B contenant un soluté dilué dans ce même solvant, séparés par une paroi semi-perméable⁸, alors une pression osmotique se forme sur la paroi, comme l'illustre la Figure 1.1.1. Cette pression agit en faveur de la diffusion du solvant de la solution A vers la solution B, afin de diluer cette dernière. Cependant, lorsque

6. « Année des miracles » en latin.

7. Un liquide pur comme l'eau par exemple.

8. Permettant le passage du solvant, mais pas du soluté.

Einstein applique les principes de la thermodynamique classique au cas de particules microscopiques en suspension dans un solvant, il constate l'absence d'une telle force. Pourtant, les particules micrométriques sont comparables aux molécules de soluté, à une échelle de grandeur près. C'est en faisant appel à la théorie cinétique moléculaire de la chaleur, formalisé par James Clerk Maxwell et Ludwig Boltzmann (voir Définition 1.3), qu'Einstein montre l'existence de la pression osmotique dans le cas d'une suspension de particules micrométriques dans un solvant. Ainsi, il a permis d'établir la similitude de comportement entre ces entités et les molécules d'un soluté. À partir de là, il prouve l'existence d'un processus de diffusion de particules en suspension et établit l'expression du coefficient de diffusion associé. Einstein décrit non seulement le processus de diffusion de particules browniennes en utilisant les lois macroscopiques de la thermodynamique ; mais fournit également une explication microscopique⁹. Cette explication permet de déterminer la probabilité des positions de la particule en fonction du temps.

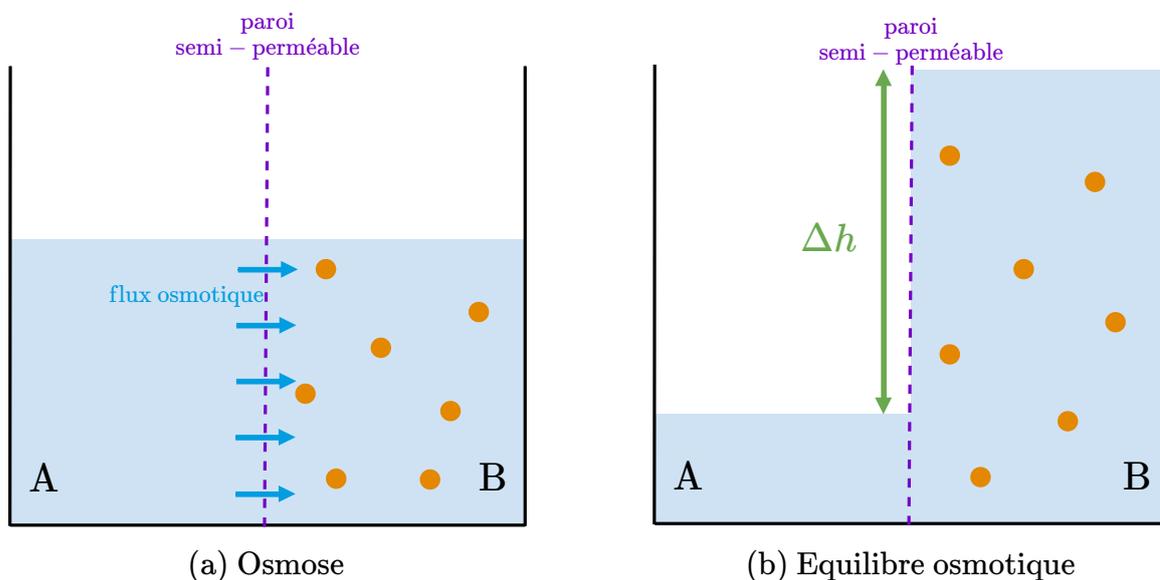


FIGURE 1.1.1 – Schéma du phénomène de pression osmotique. La solution A est constituée d'un solvant pur (en bleu). La solution B est constituée d'un soluté (en orange) dilué dans le même solvant que la solution A. Les deux solutions sont séparées par une paroi semi-perméable (en violet) qui laisse passer le solvant mais pas le soluté. (a) À l'état initial, un flux osmotique se crée afin de diluer la solution B : c'est l'osmose. (b) À l'équilibre osmotique, le flux s'annule et le volume de la solution B est supérieur à celui de la solution A. La paroi semi-perméable subit alors une pression osmotique proportionnelle à la hauteur de liquide déplacé Δh .

Il est intéressant de noter que, en raison de la lenteur des communications à l'époque, deux autres physiciens ont également réalisé indépendamment des études similaires sur le mouvement brownien dans les mêmes années. En 1905, William Sutherland découvre la même relation pour le coefficient de diffusion, mais dans le cas des solutés en solution,

9. Notez que nous ne savons pas si Einstein était au courant des idées de Joseph Delsaulx et Louis Joseph Gouy sur l'origine moléculaire de la chaleur et leur implication dans le mouvement brownien.

et il l'applique pour tenter de retrouver la valeur de la masse moléculaire de l'albumine d'œuf¹⁰ [55]. Parallèlement, Marian Von Smoluchowski publie en 1906 ses travaux qu'il a réalisés quelques années auparavant sur le calcul du coefficient de diffusion en passant par les lois des probabilités du déplacement d'une particule brownienne [56]. Il obtient une expression du coefficient de diffusion de la même forme que celle trouvée par Albert Einstein à un facteur $\frac{64}{27}$ près. Historiquement, la théorie de la diffusion des particules browniennes est traditionnellement créditée à Albert Einstein. Non seulement il a permis de relier les concepts macroscopiques et microscopiques de la diffusion et du mouvement brownien, mais il a également apporté une manière de prouver l'existence des atomes.

En 1908, le physicien français Paul Langevin reprend les calculs d'Albert Einstein et de Marian von Smoluchowski et constate que « l'application correcte de la méthode de M. Smoluchowski conduit à retrouver la formule de A. Einstein exactement » (sans le facteur $\frac{64}{27}$ trouvé par M. Smoluchowski) [57]. De plus, en utilisant une méthode de calcul différente, il propose une démonstration plus rapide et plus simple de la relation du coefficient de diffusion. Le point de départ reste le même : Langevin s'appuie sur le théorème d'équipartition de l'énergie cinétique issu de la théorie cinétique moléculaire de la chaleur (Voir Définition 1.3). À cela, il ajoute la loi fondamentale du mouvement¹¹. Langevin introduit également une force complémentaire aléatoire hypothétique. Cette force peut être positive ou négative indifféremment et son amplitude — fixée par le théorème d'équipartition — permet de maintenir l'agitation de la particule brownienne. Il obtient ainsi l'équation connue sous le nom d'équation de Langevin, qui décrit le mouvement d'une particule brownienne, et retrouve le résultat d'Einstein en prenant la moyenne du carré de la solution obtenue. En effet, en faisant cela, il se débarrasse du terme aléatoire.

En 1909, Jean Perrin calcule la constante d'Avogadro, qui représente le nombre d'entités (molécules, atomes, etc.) présents dans une mole de matière¹² [58]. Pour déterminer cette constante, il utilise treize protocoles expérimentaux différents. Parmi eux, quatre sont basés sur la méthode du mouvement brownien décrit par Albert Einstein.

Le premier protocole est de nature statique : Perrin a mesuré la distribution en hauteur des particules dans un fluide à un instant donné. Pour ce faire, il considère que les particules en suspension se comportent comme du gaz à faible pression, ce qui leur confère une distribution comparable à celle d'un gaz soumis à la pesanteur.

10. Une protéine animale présente dans le blanc d'œuf.

11. Formulée par Isaac Newton au XIV^e siècle qui permet de décrire le mouvement d'un objet dans l'espace et le temps.

12. Afin de s'affranchir du nombre colossal d'atomes ou de molécules qui composent la matière, on les regroupe par paquet élémentaire qu'on appelle une mole. Ici le paquet compte précisément $6.022\ 140\ 76 \times 10^{23}$ entités pour former une mole, et ce nombre est appelé constante d'Avogadro.

Les trois autres protocoles exploitent l'aspect dynamique du mouvement brownien. Le deuxième protocole porte sur le déplacement des particules, le troisième sur leur rotation au cours du temps et le quatrième sur leur diffusion globale. Chacun de ces protocoles a permis de corroborer la valeur expérimentale de la constante d'Avogadro, tout en validant la théorie d'Albert Einstein.

Maintenant que nous avons passé en revue toutes les dates clés de l'histoire du mouvement brownien, de sa découverte aux premiers modèles ; nous allons, à présent, nous pencher sur l'étude du modèle du mouvement brownien libre.

Définition 1.3 – Théorie cinétique moléculaire de la chaleur

Également appelée théorie cinétique des gaz, elle essaie de trouver une explication microscopique aux lois macroscopiques des gaz parfaits, développées empiriquement au XIX^e siècle. Elle est basée sur quatre postulats :

1. Les molécules sont en mouvement continu, se déplacent en ligne droite et ne changent de direction que lorsqu'elles entrent de collision avec d'autres molécules (environnantes ou d'une paroi).
2. La taille des molécules est négligeable devant les distances entre elles.
3. Il n'y a pas d'attraction ou de répulsion entre molécules et la collision est purement élastique.
4. La pression exercée par le corps composé de ces molécules sur un récipient provient de nombreuses collisions entre les molécules et la paroi du récipient : plus il y a de molécules, plus la pression augmente.
5. L'énergie cinétique* moyenne des molécules est proportionnelle à la température : plus les molécules sont agitées, plus la température augmente.

De ces postulats, il découle le **théorème d'équipartition de l'énergie** qui explique qu'à l'équilibre thermodynamique[†], l'énergie totale du système est répartie en moyenne en parts égales sur les différents composants.

*. Correspond à l'énergie associée au déplacement de l'entité. Si l'entité ne se déplace pas, l'énergie cinétique est nulle.

†. Lorsque les paramètres macroscopiques (température, pression, quantité de matière, volume ...) sont homogènes dans l'espace et constant dans le temps.

1.2 Le mouvement brownien libre

Une particule microscopique, immergée dans un fluide, subit des chocs dus aux molécules environnantes. En raison du nombre immense¹³ de molécules dans un fluide, il n'est pas possible de vouloir décrire chaque trajectoire. Afin de simplifier le problème, nous nous concentrons uniquement sur la trajectoire d'une particule, qui est une conséquence du mouvement en apparence chaotique des molécules environnantes. Dans cette section, nous examinerons le concept de marches aléatoires, leurs caractéristiques et comment les modéliser. Ensuite, nous appliquerons ces concepts au mouvement brownien en physique.

1.2.1 Marches aléatoires

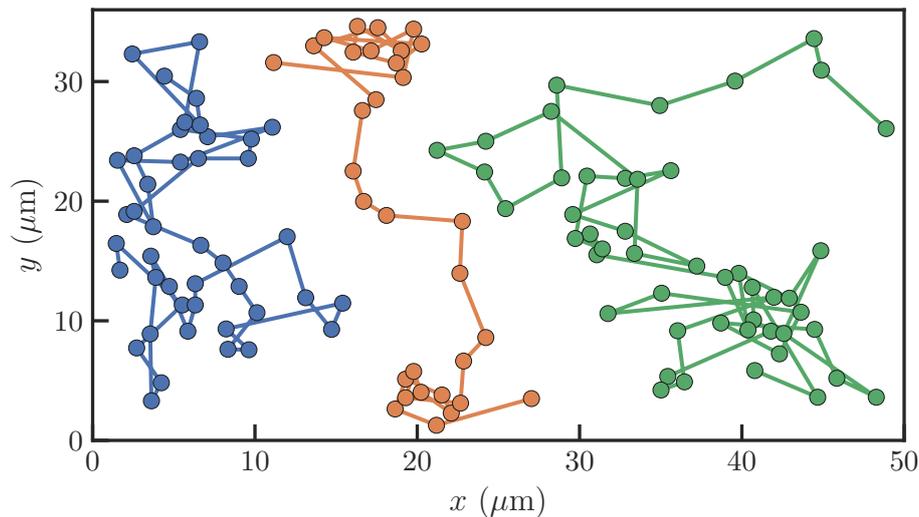


FIGURE 1.2.1 – Marches aléatoires de trois particules de mastic — une résine issue d'un arbuste méditerranéen, le *Pistacia lentiscus* — de rayon égale à $0.52 \mu\text{m}$, plongées dans de l'eau, issues de l'expérience de Jean Perrin en 1909 [58]. Chaque position, représentée par des points, a été mesurée par intervalles de temps de 30 s.

Imaginez-vous en train de vous promener aléatoirement dans un parc, capable de vous déplacer librement tant en directions latérales (gauche-droite) qu'en avant-arrière. À chaque pas, vous choisissez votre prochaine direction en lançant un dé à quatre faces non truqué, garantissant qu'aucune direction ne soit privilégiée. Cela signifie que toutes les directions sont équiprobables. Au bout d'un certain temps, il devient pertinent de se demander à quelle position vous vous situez en moyenne et quelles sont les probabili-

13. Par exemple, dans 1 mL d'eau, de masse volumique $\rho = 1 \text{ g/mL}$, de masse molaire $M = 18 \text{ g/mol}$, il y a $n = \frac{\rho V}{M} \approx 0.06$ mole d'eau, ce qui fait $N = n\mathcal{N}_A \approx 4 \times 10^{22}$ molécules d'eau.

tés associées à votre prochain déplacement ? Ceci est en opposition avec le mouvement balistique, où les positions à chaque instant sont parfaitement déterminées.

Le mouvement brownien se modélise comme une suite de pas aléatoires au cours du temps, comme on peut le voir sur la Figure 1.2.1. En raison des nombreuses collisions avec les molécules environnantes, une particule peut prendre une multitude d'orientations. De plus, l'amplitude des pas n'est pas constante, car les collisions avec les molécules environnantes ne se produisent pas de manière identique au fil du temps. En outre, comme son nom l'indique, le mouvement d'une marche aléatoire ne peut pas être déterminé de la même manière que celui d'une balle lancée en l'air : ce mouvement n'est pas déterministe. Afin de pouvoir étudier un tel objet, on utilise les lois de probabilité.

Lois de probabilité

Pour étudier un processus aléatoire, on mesure la probabilité qu'un événement donné se produise. Par exemple, si on lance un dé à six faces non truqué, on a une chance sur six de tomber sur l'une des faces. Pour le vérifier, on peut lancer le dé 10000 fois — à l'aide d'une simulation numérique ou en utilisant de vrais dés pour les plus courageux — et compter le nombre de fois où chaque face apparaît. En représentant ces comptes sur un histogramme, comme illustré dans la Figure 1.2.2 en bleu, et normalisant par le nombre total d'événements, on obtient une distribution de probabilité uniforme avec une valeur de $1/6$ pour chaque face.

						
	2	3	4	5	6	7
	3	4	5	6	7	8
	4	5	6	7	8	9
	5	6	7	8	9	10
	6	7	8	9	10	11
	7	8	9	10	11	12

TABLEAU 1.1 – Résultats possibles de la somme d'une paire de dés à six faces. Parmi les 36 résultats possibles, le plus probable est d'obtenir un total de 7 où l'on dénombre 6 possibilités sur 36, donnant alors une probabilité de réalisation de $6/36 = 1/6$. Les moins probables sont d'obtenir un 2 avec $\square + \square$ ou un 12 avec $\blacksquare + \blacksquare$ où l'on compte pour chaque une possibilité sur 36. Le code couleur permet de mettre en évidence la décroissance des probabilités de la somme, allant du plus probable en rouge, jusqu'aux moins probables en bleu.

Si on lance deux dés à six faces non truqués, indépendants et que l'on s'intéresse à la somme, cette dernière est caractérisée par une distribution de probabilité triangulaire. Ceci est illustré sur la Figure 1.2.2 en orange lorsqu'on effectue 10000 simulations de tirage aléatoire avec deux dés indépendants. Les résultats sont comparés à une loi de distribution triangulaire tracée en tirets orange, et qui s'écrit :

$$P_T(x) = \begin{cases} \frac{2(x-a)}{(b-a)(c-a)} & \text{si } a \leq x \leq c, \\ \frac{2(b-x)}{(b-a)(b-c)} & \text{si } c < x \leq b, \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \quad (1.2.1.1)$$

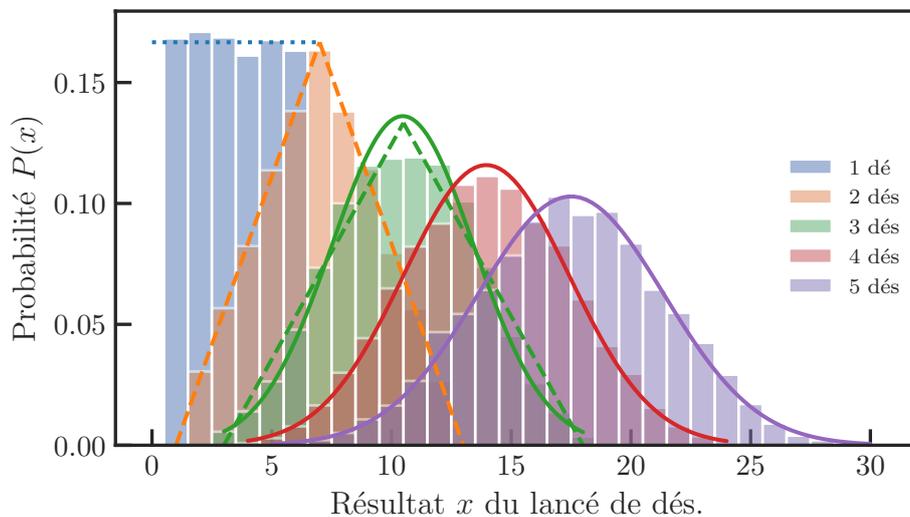


FIGURE 1.2.2 – Distributions de probabilité $P(x)$ de la somme des dés x pour différents nombres de dés lancés. Le résultat pour chaque dé est simulé à l'aide de 10 000 lancers aléatoires indépendants, suivant une loi uniforme avec une probabilité de $1/6$ pour chaque face. Les résultats sont comparés à la loi de probabilité uniforme représentée en pointillés, à la loi de probabilité triangulaire $P_T(x)$ de l'Équation (1.2.1.1) représentée en tirets et à la loi de probabilité gaussienne $P_G(x)$ de l'Équation (1.2.1.2) représentée en trait plein, avec le même code couleur.

où $a = 1$ est la borne inférieure, $b = 12$ la borne supérieure et $c = 7$ le résultat le plus probable. On peut également étudier cette distribution sous un autre angle en examinant les différentes combinaisons possibles avec deux dés, comme indiqué dans le Tableau 1.1. Les axes du tableau représentent les six faces possibles pour chaque dé et chaque case du tableau indique la somme. Par exemple, il y a six façons d'obtenir un total de 7, cinq façons d'obtenir un total de 6 ou de 8, et ainsi de suite. Les possibilités diminuent linéairement jusqu'à ce qu'il n'y ait qu'une seule façon d'obtenir un total de 2 ou de 12.

Nous pouvons poursuivre l'expérience, en effectuant 10 000 tirages aléatoire, pour 3, 4 et 5 dés indépendants et non truqués. On trace l'histogramme des lancers de dé respecti-

vement, en vert, rouge et violet sur la Figure 1.2.2, et on compare pour le cas vert avec les lois de probabilité triangulaire de l'Équation (1.2.1.1) et pour tous les cas avec la loi gaussienne ci-après :

$$P_G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (1.2.1.2)$$

où μ est la moyenne et σ l'écart-type de la distribution. Nous constatons que plus le nombre de dés augmente, plus la distribution tend vers une loi gaussienne, indiquée par une ligne continue. Cela est une conséquence du Théorème central limite (Voir le 1.1).

Théorème 1.1 – Théorème centrale limite

On considère une suite de n variables aléatoires X_1, X_2, \dots, X_n indépendantes, suivant la même loi de probabilité, de même espérance μ et de même écart-type $\sigma \neq 0$. Si on somme les n variables aléatoires selon :

$$S_n = X_1 + X_2 + \dots + X_n, \quad (1.2.1.3)$$

alors l'espérance de S_n vaut $n\mu$ et son écart-type est donné par $\sigma\sqrt{n}$.

Le théorème dit que lorsque n tend vers l'infini, la loi de S_n tend vers une loi gaussienne* d'espérance $n\mu$ et d'écart-type $\sqrt{n}\sigma$.

*. Également appelée loi normale.

Loi de probabilité du mouvement brownien

Nous pouvons établir un parallèle entre l'expérience avec les lancers de dé et le mouvement brownien. Ce dernier est le résultat d'une très grande série de collisions aléatoires entre des molécules, que l'on peut supposer identiques et indépendantes. Ainsi, tout comme dans le cas du lancer de plusieurs dés, le mouvement brownien suit une distribution gaussienne en conséquence du théorème centrale limite (Théorème 1.1). Un point fort de ce théorème est que l'on n'a pas besoin de connaître les déplacements de chaque molécule impliquée dans les collisions pour l'appliquer. On mesure¹⁴ la trajectoire à l'aide de 75000 positions, à intervalle de temps régulier $\tau = 0.01$ s, dans un plan (O, x, y) , d'une particule de polystyrène de rayon $a = 1.455 \mu\text{m}$, plongée dans de l'éthylène glycol de viscosité $\eta_0 = 16$ mPa.s, et tracé sur la Figure 1.2.3.(a). Puis, on compte les déplacements afin de construire les distributions de probabilité de déplacements $P(x)$ et $P(y)$, tracées sur la Figure 1.2.3.(b) en bleu et orange respectivement. On compare les

14. Cette expérience a été réalisée par Jean Salzstein en stage dans l'équipe et sous la supervision de Nicolas Farés, doctorant dans l'équipe.

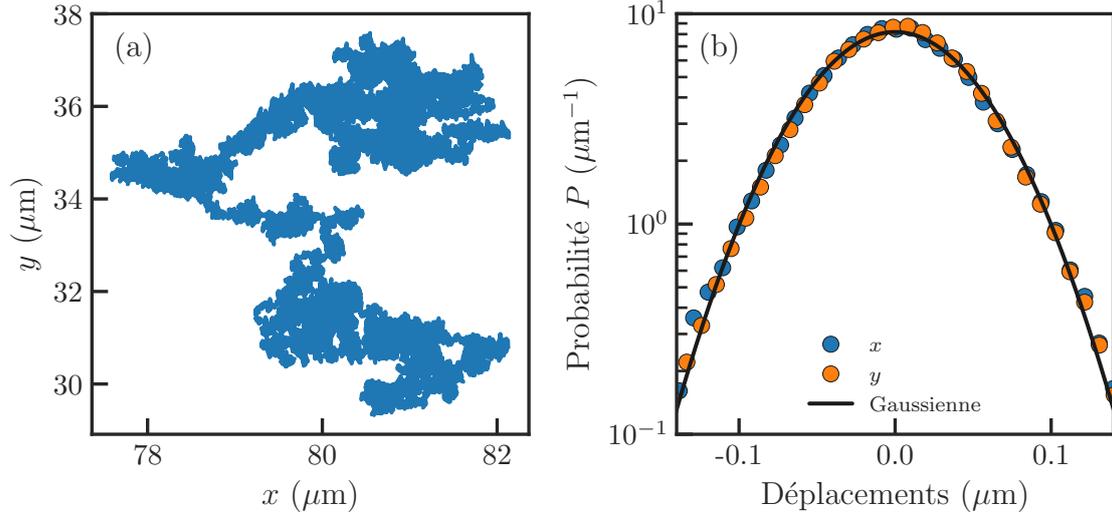


FIGURE 1.2.3 – (a) Trajectoire brownienne réelle de 75000 points, d’une particule de rayon $a = 1.455 \mu\text{m}$, immergée dans de l’éthylène glycol de viscosité $\eta_0 = 16 \text{ mPs.s}$, et avec un pas de temps de mesure de $\tau = 0.01 \text{ s}$. (b) Distribution des probabilités de déplacement $P(x)$ et $P(y)$ d’une trajectoire brownienne libre expérimentale, correspondant à un temps $t = 0.13 \text{ s}$ entre chaque déplacement x et y . Elles sont comparées à la loi de distribution gaussienne de l’Équation (1.2.1.2), de moyenne nulle et d’écart-type $\sigma = \sqrt{2D_0t}$, où D_0 est le coefficient de diffusion de l’Équation (1.2.1.4) d’une particule libre, mis en évidence par Albert Einstein en 1905 [54].

distributions obtenues avec la loi gaussienne donnée par l’Équation (1.2.1.2) en trait noir. La moyenne μ est nulle, puisque la trajectoire de la particule est isotrope¹⁵, et l’écart-type vaut $\sigma = \sqrt{2D_0t}$, avec D_0 le coefficient de diffusion de la particule, mis en évidence par Albert Einstein en 1905 et qui s’écrit [54] :

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 a}, \quad (1.2.1.4)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température du fluide. Nous verrons plus tard l’origine de cette expression. Ainsi, le mouvement brownien suit une loi de distribution gaussienne et nous allons voir comment construire un modèle pour décrire ce mouvement.

1.2.2 Processus stochastique

On décrit la marche aléatoire à l’aide d’un processus stochastique. La trajectoire est représentée par une fonction qui évolue au hasard au cours du temps t , de manière conti-

15. Qui présente les mêmes propriétés dans toutes les directions.

nue¹⁶ X_t ou bien de manière discrète¹⁷ X_n avec $t = n\Delta t$, où Δt est le pas de temps. Un processus stochastique est défini par une loi de probabilité qui permet de décrire le hasard en jeu et il en existe plusieurs types.

Prenons l'exemple d'une marche aléatoire dans un parc que l'on note $(X_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathbb{Z}$, que l'on considère à une dimension pour simplifier, où le pas $(n+1)$ est décidé à l'aide d'un pile ou face avec une pièce, de variable aléatoire $(Y_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathbb{Z}$ i.i.d¹⁸, qui peut prendre les valeurs -1 ou 1 de façon équiprobable. La marche aléatoire commence à une position connue $X_0 = C$ et est décrite par :

$$X_{n+1} = X_n + Y_{n+1}, \quad (n \in \mathbb{N}). \quad (1.2.2.1)$$

C'est un processus de Bernoulli qui, comme son nom l'indique, suit une loi de probabilité de Bernoulli : $P(Y_{n+1} = 1) = P(Y_{n+1} = -1) = 0.5$. C'est la marche aléatoire la plus simple pour laquelle la prédiction future X_{n+1} ne dépend que du présent X_n , peu importe les états passés X_0, X_1, \dots, X_{n-1} .

Un autre exemple intéressant est le processus de Poisson, qui permet de compter des événements aléatoires au cours du temps t . Il modélise par exemple les processus de naissances, de pannes ou de désintégration atomique. On note la variable aléatoire de ce processus $(N(t))_{t \in \mathbb{R}^+}$ ou encore $(N_t)_{t \in \mathbb{R}^+}$ et est à valeurs entières et positives. Les accroissements $N_{t_k} - N_{t_{k-1}}$ ($k \in \mathbb{N}$) sont indépendants, ce qui signifie que le nombre d'atomes qui se désintègre à chaque instant t_k sont indépendants. De plus, le processus est stationnaire, c'est-à-dire que $N_{t+\Delta t} - N_t \simeq N_{\Delta t} - N_0 = N_{\Delta t}$ est le nombre de désintégrations sur l'intervalle de temps Δt , où le compte est à zéro à l'instant initial, *i.e.* $N_0 = 0$. Le nombre de désintégrations dans cet intervalle de temps suit une loi de Poisson :

$$P(N_{\Delta t} = n) = \frac{(\lambda \Delta t)^n}{n!} \exp(-\lambda \Delta t) \quad (1.2.2.2)$$

où $\lambda > 0$ est la fréquence d'apparition de l'événement. Ainsi, il existe une multitude de processus stochastiques en mathématiques. On s'intéresse ici en particulier à celui qui modélise le mouvement brownien.

16. Qui n'est pas dénombrable.

17. Qui est dénombrable : que l'on peut compter un a un $(1, 2, 3, \dots)$.

18. Indépendante et identiquement distribuée

Processus gaussien à temps discret

Pour construire un mouvement brownien, résonnons de manière analogue à la marche aléatoire dans un parc. Cette fois, les déplacements dans l'espace peuvent prendre n'importe quelles valeurs, contrairement à la promenade aléatoire de la Section 1.2.1 qui pouvait prendre deux valeurs : $+1$ ou -1 . Le pas de temps Δt reste discret. On définit le temps comme $t = n\Delta t$ avec $n \in \mathbb{Z}$ et on note la marche aléatoire $X(t)$ ou encore $X_t = X_{n\Delta t}$. Comme pour l'Équation (1.2.2.1), on écrit un taux d'accroissement entre t et $t + \Delta t$ de ce mouvement brownien :

$$\Delta X_t = X_{(n+1)\Delta t} - X_{n\Delta t} = \Delta B_t, \quad (1.2.2.3)$$

où $\Delta B_t = \Delta B_{n\Delta t}$ est un incrément issu du processus stochastique B_t sur un pas de temps Δt . Il représente une fonction aléatoire à valeur réelle et qui est définie :

1. À l'instant initial, on connaît la position de la marche brownienne, donc $B_0 = 0$.
2. L'incrément ΔB_t suit une loi gaussienne de moyenne nulle $\mu = \langle \Delta B_t \rangle = 0$ et de variance $\sigma^2 = \langle (\Delta B_t)^2 \rangle = \Delta t$ et sa probabilité $P(\Delta X)$ s'écrit sous la forme de l'Équation (1.2.1.2).
3. B_t est un processus à accroissement stationnaire. C'est-à-dire que pour $t < t + \Delta t$, l'incrément $\Delta B_t = B_{t+\Delta t} - B_t$, sur la durée de temps Δt , a la même distribution que $B_{\Delta t} - B_0$.
4. B_t est un processus à accroissements indépendants. C'est-à-dire que, pour $t_0 < t_1 < \dots < t_n$ ($n \in \mathbb{N}$), les accroissements $B_{t_0}, (B_{t_1} - B_{t_0}), \dots, (B_{t_n} - B_{t_{n-1}})$ sont des variables aléatoires indépendantes. En d'autres termes, B_t n'a pas de mémoire et sa fonction d'autocorrélation vaut pour deux temps t et t' :

$$\langle \Delta B_t \Delta B_{t'} \rangle = \delta(t - t'). \quad (1.2.2.4)$$

où $\delta(t)$ est la distribution de Dirac.

Généralisons le mouvement brownien en introduisant une vitesse de dérive moyenne $U(X_t)$, qui serait due à la présence de force physique par exemple et un coefficient $A(X_t)$ qui quantifie la diffusion moyenne de la trajectoire. Dans ce cas, l'équation stochastique discrète de la marche aléatoire s'écrit :

$$X_{(n+1)\Delta t} - X_{n\Delta t} = U(X_t)\Delta t + A(X_t)\Delta B_t, \quad (1.2.2.5)$$

où ΔB_t est l'incrément gaussien de moyenne nul et de variance $\sigma = \Delta t$. Enfin, on peut

aussi généraliser un mouvement brownien à d dimension, tel que :

1. Dans chaque dimension $k = 1, 2, \dots, d$, les $(B_t^{(k)})_{t \geq 0}$ sont des processus stochastiques comme décrit plus haut.
2. Les processus $(B_t^{(k)})_{t \geq 0}$, avec $k = 1, 2, \dots, d$, sont indépendants les uns des autres.

Définition 1.4 – Variance et écart-type

En statistique, la variance $\mathbb{V}(X)$ permet de mesurer la dispersion des valeurs d'une variable aléatoire (v.a.) X . Elle correspond à la moyenne du carré des écarts à la moyenne $\mathbb{E}(X)$ et s'écrit :

$$\mathbb{V}(X) = \mathbb{E}[(X - \mathbb{E}(X))^2] = \mathbb{E}[X^2] - \mathbb{E}[X]^2, \quad (1.2.2.6)$$

où $\mathbb{E}(X)$ désigne l'espérance, voir Définition 1.2. Sa racine carrée définit l'écart-type $\sigma = \sqrt{\mathbb{V}(X)}$.

Dans le cas d'une variable aléatoire discrète $X = x_i$, on peut calculer la variance selon :

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^N p_i (x_i - \mu)^2, \quad (1.2.2.7)$$

où μ désigne l'espérance mathématique de la v.a. X . Et dans le cas d'une v.a. continue $X = x$, d'espérance μ et de densité de probabilité $f(x)$, la variance s'écrit :

$$\sigma^2 = \int_{\Omega} (x - \mu)^2 f(x) dx, \quad (1.2.2.8)$$

où Ω est l'espace des événements possibles. La variance se fait également appeler moment d'ordre 2 de la distribution.

Définition 1.5 – Auto-corrélation

La fonction d'autocorrélation mesure la corrélation d'un processus stochastique entre deux temps donnés t et t' . Elle calcule la moyenne du produit du processus à deux temps distincts. Pour un processus stochastique $\xi(t)$ de densité de probabilité p , la fonction d'autocorrélation entre les deux temps distincts t et t' s'écrit :

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle_p = \mathbb{E}[\xi(t)\xi(t')], \quad (1.2.2.9)$$

où $\mathbb{E}[\cdot]$ est l'espérance mathématique de la Définition 1.2.

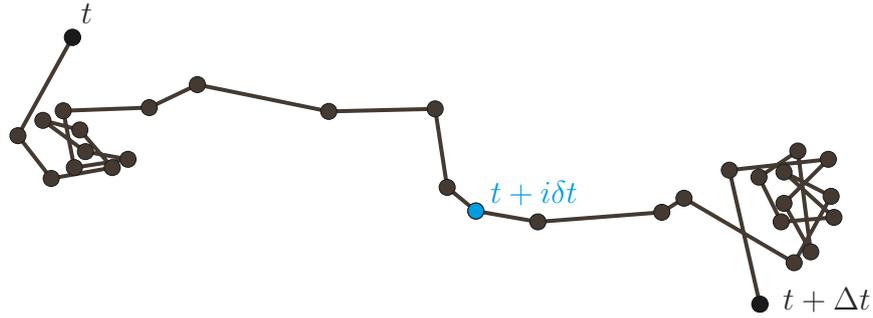


FIGURE 1.2.4 – Trajectoire d’une particule brownienne issue de l’expérience de Jean Perrin [58]. Visualisation du caractère fractal du mouvement brownien entre t et $t + \Delta t$ avec $\Delta t = N\delta t$. En bleu est représenté un point à l’instant $t + i\delta t$ où $i \in [0, N]$.

Processus de Wiener

Comme Jean Perrin l’explique [58], le mouvement brownien est fractal, c’est-à-dire que si l’on zoome sur un intervalle de temps Δt , on observe toujours un mouvement brownien, comme on peut le voir sur le schéma de la Figure 1.2.4, avec N pas de temps δt , entre t et $t + \Delta t$ et $\Delta t = N\delta t$. Pour définir le processus stochastique d’un mouvement brownien, on passe à la limite continue, en faisant tendre l’intervalle δt vers 0. La trajectoire stochastique sur l’intervalle de temps Δt s’écrit :

$$X_{(i+1)\delta t} - X_{i\delta t} = \delta B_{i\delta t} , \quad (1.2.2.10)$$

où ($i \in [0, N]$). Le processus gaussien à temps discret $\delta B_t = \delta B_{i\delta t}$ est de moyenne nulle $\langle \delta B_t \rangle = 0$ et de variance $\langle \delta B_t^2 \rangle = \delta t$. Pour étudier la limite à temps continu, on considère la suite de variables aléatoires :

$$S_t = \sum_{i=1}^N \delta B_{i\delta t}^2 , \quad (1.2.2.11)$$

qui est la somme cumulative du carré du processus gaussien $\delta B_{i\delta t}$. On ne s’intéresse pas à la suite de $\delta B_{i\delta t}$ car sa moyenne est nulle. Calculons la variance associée $\mathbb{V}(S_t) = \langle S_t^2 \rangle - \langle S_t \rangle^2$.

D'après le Théorème 1.2, le premier terme donne :

$$\begin{aligned}
\langle S_t^2 \rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta B_{i\delta t}^2 \delta B_{j\delta t}^2 \rangle , \\
&= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\langle \delta B_{i\delta t}^2 \rangle \langle \delta B_{j\delta t}^2 \rangle + 2 \langle \delta B_{i\delta t} \delta B_{j\delta t} \rangle^2 \right) , \\
&= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\delta t^2 + 2\delta_{ij} \delta t^2 \right) , \\
&= \Delta t^2 + 2 \frac{\Delta t^2}{N} ,
\end{aligned} \tag{1.2.2.12}$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker, qui vaut 1 si $i = j$ et qui est nul sinon. Puis, comme $\langle S_t \rangle = \sum_{i=0}^N \langle \delta B_{i\delta t}^2 \rangle = N\delta t = \Delta t$, la variance vaut finalement :

$$\mathbb{V}(S_t) = 2 \frac{\Delta t^2}{N} . \tag{1.2.2.13}$$

Maintenant, on se place dans la limite continue où le nombre N d'éléments de la suite tend vers l'infini. Dans ce cas, la variance s'annule. Ainsi, la valeur moyenne de la suite est égale à la valeur que prend la suite, à grand N :

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} \langle S_t \rangle = S_t , \tag{1.2.2.14}$$

ce qui est une conséquence de la loi des grands nombres. Plus l'échantillon étudié est grand, plus la distribution est piquée et la loi déterministe.

Pour illustrer cela, on reprend l'exemple d'un lancer de dé unique à six faces, que l'on note J_n où n représente le numéro du lancé. La valeur moyenne d'un tel lancé est $\langle J_n \rangle = 3.5$ pour tout $n \in \mathbb{N}$. On appelle la suite L_N , la somme des N lancers et on veut vérifier l'Équation (1.2.2.14) qui s'écrit ici pour N grand :

$$\begin{aligned}
L_N &= \sum_{i=1}^N J_i \\
&= \langle L_N \rangle = \sum_{i=1}^N \langle J_i \rangle = N \times \langle J_n \rangle .
\end{aligned} \tag{1.2.2.15}$$

Pour cela, on simule l'expérience avec N allant de dix à cent millions et on trace, sur la Figure 1.2.5, $\frac{L_N}{N}$ que l'on compare à $\frac{N\langle J_n \rangle}{N} = 3.5$. La suite L_N tend bien vers sa valeur moyenne.

Finalement, dans le cas d'un mouvement brownien à temps continu, où $\delta t \rightarrow 0$ que l'on

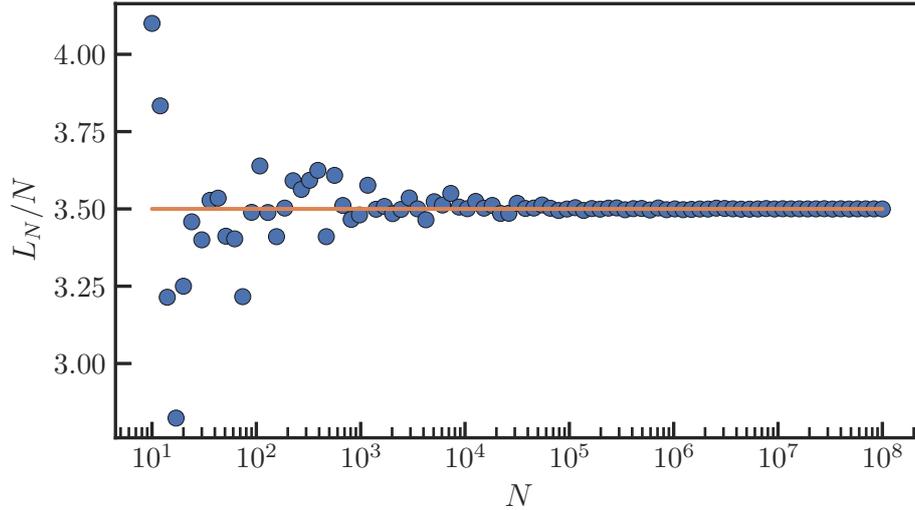


FIGURE 1.2.5 – Convergence de la suite de N lancers de dé à 6 faces, renormalisé par N selon $\frac{L_N}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N J_i$ et représenté en points en bleus en fonction de N . La ligne orange représente la valeur moyenne de cette suites $\frac{\langle L_N \rangle}{N} = N \times \frac{\langle J_n \rangle}{N} = \langle J_n \rangle$ (voir Équation (1.2.2.15)). Pour un dé à 6 face, la valeur moyenne d'un lancer est de $\langle J_n \rangle = 3.5$.

note dt , c'est-à-dire $N \rightarrow \infty$, la loi des grands nombres et le théorème central limite nous montrent que l'incrément δB_t tend vers le processus de Wiener dB_t . L'incrément suit alors une loi gaussienne de moyenne nulle et de variance $\langle [dB_t]^2 \rangle = dt$, où dt représente le pas de temps infinitésimal (qui tend vers 0). On écrit l'équation du mouvement brownien, à temps continu, comme $dX_t = dB_t$, que l'on peut généraliser à un mouvement brownien avec dérive $U(X_t)$ et d'écart-type $A\sqrt{dt}$, selon :

$$dX_t = U(X_t)dt + AdB_t, \quad (1.2.2.16)$$

où A est l'amplitude du processus stochastique.

Pour conclure, on a établi les bases d'un processus stochastique et on a mis en évidence la nature gaussienne du mouvement brownien. Dans la section suivante, nous allons explorer plus généralement les propriétés dynamiques du mouvement brownien, dans le but d'étudier des systèmes physiques de particules microscopiques plus complexes.

Théorème 1.2 – Théorème de probabilité de Wick

En statistique, l'espérance d'un produit de $m = 2n$ variables aléatoires X_i avec $i = \{1, 2, \dots, 2n\}$, à moyennes nulles, se calcule selon :

$$\langle X_1 X_2 \dots X_{2n} \rangle = \sum_{\substack{(i,j) \\ i \neq j}}^{n-1} \prod_{\substack{(i,j) \\ i \neq j}}^{n/2} \langle X_i X_j \rangle. \quad (1.2.2.17)$$

C'est-à-dire que l'on somme, pour les n paires (i, j) disjointes $i \neq j$, le produit des espérances $\langle X_i X_j \rangle$ disjointes. Prenons un exemple pour clarifier avec $2n = 4$ et on obtient alors :

$$\langle X_1 X_2 X_3 X_4 \rangle = \langle X_1 X_2 \rangle \langle X_3 X_4 \rangle + \langle X_1 X_3 \rangle \langle X_2 X_4 \rangle + \langle X_1 X_4 \rangle \langle X_2 X_3 \rangle. \quad (1.2.2.18)$$

Dans le cas où $m = 2n + 1$ est impaire, alors $\langle X_1 X_2 \dots X_{2n+1} \rangle = 0$ pour tout n .

1.2.3 Équation de Langevin

En physique, on s'intéresse au mouvement brownien d'une particule réelle, soumise à des forces. Paul Langevin (voir Section 1.1.2) eut l'idée d'appliquer le principe fondamental de la dynamique¹⁹ à une particule de rayon a , plongée dans un fluide infini de viscosité dynamique η_0 (comme on peut le voir sur la Figure 1.2.6), en considérant une force aléatoire construite sur le principe du processus de Wiener décrit précédemment.

Considérons un référentiel galiléen et notons X_t la trajectoire d'une particule ponctuelle au cours du temps. On se place dans le cas d'écoulement rampant, où le nombre de Reynolds $R_e = \frac{\rho_0 \mathcal{V} \mathcal{L}}{\eta_0} \ll 1$, avec ρ_0 la masse volumique du fluide, \mathcal{V} l'ordre de grandeur de la vitesse du fluide et \mathcal{L} la longueur caractéristique sur laquelle la vitesse du fluide varie. La particule sera alors soumise à :

1. La force de friction visqueuse, autrement appelée force de traînée, $-\gamma_0 V_t$, donnée par l'expression de Stokes, avec $V_t = \frac{dX_t(t)}{dt}$ la vitesse de la particule à l'instant t . Cette force est toujours présente, car le mouvement brownien est observé dans un fluide ;
2. une force stochastique $A\xi(t)$, où $\xi(t)$ est un bruit blanc gaussien dépendant du temps t , de moyenne nulle $\langle \xi(t) \rangle = 0$, de covariance $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t-t')$ et d'intensité A ;
3. la somme des autres forces extérieures $\sum \vec{\mathcal{F}}_{\text{ext}}$ que nous négligeons ici pour simplifier.

¹⁹. La deuxième loi de Newton qui décrit et permet de calculer l'évolution de la position d'un objet dans un référentiel Galiléen.

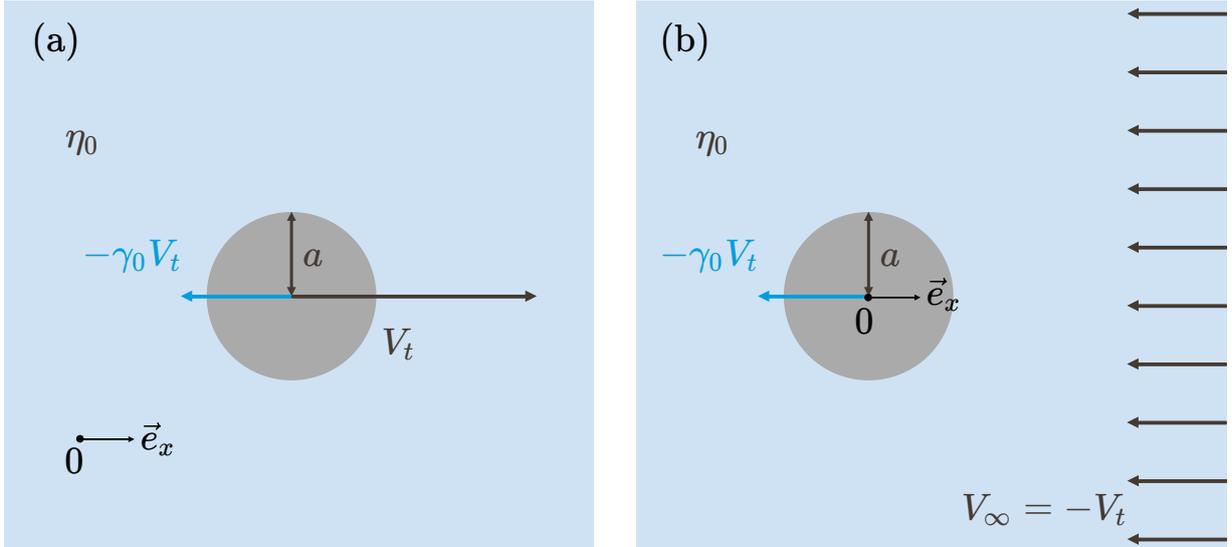


FIGURE 1.2.6 – Schéma d'une particule micrométrique de rayon a , se déplaçant dans un fluide de viscosité η_0 . a) Dans le référentiel du laboratoire, la particule se déplace à une vitesse V_t dans la direction \vec{e}_x , et est soumise à la force de traînée $-\gamma_0 V_t$, où $\gamma_0 = 6\pi\eta_0 a$ est le coefficient de friction. b) Dans un autre point de vue, celui du référentiel de la particule, le fluide se déplace autour de la particule avec une vitesse au loin $V_\infty = -V_t$. L'écoulement du fluide, selon $-\vec{e}_x$, entraîne une force de traînée $-\gamma_0 V_t$ due à la friction du fluide autour de la particule.

L'équation différentielle stochastique, qui décrit le mouvement et que l'on appelle équation de Langevin [57], s'écrit alors :

$$m \frac{d^2 X_t}{dt^2} = -\gamma_0 \frac{dX_t}{dt} + A\xi(t) . \quad (1.2.3.1)$$

On la note souvent sous la forme d'une équation différentielle stochastique du premier ordre telle que :

$$m dV_t = -\gamma_0 V_t dt + A dB_t , \quad (1.2.3.2)$$

où $V_t = \frac{dX_t}{dt}$ est la vitesse instantanée de la particule et $dB_t = \xi(t)dt$ le processus de Wiener construit comme la somme cumulative du bruit blanc gaussien $\xi(t)$ sur un temps dt . À chaque instant t , l'incrément dB_t permet de calculer un nombre aléatoire qui suit une loi de distribution gaussienne de moyenne nulle $\langle dB_t \rangle = 0$ et de variance $\langle dB_t^2 \rangle = dt$ (voir Section 1.2.2).

Étudions l'équation de Langevin afin de la simplifier et calculer la valeur de A . Commençons par calculer la moyenne des vitesses instantanées de la particule :

$$\langle dV_t \rangle = -\frac{\gamma_0}{m} \langle V_t \rangle dt + \frac{A}{m} \langle dB_t \rangle . \quad (1.2.3.3)$$

Notons que l'on parle des vitesses hors équilibre et donc que leurs moyennes ne sont pas

indépendantes du temps. Étant donné que la moyenne de processus de Wiener est nulle ($\langle dB_t \rangle = 0$), on obtient l'équation différentielle :

$$\left\langle \frac{dV_t}{dt} \right\rangle = -\frac{\gamma_0}{m} \langle V_t \rangle . \quad (1.2.3.4)$$

Or, sur N observations, la moyenne arithmétique d'une variable x s'écrit $\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$. Alors la moyenne de la dérivée est égale à la dérivée de la moyenne puisque :

$$\left\langle \frac{dV_t}{dt} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{dV_t}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{N} \int V_t \right] = \frac{d}{dt} \langle V_t \rangle . \quad (1.2.3.5)$$

Ainsi, l'équation Équation (1.2.3.4) devient :

$$\frac{d}{dt} \langle V_t \rangle = -\frac{\gamma_0}{m} \langle V_t \rangle . \quad (1.2.3.6)$$

La solution de cette dernière équation est :

$$\langle V_t \rangle = V_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0}{m} t\right) , \quad (1.2.3.7)$$

avec V_0 la vitesse initiale. Ceci signifie qu'en moyenne, la vitesse instantanée hors équilibre de la particule tend vers zéro après un temps caractéristique $\tau_m = \frac{m}{6\pi\eta_0 a}$. Prenons l'exemple d'une particule sphérique de polystyrène, utilisée par Maxime Lavaud *et al.* [16], de masse $m = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho$, de rayon $a = 1 \mu\text{m}$, de masse volumique $\rho = 1050 \text{ kg/m}^3$, plongée dans un fluide de viscosité $\eta_0 = 1 \text{ mPa.s}$. Le temps caractéristique est de l'ordre de $\tau_m \approx 10^{-7} \text{ s}$. Ainsi, pour des temps $(t - t') = \tau \gg \tau_m$, on considère que l'inertie de la particule est négligeable et donc on simplifie l'Équation (1.2.3.2), sous sa forme :

$$\gamma_0 V_t dt = AdB_t . \quad (1.2.3.8)$$

Notons que dans le cas où $\tau < \tau_m$, on se trouve dans le régime dit balistique, où l'inertie est importante. Ce cas ne sera pas étudié ici, mais il est expliqué par X. Bian *et al.* [59].

Ensuite, comme $\langle dB_t^2 \rangle = dt$ est non nul, il est intéressant de calculer la moyenne quadratique de la vitesse $\langle V_t^2 \rangle$. Pour cela, on calcule la dérivée de la vitesse au carré $d(V_t^2)$ à l'aide d'un développement de Taylor d'ordre 2 :

$$\begin{aligned} d(V_t^2) &\approx \frac{\partial V_t^2}{\partial V_t} dV_t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_t^2}{\partial V_t^2} (dV_t)^2 \\ &= 2V_t dV_t + (dV_t)^2 . \end{aligned} \quad (1.2.3.9)$$

En remplaçant par l'expression de l'Équation (1.2.3.2), en éliminant les termes d'ordre 2 en temps, on obtient :

$$d(V_t^2) = 2V_t \left(-\frac{\gamma_0}{m} V_t dt + \frac{A}{m} dB_t \right) + \left(\frac{A}{m} dB_t \right)^2, \quad (1.2.3.10)$$

ce qui donne en moyenne :

$$\langle d(V_t^2) \rangle = -2\frac{\gamma_0}{m} \langle V_t^2 \rangle dt + 2\frac{A}{m} \langle V_t dB_t \rangle + \frac{A^2}{m^2} \langle dB_t^2 \rangle. \quad (1.2.3.11)$$

Sachant que $\langle dB_t^2 \rangle = dt$ et que la vitesse de la particule V_t et le processus de Wiener dB_t sont indépendants, alors $\langle V_t dB_t \rangle = \langle V_t \rangle \langle dB_t \rangle = 0$, et on obtient une équation du second ordre en $\langle V_t \rangle$:

$$\langle d(V_t^2) \rangle = \left(-2\frac{\gamma_0}{m} \langle V_t^2 \rangle + \frac{A^2}{m^2} \right) dt. \quad (1.2.3.12)$$

Pour résoudre l'Équation (1.2.3.12), en dehors de la force de traînée et de la force stochastique, on sait que la particule n'est soumise qu'à des forces conservatives. En conséquence, le système est à l'équilibre thermodynamique et n'évolue pas avec le temps en moyenne. Ainsi $\frac{\langle dV_t^2 \rangle}{dt}$ et on a :

$$\langle V_t^2 \rangle = \frac{A^2}{2\gamma_0 m}. \quad (1.2.3.13)$$

Pour déterminer la valeur de A , il faut alors calculer $\langle V_t^2 \rangle$, ce qui est possible grâce au théorème d'équipartition de l'énergie (voir Définition 1.3). Comme la particule brownienne est mise en mouvement par l'agitation thermique des molécules du fluide environnant et que l'énergie du système est répartie uniformément entre les molécules et la particule, alors l'énergie cinétique moyenne de la particule est égale à :

$$\left\langle \frac{1}{2} m V_t^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (1.2.3.14)$$

Finalement, avec les Équations (1.2.3.13) et (1.2.3.14), on trouve que :

$$A = \sqrt{2k_B T \gamma_0}, \quad (1.2.3.15)$$

permettant d'écrire l'Équation (1.2.3.8) en fonction de la position X_t , selon :

$$V_t = \frac{dX_t}{dt} = \sqrt{2D_0} \xi(t). \quad (1.2.3.16)$$

On a vu, en Section 1.2.1, on peut décrire les propriétés statistiques d'un ensemble d'événements aléatoires grâce à une loi de probabilité. En moyenne, le déplacement d'une particule brownienne est nul, mais par contre, elle est capable d'explorer l'espace. On définit le déplacement quadratique moyen (DQM) $\langle \Delta X^2 \rangle = \langle (X_t - \mu)^2 \rangle = \langle X_t^2 \rangle$ puisque la moyenne des déplacements vaut $\mu = 0$. Cette quantité peut être calculée à partir de l'Équation (1.2.3.16), puisque $X_t = \int_0^t V_t dt' = \int_0^t \sqrt{2D_0} dB_t'$. En prenant le carré de cette expression et en moyennant, on obtient :

$$\langle X_t^2 \rangle = (\sqrt{2D_0})^2 \int_0^t \langle dB_t'^2 \rangle = 2D_0 \int_0^t dt' = 2D_0 t . \quad (1.2.3.17)$$

Cela signifie que la variance croît linéairement avec le temps.

Pour finir, il existe un autre point de vue pour étudier l'évolution du mouvement brownien. En effet, comme on l'a vu plus haut, le mouvement brownien est aléatoire et suit une loi de probabilité gaussienne comme décrite en Section 1.2.1. Il se trouve que la loi de probabilité gaussienne de l'Équation (1.2.1.2) est solution d'une équation de diffusion. C'est Albert Einstein qui a montré pour la première fois qu'un mouvement brownien était un processus diffusif, régi par l'équation de diffusion [54] :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(X_t, X_0, t) = D_0 \frac{\partial^2}{\partial X_t^2} P(X_t, X_0, t) , \quad (1.2.3.18)$$

où $P(X_t, X_0, t)$ est la densité de probabilité de la position X_t , à un temps t sachant la position initiale X_0 à $t = 0$. Nous verrons plus loin la forme générale de cette équation, nommée équation de Fokker-Planck. La densité de probabilité $P(X_t, X_0, t)$ doit vérifier également deux relations :

— la normalisation de la probabilité totale :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(X_t, X_0, t) dX_t = 1 , \quad (1.2.3.19)$$

puisque dans tout l'espace la probabilité de trouver la particule est de 100% ;

— la condition initiale :

$$\lim_{t \rightarrow 0} P(X_t, X_0, t) = \delta(X_t - X_0) , \quad (1.2.3.20)$$

puisque la particule est à coup sûr en X_0 à $t = 0$.

La description du mouvement brownien d'une particule libre est donc bien connue depuis un peu plus de 100 ans maintenant. Nous allons à présent étudier l'historique du cas particulier où la particule est proche d'une paroi rigide.

1.3 Le mouvement Brownien proche d'une paroi rigide

Le confinement des particules browniennes a suscité un intérêt croissant au cours des dernières décennies. En effet, dans la nature, les objets microscopiques sont souvent soumis à un confinement induit par des parois. Un exemple pertinent est celui des protéines et des éléments présents à l'intérieur des cellules et donc pouvant se trouver au voisinage de membranes cellulaires. Dans cette section, notre principal objectif est d'examiner l'état de l'art du mouvement brownien à proximité d'une paroi rigide et de discuter des implications des effets de bord. Nous allons décrire les équations qui permettent de modéliser ce mouvement près d'une paroi, en mettant l'accent sur les effets du confinement sur le bruit gaussien.

1.3.1 Effets de la paroi

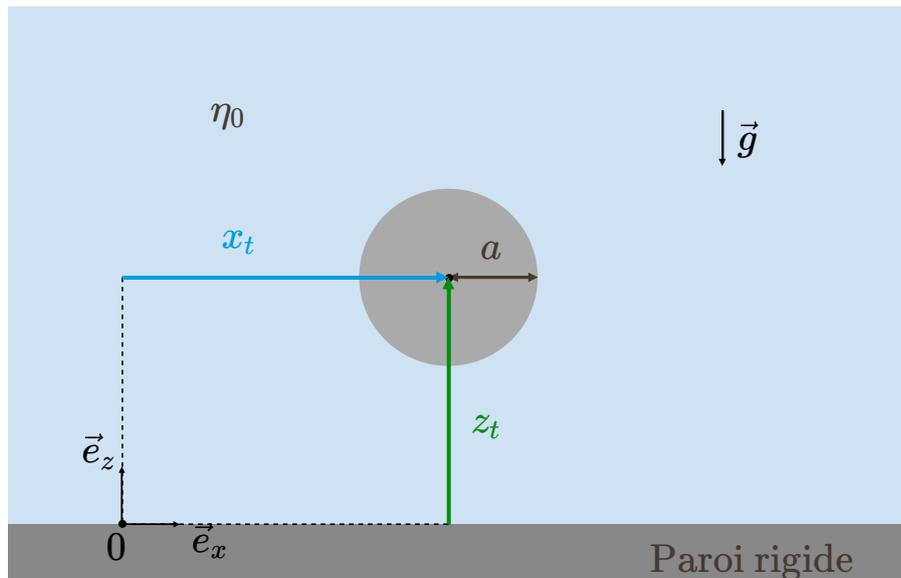


FIGURE 1.3.1 – Schéma d'une particule micrométrique de rayon a , immergée dans un fluide de viscosité dynamique η_0 et proche d'une paroi rigide. La gravité \vec{g} agit du haut vers le bas et la position 2D de la particule est notée par ses coordonnées (x_t, z_t) dans le repère $(0, \vec{e}_x, \vec{e}_z)$.

Considérons une particule de rayon a , immergée dans un fluide de viscosité dynamique η_0 , proche d'un mur plat et rigide, comme illustré à la Figure 1.3.1. Que change la présence de la paroi ?

Interactions avec la paroi

En première approximation, la paroi peut être modélisée comme une condition au bord où la particule « rebondit », de manière similaire à ce qui se produit lorsqu'on lance une balle contre un mur. Dans de nombreux cas expérimentaux, il a été observé que la paroi et la particule sont chargées négativement, souvent en raison d'ionisation des molécules en surface [16, 60]. En outre, la solution ionique couramment employée, qui consiste en une solution d'eau salée $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$, contient à la fois des ions positifs, à savoir H^+ et Na^+ (appelés cations), ainsi que des ions négatifs, notamment OH^- et Cl^- (appelés anions). Cette composition ionique a pour conséquence d'attirer les cations près des surfaces chargées négativement et de repousser les anions de ces mêmes surfaces, formant ainsi une double couche ionique près des parois. On observe alors la formation d'une double couche, comme l'illustre la Figure 1.3.2. Pour décrire la force qui dérive d'un

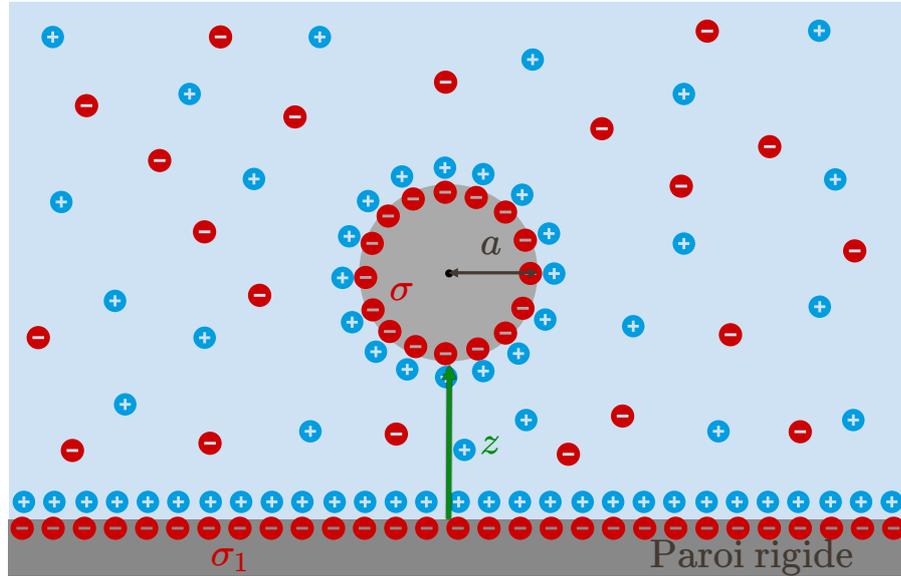


FIGURE 1.3.2 – Schéma d'une particule chargée en surface, proche d'une paroi rigide et chargée, plongée dans une solution ionique.

potentiel $\Phi(z)$, telle que $\vec{F} = -\vec{\nabla}\Phi$, on utilise la théorie de Debye-Hückel [61] dans le cas d'une solution ionique. L'intérêt d'utiliser du sel est de pouvoir augmenter la densité de charge et donc de contrôler l'intensité de la force.

Dans un premier temps, on s'intéresse au potentiel électrostatique $\Phi(r_1)$ engendré à une distance r_1 d'une particule test, comme illustré sur la Figure 1.3.3.(a). Ce potentiel s'écrit [60, 62] :

$$\Phi(r_1) = \frac{\sigma_1 a_1^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{\exp(\kappa a_1)}{1 + \kappa a_1} \frac{\exp(-\kappa r_1)}{r_1}. \quad (1.3.1.1)$$

où σ_1 est la densité surfacique de charges de la particule, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, ϵ_r la constante diélectrique relative de l'eau, $\kappa = 1/l_D$ et l_D la longueur caractéristique

d'écrantage des ions de la solution, appelée longueur de Debye. Cette longueur s'exprime [60] :

$$l_D = \sqrt{\sum_i^I \frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{Z_i^2 e^2 c_i^0}}, \quad (1.3.1.2)$$

où $I = \{\text{Na}^+, \text{Cl}^-\}$ est l'ensemble des électrolytes en solution, Z_i la valence de l'électrolyte i , $e = 1.60217663 \times 10^{-19}$ C la charge élémentaire et c_i^0 la concentration de l'électrolyte i libre.

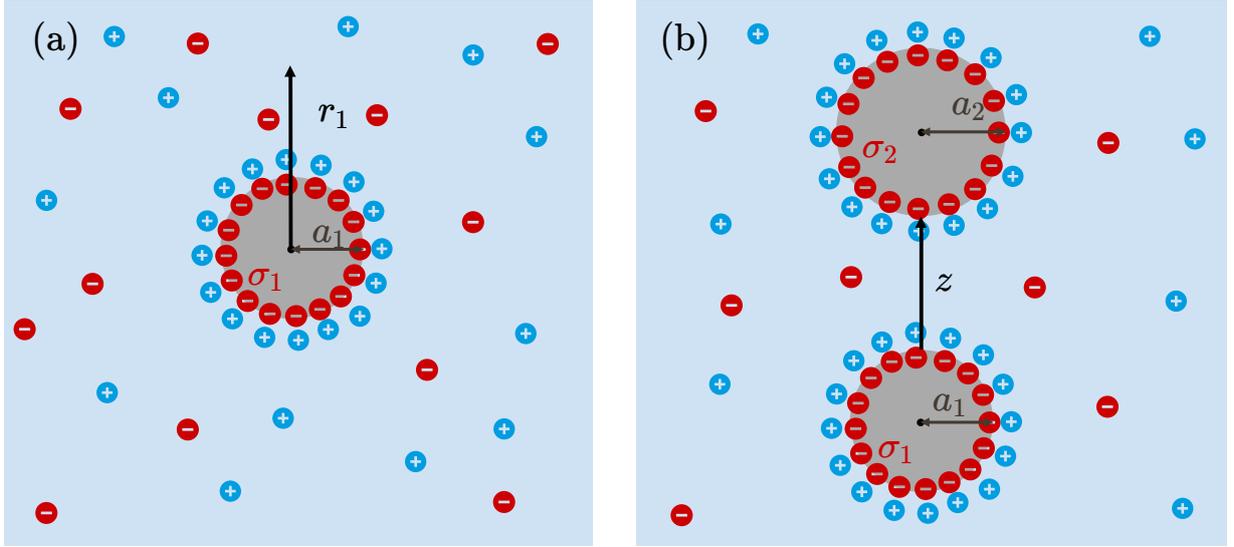


FIGURE 1.3.3 – (a) Schéma d'une particule de rayon a_1 , de densité surfacique de charge σ_1 , immergée dans une solution ionique créant un potentiel électrostatique $\Phi(r_1)$ à une distance r_1 de la particule. (b) Schéma de deux particules chargées en surface, de rayon, a_1 et a_2 et de densité surfacique de charge σ_1 et σ_2 , respectivement, et où z est la distance entre les deux surfaces.

Puis, on considère la présence d'une seconde particule sphérique de rayon a_2 et de densité surfacique de charges σ_2 comme illustrée sur la Figure 1.3.3.(b). On peut utiliser la relation précédente pour déterminer le potentiel électrostatique entre les deux sphères. Supposons que la présence de la seconde particule n'entrave pas la distribution des ions autour de la première, et inversement. Par approximation de superposition [62], on écrit alors le potentiel électrostatique $\Phi_{ss}(z)$ entre les deux sphères chargées et écrantées, avec z la distance entre les surfaces, selon :

$$\Phi_{ss}(z) = \frac{4\pi}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\frac{\sigma_1 a_1^2}{1 + \kappa a_1} \right) \left(\frac{\sigma_2 a_2^2}{1 + \kappa a_2} \right) \frac{\exp(-\kappa z)}{a_1 + a_2 + z}. \quad (1.3.1.3)$$

Enfin, pour obtenir le potentiel électrostatique écranté entre une sphère et un plan, tous deux chargés, on se place à la limite avec laquelle le rayon d'une particule tend vers

l'infini : $a_1 \rightarrow \infty$. Dans ce cas, on obtient le potentiel électrostatique sphère/plan $\Phi_{\text{sp}}(z)$:

$$\Phi_{\text{sp}}(z) = \frac{4\pi}{\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{\sigma a^2}{1 + \kappa a} \right) \frac{\sigma_1}{\kappa} \exp(-\kappa z) , \quad (1.3.1.4)$$

en notant $a_2 = a$ et $\sigma_2 = \sigma$ pour la sphère restante. Il est commun de poser [63] :

$$B = \frac{4\pi}{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r} \left(\frac{\sigma a^2}{1 + \kappa a} \right) \frac{\sigma_1}{\kappa} , \quad (1.3.1.5)$$

permettant de simplifier l'expression du potentiel électrostatique sphère-plan tel que :

$$\frac{\Phi_{\text{sp}}(z)}{k_B T} = B \exp(-z/l_D) . \quad (1.3.1.6)$$

Diffusion entravée

Quand la particule se rapproche de la paroi, en plus des effets électrostatiques étudiés plus haut, on observe une modification de la force de friction expliquée dans la Section 1.2.3 et exprimée par le coefficient de friction $\gamma_0 = 6\pi\eta_0 a$, avec η_0 la viscosité intrinsèque du fluide. Lorsque la particule se rapproche de la paroi rigide, la diffusion est alors entravée.

En effet, comme on peut le voir sur la Figure 1.3.4, en 1994 Fauchaux et Libchaber [4] mesurent le coefficient de diffusion parallèle à la paroi D_x , renormalisés par le coefficient de diffusion en milieu infini D_0 de l'Équation (1.2.1.4), et en fonction de la distance moyenne $\langle z \rangle_t$ entre la paroi et la particule renormalisée par le rayon de la particule a . Ils observent qu'à l'approche de la paroi, la diffusion de la particule diminue. Ils expliquent cela par des interactions hydrodynamiques entre la paroi et la particule, qui tirent leur origine de la friction du fluide entre les deux corps. En 1924, Hilding Faxén calcule la relation exacte de la correction de la viscosité [64], qui est une somme infinie, et elle est souvent approximée selon :

$$\eta_x(z) = \eta_0 \left[1 - \frac{9}{16}\zeta + \frac{1}{8}\zeta^3 - \frac{45}{256}\zeta^4 - \frac{1}{16}\zeta^5 \right]^{-1} , \quad (1.3.1.7)$$

où $\zeta = a/(z + a)$. En 1961, Howard Brenner calcule une expression analytique exacte de la viscosité entravée $\eta_z(z)$, pour les mouvements perpendiculaires à la paroi en fonction de l'altitude de la particule [65], et elle s'exprime selon :

$$\eta_z(z) = \eta_0 \frac{4}{3} \sinh \alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n+1)}{(2n-1)(2n+3)} \left[\frac{2 \sinh(2n+1)\alpha + (2n+1) \sinh 2\alpha}{4 \sinh^2(n+\frac{1}{2})\alpha - (2n+1)^2 \sinh^2 \alpha} - 1 \right] , \quad (1.3.1.8)$$

avec $\alpha = \cosh^{-1} \left(\frac{z}{a} \right)$. Cette somme infinie est complexe à calculer. C'est pourquoi on

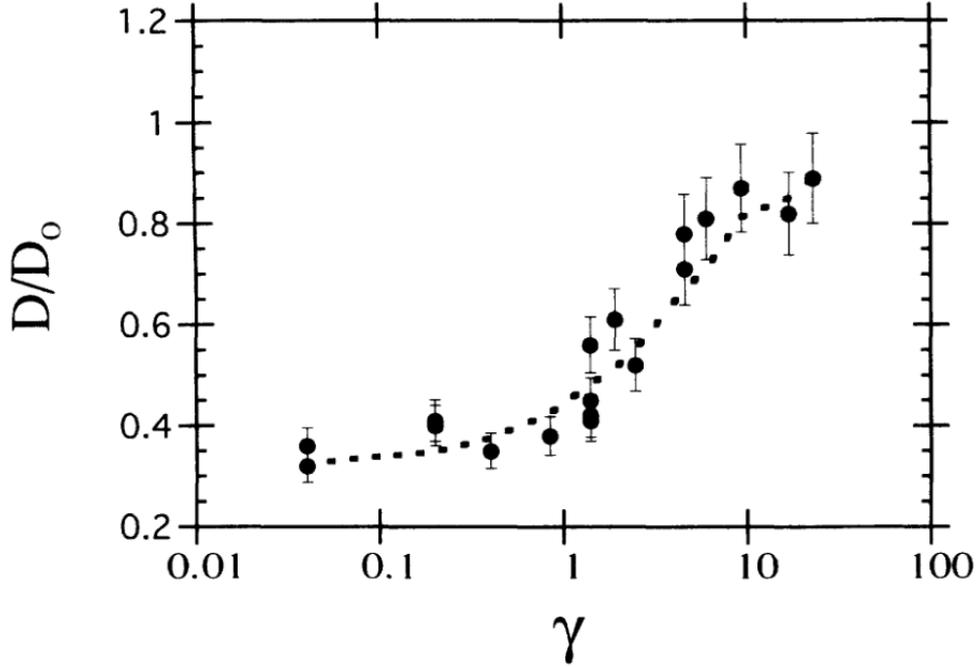


FIGURE 1.3.4 – Figure extraite de [4] : L. P. Fauchaux et A. J. Libchaber ont mesuré l'évolution du coefficient de diffusion D_x parallèle au mur, normalisé par le coefficient de diffusion libre $D_0 = k_B T / (6\pi\eta_0 a)$, en fonction du paramètre de confinement $\gamma = \langle z \rangle_t / a$, avec $\langle z \rangle_t$ la moyenne temporelle de la distance mur-particule z .

utilise l'approximant de Padé (voir définition 1.6) pour trouver une fonction rationnelle approchée à $\eta_z(z)$. Ainsi, Honig *et al.* [66], en 1971, puis Bevan et Prieve [67] en 2000, approximent l'Équation (1.3.1.8) par :

$$\eta_z(z) = \eta_0 \frac{6z^2 + 9az + 2a^2}{6z^2 + 2az}. \quad (1.3.1.9)$$

Définition 1.6 – Approximant de Padé

L'approximant de Padé est analogue au développement limité. Ce dernier approche une fonction à l'aide d'un polynôme de degré n : $P_n(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n$. L'approximant de Padé est une fonction rationnelle de la forme $f(x) = \frac{P(x)}{Q(x)}$, avec $P(x) \neq 0$ et $Q(x) \neq 0$ deux polynômes. Lorsqu'on effectue une approximation de Padé à l'ordre m , cela signifie que les polynômes employés sont de degré m maximum et qu'au moins l'un des deux est de degré m .

Finalement, la présence du mur a un impact sur la force de friction dans l'équation de Langevin présentée dans la Section 1.2.3. Cette force de friction dépend de l'altitude de la particule z , ce qui se traduit par des termes tels que $-\gamma_x(z) \frac{dX_t}{dt} = -6\pi a \eta_x(z) \frac{dX_t}{dt}$ pour

les mouvements parallèles au mur et $-\gamma_z(z)\frac{dZ_t}{dt} = -6\pi a\eta_z(z)\frac{dZ_t}{dt}$ pour les mouvements perpendiculaires au mur. Ainsi, la présence du mur a pour conséquence d'entraver et de rendre anisotrope la diffusion de la particule, et le coefficient de diffusion devient :

$$D_i(z) = \frac{k_B T}{6\pi a\eta_i(z)}, \quad (1.3.1.10)$$

où l'indice $i \in \{x, z\}$ indique l'axe de diffusion considéré par rapport à la paroi.

1.3.2 Équation de Langevin

Considérons le cas du mouvement brownien proche d'une paroi rigide. Si la paroi est horizontale et que la gravité \vec{g} agit verticalement du haut vers le bas comme l'illustre la Figure 1.3.1, alors on peut observer expérimentalement que la particule sédimente au cours du temps [16]. Ainsi, le poids $\vec{P} = m\vec{g} = -mg\vec{e}_z$ et la poussée d'Archimède $\vec{P}_A = -\frac{4}{3}\pi a^3 \rho_f \vec{g}$ sont essentiels à prendre en compte ici, où m est la masse de la particule et ρ_f la masse volumique du fluide. Leur somme est la force de sédimentation $\vec{F}_g = -\frac{4}{3}\pi a^3 \Delta\rho g\vec{e}_z$, où $\Delta\rho = (\rho - \rho_f)$ est la différence de masse volumique entre la particule et le fluide. Il est commun de poser :

$$l_B = \frac{k_B T}{\frac{4}{3}\pi a^3 \Delta\rho g}, \quad (1.3.2.1)$$

où l_B est la longueur de Boltzmann, qui représente la hauteur en dessous de laquelle l'énergie thermique n'est plus négligeable face à la force de sédimentation, qui est réécrite selon $\vec{F}_g = -\frac{k_B T}{l_B}\vec{e}_z$. D'autre part, la paroi en $z = 0$ crée une force $\vec{F}_{sp}(z) = -\vec{\nabla}\Phi_{sp}(z)$ avec $\Phi_{sp}(z)$ le potentiel d'interaction électrostatique sphère-plan donné à l'Équation (1.3.1.6).

L'équation de Langevin 1.2.3.2 peut être écrite en considérant d'une part la somme des forces extérieures $\vec{F}_z(z)$, et d'autre part le coefficient de friction $\gamma_i(z)$ entravé par la présence du mur ($i \in \{x, z\}$). En considérant les deux directions impliquées, parallèle et perpendiculaire, de vecteurs directeurs \vec{e}_x et \vec{e}_z respectivement, et en appelant x_t et z_t les coordonnées de la trajectoire selon ces deux axes respectifs comme indiqué sur la Figure 1.3.1, on peut réécrire l'équation de Langevin dans le cas confiné selon :

$$\begin{cases} m \frac{d^2 x_t}{dt^2} = -\gamma_x(z_t) \frac{dx_t}{dt} + \sqrt{2k_B T \gamma_x(z_t)} \xi_x(t) \\ m \frac{d^2 z_t}{dt^2} = -\gamma_z(z_t) \frac{dz_t}{dt} + \sqrt{2k_B T \gamma_z(z_t)} \xi_z(t) + \mathcal{F}_{eq}(z_t), \end{cases} \quad (1.3.2.2)$$

où $\mathcal{F}_{eq}(z_t) = -\frac{dV_{eq}(z_t)}{dz}$, avec $V_{eq}(z_t)$ le potentiel total agissant sur la particule à l'équilibre thermodynamique calculé à la position z_t et $\xi_i(t)$ un bruit blanc gaussien différent selon

les deux axes $i \in \{x, z\}$. Le potentiel s'exprime par la somme du potentiel électrostatique de répulsion sphère-plan $\Phi_{\text{sp}}(z)$ et du potentiel de gravité $\Phi_g(z) = -\frac{dF_g(z)}{dz} = \frac{k_B T}{l_B} z$, selon :

$$V_{\text{eq}}(z) = k_B T \left(B e^{-\frac{z}{l_D}} + \frac{z}{l_B} \right). \quad (1.3.2.3)$$

Notons que l'équation selon l'axe \vec{e}_y , impliquant la coordonnée y_t , est exactement de la même forme que celle en x_t écrite à l'Équation (1.3.2.4) par symétrie du problème. De ce fait, nous ne la traiterons pas tout le long de ce manuscrit.

Comme énoncé en Section 1.2.3, on peut négliger l'inertie de la particule puisque le temps caractéristique du régime balistique est très petit devant les temps d'observation, c'est-à-dire $\tau_B \ll \tau$ et on peut simplifier l'Équation (1.3.2.2). En utilisant de surcroît la définition du coefficient de diffusion dans le cas confiné de l'Équation (1.3.1.10), on obtient :

$$\begin{cases} \frac{dx_t}{dt} = \sqrt{2D_x(z_t)} \xi_x(t), \\ \frac{dz_t}{dt} = \sqrt{2D_z(z_t)} \xi_z(t) + \frac{\mathcal{F}_z(z_t)}{\gamma_z(z_t)}, \end{cases} \quad (1.3.2.4)$$

où $\mathcal{F}_z(z_t)$ est la force totale agissant sur la particule et calculée à la position z_t . Cette force est volontairement différente de $\mathcal{F}_{\text{eq}}(z_t)$ et nous allons l'étudier plus en détail dans la partie suivante.

1.3.3 Bruit multiplicatif

Sur la composante parallèle de l'Équation (1.3.2.4), l'amplitude du bruit $A_x(z_t) = \sqrt{2D_x(z_t)}$ varie en fonction de l'altitude z_t . Or le processus z_t est lui-même générée par un bruit blanc gaussien $\xi_x(t)$. Ainsi, leur multiplication $A_x(z_t)\xi_x(t)$ est appelée bruit multiplicatif. Sur la composante perpendiculaire de l'Équation (1.3.2.4), on retrouve également un bruit multiplicatif entre l'amplitude $A_z(z_t) = \sqrt{2D_z(z_t)}$ et le bruit blanc gaussien $\xi_z(t)$. Cependant, dans ce cas, l'amplitude est issue du même bruit $\xi_z(t)$ que celui auquel elle est multipliée. En conséquence, il apparaît un point sensible : comment intégrer le bruit multiplicatif $A_z(z_t)\xi_z(t)$ particulier ?

Pour répondre à cette question, posons $U(z_t) = \frac{\mathcal{F}_z(z_t)}{\gamma_z(z_t)}$ la vitesse de dérive liée aux forces extérieures. Ceci permet de simplifier la deuxième ligne de l'Équation (1.3.2.4) selon :

$$dz_t = U(z_t)dt + A_z(z_t)\xi_z(t)dt. \quad (1.3.3.1)$$

Considérons un petit temps d'intégration δt . Si on intègre cette équation entre t et $t + \tau$, on obtient :

$$z_{t+\delta t} = z_t + \int_t^{t+\delta t} U(z_{t'}) dt' + \int_t^{t+\delta t} A_z(z_{t'}) dB_{z,t'} , \quad (1.3.3.2)$$

où $dB_{z,t'} = \xi_z(t') dt'$ est l'incrément de Wiener du processus stochastique perpendiculaire. Comme le temps d'intégration est petit, on peut simplifier la première intégrale par un développement limité au premier ordre en $U(z_t) \delta t$ (c'est le schéma d'Euler [38]). Mais le problème se pose pour la deuxième intégrale. L'intégration discontinue du processus de Wiener $dB_{z,t}$, n'est pas correcte au premier ordre. Il y a alors une ambiguïté sur l'évaluation de A_z sur cet intervalle. Pour cela, on introduit un paramètre $\alpha \in [0, 1]$ qui caractérise l'ensemble des choix possibles sur l'intervalle de temps δt pour évaluer A_z , en $t + \alpha \delta t$. Ainsi, en calcul stochastique, la seconde intégrale est mathématiquement définie telle que [68, 69] :

$$\int_t^{t+\delta t} A_z(z_{t'}) dB_{z,t'} \equiv A_z([1 - \alpha]z_t + \alpha z_{t+\delta t}) \delta B_{z,t} , \quad (1.3.3.3)$$

où $\delta B_{z,t} = \int_t^{t+\delta t} \xi(t') dt'$ est l'incrément de Wiener dans le cas où le temps est discontinu, de moyenne nulle et de variance $\langle \delta B_{z,t}^2 \rangle = \delta t$ comme vu en Section 1.2.2. Le paramètre α correspond donc à une interprétation de l'équation de Langevin pour choisir à quel moment on évalue A_z . Dans la littérature, il est commun de choisir la convention d'Itô $\alpha = 0$ [70], ou la convention de Stratanovich $\alpha = 1/2$ [71] qui correspond au point milieu de l'intervalle δt . Prenons l'Équation (1.3.3.2) et l'Équation (1.3.3.3) à l'ordre $\delta t^{1/2}$ pour écrire :

$$z_{t+\delta t} - z_t = A_z(z_t) \delta B_{z,t} , \quad (1.3.3.4)$$

qui nous permet de développer et de simplifier l'Équation (1.3.3.3) à l'ordre δt :

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\delta t} A_z(z_{t'}) dB_{z,t'} &= A_z(z_t + \alpha[z_{t+\delta t} - z_t]) \delta B_{z,t} \\ &\simeq A_z(z_t + \alpha A_z(z_t) \delta B_{z,t}) \delta B_{z,t} \\ &\simeq A_z(z_t) \delta B_{z,t} + \alpha A_z(z_t) A'_z(z_t) [\delta B_{z,t}]^2 , \end{aligned} \quad (1.3.3.5)$$

où $A'_z(z_t) = \frac{dA_z(z_t)}{dz_t}$, $[\delta B_{z,t}]^2 = \delta t$ et en utilisant un développement limité du second ordre pour $\alpha A_z(z_t) \delta B_{z,t} \ll z_t$. En combinant les Équations (1.3.3.2) et (1.3.3.5), on a :

$$z_{t+\delta t} = z_t + [U(z_t) + \alpha A_z(z_t) A'_z(z_t)] \delta t + A_z(z_t) \delta B_{z,t} . \quad (1.3.3.6)$$

Mathématiquement, l'intégration du bruit multiplicatif fait donc apparaître un terme dépendant du choix de la convention, via α . Pour que l'Équation (1.3.3.6) soit correcte physiquement, il faut définir le terme $U(z_t)$ de telle sorte qu'il satisfasse la distribution

d'équilibre de Gibbs-Boltzmann $P_{\text{eq}}(z)$ calculée à partir de l'équation de Fokker-Planck. En utilisant l'Équation (1.3.3.6), l'équation de Fokker-Planck s'écrit [68, 69] :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(z_t, z_0, t) = \frac{\partial^2}{\partial z_t^2} \left\{ \frac{A_z^2(z_t)}{2} P(z_t, z_0, t) \right\} - \frac{\partial}{\partial z_t} \left\{ [U(z_t) + \alpha A_z'(z_t) A_z(z_t)] P(z_t, z_0, t) \right\} . \quad (1.3.3.7)$$

On se place en régime permanent, où $\frac{\partial P}{\partial t} = 0$, afin de calculer la probabilité $P_{\text{eq}}(z)$ à l'équilibre thermodynamique et donc :

$$\frac{d}{dz} \left\{ \frac{1}{2} \frac{d}{dz} \left[\frac{A_z^2(z)}{2} \right] - U(z) + \alpha A_z'(z) A_z(z) \right\} P_{\text{eq}}(z) = 0 = \frac{dJ}{dz} , \quad (1.3.3.8)$$

où J est le flux de probabilité qui doit être constant. C'est-à-dire que la probabilité $P_{\text{eq}}(z)$, de trouver la particule à une certaine hauteur z , doit être finie. En particulier, $P_{\text{eq}}(z)$ et $\frac{dP_{\text{eq}}}{dz}$ doivent être nulles quand z tend vers l'infini, puisqu'il n'est pas possible que la particule ait voyagé à l'infini pour tout temps. Finalement, on en déduit que le flux de probabilité $J = 0$ et donc :

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dz} \left[\frac{A_z^2(z)}{2} P_{\text{eq}}(z) \right] - [U(z) + \alpha A_z'(z) A_z(z)] P_{\text{eq}}(z) = 0 . \quad (1.3.3.9)$$

Pour résoudre cette équation, on pose $Q(z) = A_z^2(z) P_{\text{eq}}(z)$ et elle devient :

$$\frac{dQ(z)}{dz} - \frac{U(z) + \alpha A_z'(z) A_z(z)}{A_z^2(z)/2} Q(z) = 0 . \quad (1.3.3.10)$$

En intégrant cette équation, on trouve :

$$\ln [Q(z)] = \ln [A_z^2(z)] + \ln [P_{\text{eq}}(z)] = \int^z \frac{U(z') + \alpha A_z'(z') A_z(z')}{A_z^2(z')/2} dz' . \quad (1.3.3.11)$$

Puis, en remarquant que $\ln [A_z^2(z)] = \int^z \frac{2A_z'(z') A_z(z')}{A_z^2(z')} dz'$, on trouve finalement :

$$\ln [P_{\text{eq}}(z)] = \int^z \frac{U(z') + (\alpha - 1) A_z'(z') A_z(z')}{A_z^2(z')/2} dz' . \quad (1.3.3.12)$$

Enfin, les forces à l'équilibre dérivent du potentiel d'équilibre $V_{\text{eq}}(z)$ et s'écrivent :

$$\mathcal{F}_{\text{eq}}(z) = -\frac{dV_{\text{eq}}(z)}{dz} , \quad (1.3.3.13)$$

De plus, $V_{\text{eq}}(z_t)$ est donnée par :

$$V_{\text{eq}}(z) = -k_B T \ln (P_{\text{eq}}(z)) . \quad (1.3.3.14)$$

En combinant les Équations (1.3.3.12) à (1.3.3.14), on trouve que :

$$\mathcal{F}_{\text{eq}}(z) = k_{\text{B}}T \left[\frac{U(z)}{A_z^2(z)/2} + \frac{(\alpha - 1)A'_z(z)A_z(z)}{A_z^2(z)/2} \right]. \quad (1.3.3.15)$$

Finalement, en remplaçant $A_z(z_t) = \sqrt{2D_z(z_t)}$ et $U(z_t) = \frac{\mathcal{F}_z(z_t)}{\gamma_z(z_t)}$ de l'Équation (1.3.3.1), la force totale qui agit sur la particule à une position $z = z_t$ s'exprime :

$$\mathcal{F}_z(z_t) = \mathcal{F}_{\text{eq}}(z_t) - (\alpha - 1)D'_z(z_t)\gamma_z(z_t). \quad (1.3.3.16)$$

C'est pourquoi la force \mathcal{F}_z en jeu dans l'équation de Langevin sur-amortie (voir Équation (1.3.2.4)) est donnée par la force totale à l'équilibre thermodynamique $\mathcal{F}_{\text{eq}}(z_t)$ connue, à laquelle on ajoute une force $(1 - \alpha)D'_z(z_t)\gamma_z(z_t)$, dite force fallacieuse²⁰, où le choix de α est purement arbitraire et sans interprétation physique. La force fallacieuse est une conséquence mathématique de l'approximation sur-amortie de l'équation, de la discrétisation du bruit multiplicatif, et de la corrélation entre l'amplitude du bruit et le bruit blanc gaussien.

Concernant la composante parallèle de l'Équation (1.3.2.4), le problème ne se pose pas, car la position z_t n'est pas corrélée au bruit $\xi_x(t)$. Ainsi, l'intégration $\int_t^{t+\delta t} A_x(z_{t'})dB_{x,t'}$ n'est pas ambiguë par rapport à l'évaluation de $A_x(z_t)$. Il n'y a donc pas de force fallacieuse pour l'équation parallèle.

Finalement, en combinant les Équations (1.3.2.4) et (1.3.3.16), on réécrit l'équation de Langevin suramortie selon [68, 69] :

$$\begin{cases} \frac{dx_t}{dt} = \sqrt{2D_x(z_t)} \xi_x(t), \\ \frac{dz_t}{dt} = \sqrt{2D_z(z_t)} \xi_z(t) + \frac{\mathcal{F}_{\text{eq}}(z_t)}{\gamma_z(z_t)} + (1 - \alpha)D'_z(z_t), \end{cases} \quad (1.3.3.17)$$

où le terme $(1 - \alpha)D'_z(z_t)$ est appelé vitesse de dérive fallacieuse dans la littérature [72-75]. Cette vitesse correctrice permet d'une part d'écrire l'équation de Langevin suramortie en fonction des forces connues à l'équilibre $\mathcal{F}_{\text{eq}}(z) = -\frac{dV_{\text{eq}}}{dz}$ et d'autre part, elle permet de retrouver la distribution d'équilibre de Gibbs-Boltzmann $P_{\text{eq}}(z)$. D'après les Équations (1.3.2.3) et (1.3.3.14), cette dernière s'exprime :

$$P_{\text{eq}}(z) = \mathcal{N} \exp \left[-Be^{-\frac{z}{l_{\text{D}}}} + \frac{z}{l_{\text{B}}} \right], \quad (1.3.3.18)$$

où \mathcal{N} est une constante de normalisation telle que, $\int_0^{\infty} P_{\text{eq}}(z')dz' = 1$ puisque dans tout

20. « Spurious » en anglais.

l'espace, la probabilité de trouver la particule est de 1.

1.4 Conclusion du Chapitre 1

Dans ce chapitre, on a retracé l'histoire du mouvement brownien, depuis sa découverte par Robert Brown au début du XIX^e siècle. Ce n'est qu'au début du XX^e siècle, grâce aux travaux d'Albert Einstein, William Shutterland et Marian Von Smoluchowski sur la diffusion des particules browniennes, que Jean Perrin a validé le modèle atomique de la matière.

Dans la suite, on s'est plongés dans l'étude du modèle théorique du mouvement brownien libre. On a exploré le concept de marche aléatoire et suivi le développement de l'équation du mouvement brownien par Paul Langevin, en utilisant un processus stochastique. On a également mis en évidence que le mouvement brownien libre est un processus gaussien, à l'origine des phénomènes de diffusion.

Enfin, on a abordé les avancées majeures au sujet du mouvement brownien confiné. On a examiné l'impact de l'ajout d'une paroi rigide à proximité d'une particule brownienne, en prenant en compte les effets du potentiel électrostatique, ainsi que les modifications locales de la diffusion dues à la friction du fluide entre la paroi et la particule. Cela nous a conduits à reformuler l'équation du mouvement et à mettre en lumière le concept de bruit multiplicatif.

CHAPITRE 2

MÉTHODES NUMÉRIQUES

Dans ce chapitre, je vais présenter l'ensemble des méthodes que j'ai utilisées pour modéliser numériquement un mouvement brownien confiné à l'aide de *Python*, un langage de programmation interprété. Le mouvement brownien est un mouvement aléatoire gaussien, comme on l'a étudié dans la Section 1.2.2. Tout d'abord, pour modéliser numériquement un tel processus, nous étudierons comment un ordinateur peut générer des nombres aléatoires, et la technique pour que ces nombres suivent une loi de distribution gaussienne. Puis, nous étudierons la discrétisation de l'équation de Langevin, dans les cas libre et confinés, dans le but de les résoudre numériquement. Je développerai l'approche numérique choisie et la méthode de débogage numérique pour vérifier que les trajectoires obtenues sont bien celles attendues. Finalement, je présenterai les méthodes d'optimisation numériques employées au cours de ma thèse. D'une part, l'optimisation du code pour réduire le temps de calcul de base en *Python* et d'autre part, la parallélisation du code afin d'augmenter le nombre de données statistiques.

2.1 Génération de nombres aléatoires

Numériquement, les machines sont capables de créer uniquement des nombres aléatoires uniformes. Par conséquent, afin de produire le bruit blanc gaussien $\xi_i(t)$ de l'Équation (1.3.3.17), divers algorithmes sont utilisés, principalement basés sur la génération de

nombres aléatoires uniformes. Cette section présente la méthode utilisée pour générer ces nombres aléatoires uniformément distribués, et l'algorithme utilisé pour les convertir en nombres aléatoires suivant une distribution normale.

2.1.1 Générateur de Mersenne Twister

En 1843, Augustin Cournot résume le hasard dans son livre « Exposition de la théorie des chances » [76] comme suit :

« Les événements amenés par la combinaison ou la rencontre de phénomènes qui appartiennent à des séries indépendantes, dans l'ordre de la causalité, sont ce qu'on nomme des événements fortuits ou des résultats du hasard. »

Pour obtenir un hasard parfait, il est nécessaire d'utiliser des phénomènes physiques, tel que des émissions de particules, du bruit électronique ou thermique, etc. Cependant, l'utilisation de ces méthodes en informatique peut être coûteuse et complexe à mettre en œuvre. Numériquement, générer des nombres aléatoires uniformes n'est pas une tâche aussi simple que dans la nature. Comment créer une séquence de nombres numériques sans corrélation les uns avec les autres, et ayant tous la même probabilité d'être tirés, alors qu'un algorithme, par définition, est une suite d'instructions déterministes ? En réalité, le hasard pur n'existe pas encore dans le domaine de l'algorithmique, et nous parlons plutôt de générateur de nombres pseudo-aléatoires (GNPA). Ces séquences de nombres ne sont pas strictement aléatoires, car il existe un lien entre chacun d'entre eux. Cependant, en raison de la complexité de l'algorithme, il est presque impossible de déterminer ce lien. Cela permet d'imiter le hasard.

Il existe différents types de GNPA, plus ou moins efficaces et rapides. Dans ce qui suit, nous nous intéressons particulièrement aux générateurs congruentiels linéaires, qui sont les plus couramment utilisés. Ils génèrent une séquence de nombres U_n en utilisant des opérations arithmétiques périodiques. Pour cela, nous avons besoin d'une valeur initiale appelée graine U_0 pour commencer le calcul récursif suivant : $U_{n+1} = (kU_n + p) \bmod m$, où k , p et m désignent, dans cette section, des entiers positifs. Le multiplicateur k , l'incrément p et le module m sont des paramètres importants de l'algorithme. Compte tenu de l'opération mod, qui est le reste de la division euclidienne de $(kU_n + p)$ par m , les termes de cette séquence de nombres sont donc compris entre 0 et $m - 1$, où m représente la valeur de périodicité de la série. Si un nombre apparaît une deuxième fois dans la séquence, cela signifie que toute la séquence se répétera à partir de ce point. Par conséquent, il est important de choisir une période m suffisamment grande pour éviter que la série pseudo-aléatoire ne se répète. Cette contrainte entraîne un coût de calcul important et une solution pour le minimiser est d'utiliser un module de la forme $m = 2^x$ du fait que

l'architecture des machines soit encodé en base binaire¹. Cependant, les bits de poids faibles (les bits les plus à droite) sont beaucoup aléatoires que les bits de poids forts (les plus à gauche). Pour contourner ce problème, il est possible de choisir un module de la forme $m = 2^x \pm 1$ afin d'éviter une division euclidienne [77]. De plus, il existe des choix de (k, p, m) générant de mauvaises suites aléatoires. Par exemple, pour $k = 25$, $p = 16$ et $m = 256$, on obtient :

- pour $U_0 = 50$, la suite donne : 50, 242, 178, 114, 50, 242, 178, 114, 50, 242, ...,
- pour $U_0 = 10$, la suite donne : 10, 10, 10, 10, ...

Pour construire un algorithme pseudo-aléatoire, il existe des règles afin de bien choisir le triplet de paramètre (k, p, m) [77].

En 1998, Matsumoto Makoto et Nishimura Takuji développent le générateur de nombres aléatoires uniformes Mersenne Twister (MT19937) [78], qui est actuellement considéré comme le plus fiable et le plus utilisé dans les langages de programmation modernes. La nouveauté de ce générateur est qu'au lieu d'effectuer les opérations arithmétiques classiques sur des nombres entiers, il se fait à partir d'opérations sur les bits des entiers [79], permettant d'augmenter la vitesse de calcul de l'algorithme. Ce gain de temps a également permis de complexifier la récurrence utilisée et de faire intervenir des termes intermédiaires. De surcroît, la période du générateur est choisie sur les nombres premiers de Mersenne (voir Définition 2.1). En effet, ce nombre de la forme $2^n - 1$, avec $n \in \mathbb{N}$, est parfaitement adapté à l'architecture binaire de l'ordinateur, ce qui permet de s'affranchir de la division euclidienne, coûteuse en temps de calcul. Les auteurs ont choisi une période de longueur très grande $m = 2^{19937} - 1 \approx 4.315425 \times 10^{6001}$, afin de garantir de ne jamais retrouver le même état au bout d'un certain nombre d'itérations. Finalement, afin d'augmenter l'imprévisibilité des valeurs U_n engendrées, l'algorithme de Mersenne Twister ajoute une étape pour tronquer le résultat obtenu dans la phase de récurrence [79]. En effet, les bits de poids faibles (les bits les plus à droite) sont plus souvent présents que ceux de poids fort (les bits à gauche) et donc tronquer les k derniers bits permet d'assurer au générateur d'être pseudo aléatoire. Finalement, l'algorithme exécute la fonction de sortie afin d'avoir une série de nombres pseudo-aléatoires X suivant une loi de distribution uniformes \mathcal{U} sur l'intervalle $[0, 1]$ et que l'on note $X \sim \mathcal{U}([0, 1])$.

J'ai utilisé l'algorithme de @yinengy qui a codé la méthode de Mersenne-Twister sous

1. Les machines sont codées en base 2, ce qui signifie qu'un nombre x peut être décomposé dans la base binaire de 0 et de 1 tel que $x = \sum_{i=0}^{n_B-1} b_i 2^i$ avec n_B le nombre de bits de la machine et $b_i = 0$ ou 1. Cette décomposition binaire est stockée sous la forme d'un « vecteur de bits » : $b = (b_{n_B-1}, \dots, b_i, \dots, b_0)$ représentant le nombre x en base 2. Par exemple, $3 = 1 \times 2^0 + 1 \times 2^1 + 0 \times 2^2 + \dots$, alors 3 s'écrit **...011** en base 2. Les points de suspension signifient simplement que la suite n'est faite que de 0 jusqu'à $n_B = 32$ ou 64 bits en fonction de la machine.

Python en 2019 [80]. La fonction `random_mersenne_twister()`² produit un nombre aléatoire uniforme sur $[0, 1]$.

Définition 2.1 – Nombre premier de Mersenne

Les nombres premiers de Mersenne^{*} sont de la forme $M_n = 2^n - 1$, avec $n \in \mathbb{N}$. Pour que M_n soit un nombre premier[†], il faut nécessairement que n le soit aussi. Par exemple, les nombres de Mersenne $2^2 - 1 = 3$ et $2^3 - 1 = 7$ sont premiers et leurs exposants 2 et 3 le sont aussi, alors que $2^4 - 1 = 15$ et son exposant 4 ne le sont pas. Par contre, ce n'est pas une condition suffisante puisque 11 est premier, alors que $2^{11} - 1 = 2047 = 23 \times 89$ ne l'est pas.

*. Du nom du moine Français Marin Mersenne (1588 – 1648), érudit et mathématicien.

†. Divisible seulement par 1 ou par lui-même.

2.1.2 Génération de nombres aléatoires gaussiens

Pour simuler le mouvement brownien, nous avons vu dans le Chapitre 1 qu'un bruit blanc gaussien est nécessaire. Cependant, les machines ne peuvent générer que des nombres pseudo-aléatoires uniformément probables.

L'idée de Box et Muller

En 1958, Box et Muller ont eut l'idée d'utiliser les propriétés du cercle trigonométrique [81]. Ils ont construit deux variables aléatoires, comme illustré sur la Figure 2.1.1.(a), où l'une représente le rayon d'un cercle R et l'autre l'angle Θ . La variable aléatoire $R^2 = \Omega$ suit une loi de distribution exponentielle \mathcal{E} d'espérance³ $\mathbb{E}(\Omega) = \frac{1}{\lambda} = 2$ et de variance⁴ $\mathbb{V}[\Omega] = \frac{1}{\lambda^2} = 4$ où $\lambda = \frac{1}{2}$ est appelée l'intensité. On le note usuellement $R^2 = \Omega \sim \mathcal{E}(\lambda = \frac{1}{2})$ et sa densité de probabilité s'écrit $f_{\Omega}(\omega) = \lambda \exp(-\lambda\omega)$ pour tout $\omega \geq 0$. La variable aléatoire Θ est uniformément réparti entre 0 et 2π : on note $\Theta \sim \mathcal{U}([0, 2\pi[)$ et sa densité de probabilité s'écrit $f_{\Theta}(\theta) = \frac{1}{2\pi}$. Si on passe en coordonnées cartésiennes X et Y , on

2. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Double_Walls_Overdamped_Langevin_Python/Trajectory_Calculation_Functions.py.

3. Voir Définition 1.2.

4. Voir Définition 1.4.

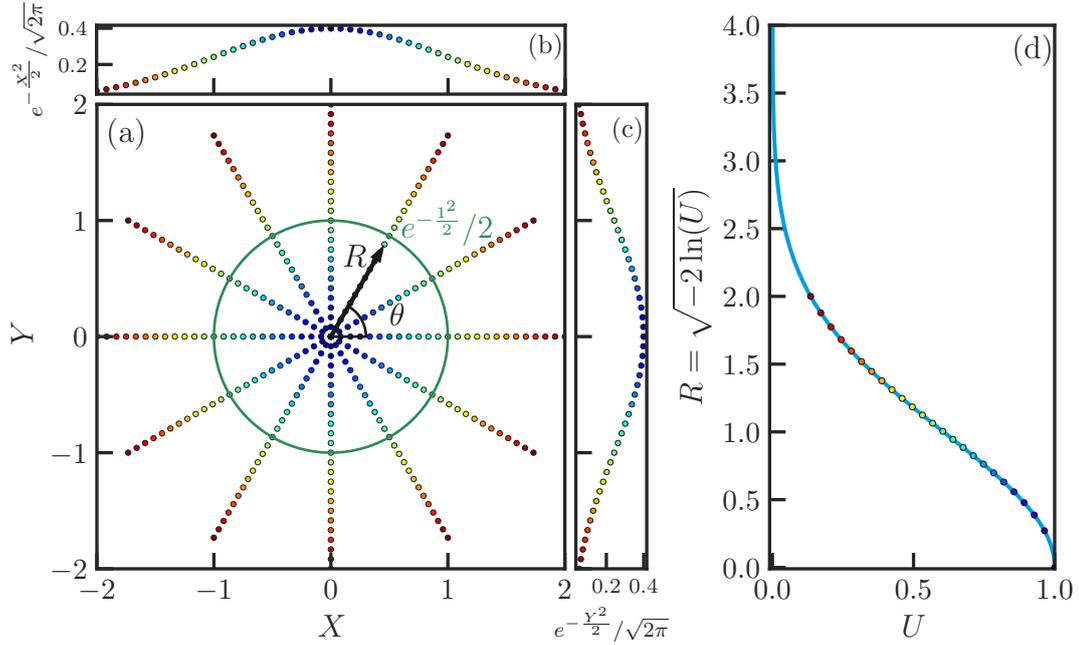


FIGURE 2.1.1 – (a) Visualisation graphique de la transformation de Box-Muller. Le plan (X, Y) représente des variables aléatoires gaussiennes, de moyenne 0 et d'écart-type 1, construites à partir de $\Omega = R^2$ de loi exponentielle \mathcal{E} d'espérance $\mathbb{E}(\Omega) = 2$ et Θ de loi uniforme \mathcal{U} sur l'intervalle $[0, 2\pi[$, à l'aide des coordonnées polaires de l'Équation (2.1.2.1). Les points en couleur illustrent la densité de probabilité exponentielle de R^2 , où le cercle vert représente le cas $R = 1$. Chaque angle Θ est uniformément probable entre 0 et 2π . Les distributions gaussiennes de (b) X et (c) Y sont représentées en face des axes en reprenant le code couleur associé à la variable R par projection. (d) Évolution de $R = \sqrt{-2 \ln(U)}$ en fonction de la variable aléatoire uniforme U entre $[0, 1]$. Le code couleurs de la densité de R , visible sur (a), (b) et (c), y est reporté.

peut écrire :

$$\begin{cases} X &= R \cos \Theta = \sqrt{\Omega} \cos \Theta \\ Y &= R \sin \Theta = \sqrt{\Omega} \sin \Theta . \end{cases} \quad (2.1.2.1)$$

Box et Muller ont remarqué que X et Y sont des variables aléatoires de loi gaussienne. Pour le montrer, on considère la mesure de la densité de probabilité jointe $df_{\Omega, \Theta}$ des lois exponentielle et uniforme selon :

$$df_{\Omega, \Theta}(\omega, \theta) = \frac{1}{2} e^{-\frac{\omega}{2}} d\omega \frac{1}{2\pi} d\theta . \quad (2.1.2.2)$$

Si on utilise le changement de variable $\omega = r^2$, qui donne $d\omega = 2rdr$, on a :

$$df_{R, \Theta}(r, \theta) = \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{r^2}{2}} r dr d\theta , \quad (2.1.2.3)$$

qui finalement, à l'aide du changement de variable $r^2 = x^2 + y^2$ de l'Équation (2.1.2.1), en identifiant la surface élémentaire $rdrd\theta = dxdy$ et en isolant les variables :

$$df_{X,Y}(x, y) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} dx \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2}} dy \right), \quad (2.1.2.4)$$

qui correspond aux densités jointes de deux variables aléatoires distinctes (X, Y) de loi gaussienne \mathcal{N} de moyenne nulles et d'écart-type 1. On note $(X, Y) \sim \mathcal{N}(0, 1)$. C'est sur cette méthode que Box et Muller ont proposés un moyen de construire deux nombres aléatoires gaussiens à l'aide d'un nombre aléatoire Θ , de loi uniforme, et d'un nombre aléatoire Ω , de loi exponentielle.

Transformation de Box-Muller

Pour construire deux nombres gaussiens X et Y , on utilise l'Équation (2.1.2.1) en posant :

$$\Theta = 2\pi V, \quad (2.1.2.5)$$

avec $V \sim \mathcal{U}([0, 1])$ un nombre aléatoire uniforme entre 0 et 1 généré par une machine par la méthode de Mersenne Twister décrite à la Section 2.1.1. Par contre, une machine ne peut pas générer $\Omega = R^2 \sim \mathcal{E}(1/2)$ directement. Pour régler cela, il est possible d'utiliser un nombre aléatoire uniforme. La méthode consiste, dans un premier temps, à déterminer la fonction de répartition (voir Définition 2.2) de la variable aléatoire de loi exponentielle $\Omega \sim \mathcal{E}(\lambda = 1/2)$, pour des valeurs $\Omega \leq \omega$ selon :

$$F_{\Omega}(\omega) = \int_0^{\omega} \lambda e^{-\lambda\omega'} d\omega' = 1 - e^{-\lambda\omega}, \quad (2.1.2.6)$$

puisque la loi exponentielle est définie sur l'intervalle $[0, +\infty[$. Dans un second temps, on cherche une relation avec Ω en fonction d'une variable aléatoire uniforme U sur $[0, 1]$. Pour cela, on cherche u en appliquant la méthode de transformée inverse de la fonction de répartition $F_{\Omega}(\omega) = u$, ce qui donne :

$$\omega = -\frac{1}{\lambda} \ln(1 - u) = -2 \ln(1 - u). \quad (2.1.2.7)$$

On identifie ainsi la fonction de répartition inverse $F_U^{-1}(u) = -2 \ln(1 - u)$. Ainsi, en tirant un nombre aléatoire U entre 0 et 1 à l'aide d'une machine, on peut calculer un nombre aléatoire exponentiel $\Omega = -2 \ln(1 - U)$. Puisque U est uniforme sur $[0, 1]$, alors $1 - U$ l'est aussi sur le même intervalle et donc :

$$\Omega = R^2 = -2 \ln(U). \quad (2.1.2.8)$$

Sur la Figure 2.1.1.(d) est tracé R en fonction de U sur l'intervalle $[0, 1]$. Elle représente la fonction inverse permettant d'obtenir R de loi exponentielle d'intensité $1/2$ sur l'intervalle $[0, +\infty[$. On remarque qu'il est plus probable de tirer R proche de 0 et la probabilité de tirer $R \rightarrow \infty$ tend bien vers 0. Finalement, on peut réécrire les variables aléatoires gaussiennes et distinctes $(X, Y) \sim \mathcal{N}(0, 1)$, de l'Équation (2.1.2.1), à l'aide des variables aléatoires uniformes et distinctes $(U, V) \sim \mathcal{U}([0, 1])$, en utilisant les Équations (2.1.2.5) et (2.1.2.8) selon :

$$\begin{cases} X &= \sqrt{-2 \ln(U)} \cos(2\pi V) \\ Y &= \sqrt{-2 \ln(U)} \sin(2\pi V) . \end{cases} \quad (2.1.2.9)$$

L'Algorithme 1 ci-dessous correspond à la génération de nombres aléatoires gaussiens à l'aide de la méthode de Box-Muller donnée par l'Équation (2.1.2.9), où $\text{rand}()$ est une fonction qui génère un nombre aléatoire uniforme entre 0 et 1.

Algorithm 1 `Box_Muller_rand()`

```

U ← rand()
V ← rand()
X ← √(-2 ln(U)) cos(2πV)
Y ← √(-2 ln(U)) sin(2πV)
return X, Y

```

Définition 2.2 – Fonction de répartition

Pour une variable aléatoire X de loi de probabilité \mathbb{P} , sa fonction de répartition correspond à la probabilité d'obtenir une valeur inférieure ou égale à $x \in \mathbb{R}$ et s'écrit :

$$F_X(x) = \mathbb{P}(X \leq x) . \quad (2.1.2.10)$$

On peut également la calculer à partir de la densité de probabilité $f_X(x)$ telle que :

$$F_X(x) = \int_{X \leq x} f_X(x') dx' . \quad (2.1.2.11)$$

Méthode polaire

Il est possible d'éviter d'avoir recours aux fonctions \cos et \sin de l'Équation (2.1.2.9), qui font appel à la bibliothèque *NumPy* sous *Python*. En 1964, Marsaglia et Bray [82] utilisent une autre variante du raisonnement. Comme on peut le voir sur la Figure 2.1.2.(a), ils

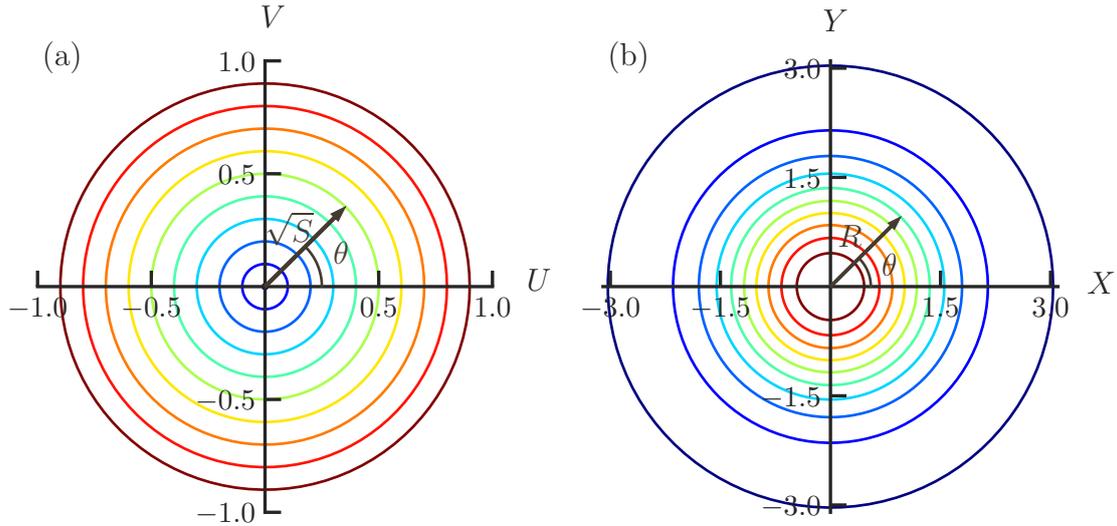


FIGURE 2.1.2 – Représentation graphique de la méthode de Marsaglia à l'aide de la transformée de Box-Muller. (a) Construction d'un nombre aléatoire uniforme S sur l'intervalle $[0, 1]$ par la méthode polaire. On tire deux nombres aléatoires uniformes $(U, V) \sim \mathcal{U}[-1, 1]$ pour obtenir $0 < S = U^2 + V^2 < 1$ d'angle θ . Les cercles colorés sont uniformément répartis. (b) Détermination des nombres aléatoires gaussiens $(X, Y) \sim \mathcal{N}(0, 1)$ par la méthode de Box-Muller [81] afin de calculer $R = \sqrt{-2 \ln(S)}$ de loi exponentielle d'intensité $\lambda = 1/2$. Les cercles colorés correspondent à ceux en (a) après transformation et sont donc exponentiellement répartis. Les angles θ en (a) et (b) sont identiques, permettant de générer le nombre aléatoire exponentielle R en (b) en utilisant les formules de l'Équation (2.1.2.13) et les nombres aléatoires uniformes (U, V) de en (a) [82].

tirent un nombre aléatoire uniformément réparti dans le cercle unitaire selon :

$$0 < S = U^2 + V^2 < 1, \quad (2.1.2.12)$$

où U et V sont indépendants, de loi uniforme sur l'intervalle $[-1, 1]$ et $S \sim \mathcal{U}([0, 1])$ est de loi uniforme sur l'intervalle $[0, 1]$. Il est alors possible de calculer le cosinus et le sinus de l'angle θ à l'aide des coordonnées cartésiennes (U, V) et de la norme euclidienne \sqrt{S} , selon :

$$\begin{cases} \cos(\theta) &= \frac{U}{\sqrt{S}} \\ \sin(\theta) &= \frac{V}{\sqrt{S}}. \end{cases} \quad (2.1.2.13)$$

Puis ils reprennent le résultat de la transformée de Box-Muller étudiée à l'Équation (2.1.2.9) et l'utilisent sur la variable aléatoire uniforme $S \sim \mathcal{U}([0, 1])$ pour tirer un nombre R , de loi exponentielle d'intensité $1/2$. Le code couleur de la Figure 2.1.2 montre le passage d'une densité uniforme (a) à une densité exponentielle (b), permettant d'obtenir les variables

aléatoires gaussiennes $(X, Y) \sim \mathcal{N}(0, 1)$ telles que :

$$\begin{cases} X &= R \cos(\theta) = \sqrt{-2 \ln(S)} \frac{U}{\sqrt{S}} \\ Y &= R \sin(\theta) = \sqrt{-2 \ln(S)} \frac{V}{\sqrt{S}}, \end{cases} \quad (2.1.2.14)$$

où les angles θ des Figure 2.1.2.(a) et Figure 2.1.2.(b) sont identiques.

Algorithm 2 Marsaglia_rand()

```

S ← 2.0
while S ≥ 1.0 do
  U ← 2.0 × rand() − 1.0
  V ← 2.0 × rand() − 1.0
  S ← U × U + V × V
end while
X ← √(-2 ln(S)/S) × U
Y ← √(-2 ln(S)/S) × V
return X, Y

```

L'Algorithme 2 correspond à la génération de nombres aléatoires gaussiens à l'aide de la méthode polaire de Box-Muller, donnée par l'Équation (2.1.2.14)

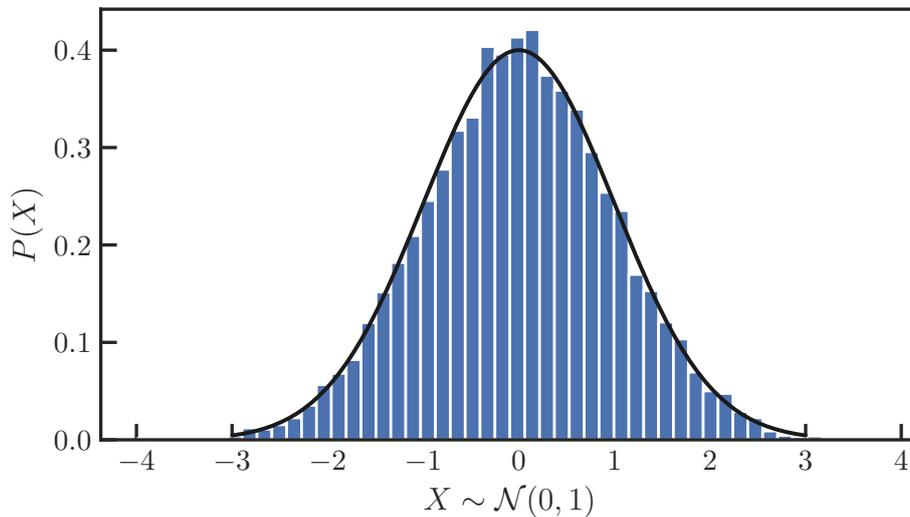


FIGURE 2.1.3 – Distribution de probabilité de 10000 tirages aléatoires de la fonction `random_gaussian()` en bleu, comparée à la distribution gaussienne attendue en noir, de moyenne nulle et d'écart-type 1.

La boucle *while* rejette tout couple (U, V) donnant $S > 1$, puisque $R = \sqrt{-2 \ln(S)}$ n'y est pas défini réel; $S = 1$, puisque R y est nul; et $S = 0$, puisque R diverge. Le point négatif de cette méthode est qu'elle augmente le temps de calcul. En contrepartie, du fait de l'augmentation de la complexité, l'Algorithme 2 permet d'augmenter la performance

de la génération de nombres aléatoires gaussiens par rapport à la méthode de Box-Muller simple [83].

Sous *Python*, l'Algorithme 2 s'écrit :

```
def random_gaussian():
    S = 2.0
    while (S >= 1.0):
        x1 = 2.0 * random_mersenne_twister() - 1.0
        x2 = 2.0 * random_mersenne_twister() - 1.0
        S = x1 * x1 + x2 * x2
        S = ((-2.0 * np.log(S)) / S) ** 0.5
    return x1 * S
```

en utilisant la fonction `random_mersenne_twister()`⁵ qui génère un nombre aléatoire uniforme à l'aide de la méthode de Mersenne-Twister vue à la Section 2.1.1. Pour vérifier que l'algorithme renvoie bien un nombre aléatoire gaussien $X \sim \mathcal{N}(0, 1)$, de moyenne nulle et d'écart-type 1, on tire 10000 nombres aléatoires et on calcule la distribution des résultats, comme le montre la Figure 2.1.3.

2.2 Discrétisation de l'équation de Langevin

Dans cette section, je vais détailler la méthode de discrétisation de l'équation de Langevin. Je vais d'abord aborder le cas d'une particule libre, puis le cas confiné entre deux parois rigides. En effet, j'ai choisi de me rapprocher au mieux des expériences physiques, réalisées au sein de l'équipe, afin d'apporter une complémentarité à leurs observations expérimentales.

2.2.1 Particule brownienne dans un milieu infini

Comme expliqué dans le chapitre précédent, on s'intéresse à l'équation de Langevin sur-amortie (1.2.3.16) dans laquelle on néglige l'inertie de la particule, permettant de simplifier son intégration temporelle en la remplaçant par une équation différentielle stochastique du premier ordre.

5. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Double_Walls_Overdamped_Langevin_Python/Trajectory_Calculation_Functions.py.

Schéma numérique

Généralisons l'Équation (1.2.3.16) qui décrit le mouvement brownien en milieu infini et ajoutons-y la force de sédimentation $\vec{F}_g = -\frac{4}{3}\pi a^3 \Delta\rho g \vec{e}_x$ décrit dans la Section 1.3.2 et qui s'écrit :

$$\frac{dx_t}{dt} = \frac{F_g}{\gamma_0} + \sqrt{2D_0}\xi(t). \quad (2.2.1.1)$$

Numériquement, on la discrétise à l'aide de la méthode des différences finies. Pour cela, on découpe le temps en N_t morceaux de pas de temps numériques δt . Parmi tous les instants t , on calcule ceux indicés par n tels que $t_n = n\delta t$ ($n \in [0, N_t]$). À l'instant $t = t_n$ la position est notée X_n et à l'instant suivant $t + \delta t = t_{n+1}$ on la note X_{n+1} . Pour discrétiser la dérivée temporelle de la position, on utilise la formule d'Euler explicite qui est donnée par $\frac{dX_t}{dt} \approx \frac{X_{n+1} - X_n}{t_{n+1} - t_n}$. Finalement, on peut intégrer numériquement l'équation de Langevin sur-amortie, selon :

$$X_{n+1} = X_n + U\delta t + \sqrt{2D_0} \delta B_n, \quad (2.2.1.2)$$

où $U = \frac{F_g}{\gamma_0} = \frac{-k_B T / l_B}{\gamma_0}$ est la vitesse de sédimentation, l_B la longueur de Boltzmann définit à l'Équation (1.3.2.1), $\delta B_n = \xi_n \delta t$ l'incrément de Wiener numérique et ξ_n un bruit gaussien calculé sur l'intervalle δt à l'instant t_n . Pour simuler ξ_n , on utilise l'algorithme polaire de Box-Muller étudié dans la Section 2.1.2. En effet, cet algorithme simule un nombre aléatoire $W_n \sim \mathcal{N}(0, 1)$, que l'on transforme en $\xi_n = (\sigma W_n + \mu) \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma)$, un nombre aléatoire gaussien de moyenne $\mu = 0$ et d'écart-type $\sigma = 1/\sqrt{\delta t}$. L'incrément de Wiener devient $\delta B_n = W_n \sqrt{\delta t}$, et finalement, l'Équation (2.2.1.2) devient :

$$X_{n+1} = X_n + U\delta t + \sqrt{2D_0} W_n \sqrt{\delta t}, \quad (2.2.1.3)$$

L'erreur de ce schéma est en $o(\delta t^2)$ (voir Définition 2.3). On peut le montrer rapidement en considérant la solution exacte $x(t_n)$. Calculons le développement limité à l'ordre 2 de $x(t_{n+1})$ lorsque $\delta t \rightarrow 0$:

$$x(t_{n+1}) = x(t_n) + \delta t x'(t_n) + \frac{\delta t^2}{2} x''(t_n) + o(\delta t^2), \quad (2.2.1.4)$$

où $x'(t_n)$ et $x''(t_n)$ sont respectivement les dérivées première et seconde par rapport à l'argument. Finalement, on définit l'erreur de troncature⁶ ϵ_n , qui représente l'écart entre la solution exacte $x(t_{n+1})$ et la solution numérique X_{n+1} , au temps $t + \delta t$, selon :

$$\epsilon_n = |x(t_{n+1}) - X_{n+1}| = \frac{\delta t^2}{2} x''(t_n) + o(\delta t^2), \quad (2.2.1.5)$$

6. Erreur d'approximation suite à la troncature d'un développement en série ou d'un processus.

en considérant qu'à $t = t_n$, les deux solutions sont identiques et donc que $x(t_n) = X_n$ et que $x'(t_n)\Delta t = \sqrt{2D_0\xi_n}\delta t$ d'après les Équations (1.2.3.16) et (2.2.1.2). Ainsi, le schéma numérique induit une erreur en $o(\delta t^2)$.

Développement du code source

Pour résoudre l'Équation (2.2.1.3) numériquement sous *Python*, j'ai choisi de programmer en « orienté objet » afin de simplifier l'analyse du code source pendant la phase de développement, ainsi que son utilisation après le développement. La programmation orientée objet est un paradigme qui permet d'implémenter des méthodes prédéfinies sans que l'utilisateur ait besoin de savoir la manière dont elles ont été développées. Elle encapsule un objet⁷ avec sa logique propre et permet de l'utiliser facilement. Pour cela, on crée une classe qui porte l'ensemble des informations concernant l'objet à programmer (ici, c'est la classe `Langevin` pour résoudre l'équation de Langevin dans un cas donné). Dans cette classe, on y définit des attributs qui sont l'ensemble des paramètres associés à l'objet (comme le rayon de la particule, la viscosité du fluide, etc.) et des méthodes qui sont des fonctions propres à l'objet (comme le calcul de la trajectoire, du déplacement quadratique moyen, etc.). Enfin, lorsqu'on souhaite utiliser la classe, on dit que l'on crée une instance de la classe (on l'appellera `brown` dans ce manuscrit) avec laquelle on va accéder aux différents attributs fixés (`brown.attribut`) et appeler les méthodes (`brown.methode()`).

Dans le fichier source `Overdamped_Langevin.py`⁸, on a développé un algorithme pour simuler le cas du mouvement brownien dans l'espace infini. Pour cela, on a une classe `Langevin` dans laquelle on initialise les attributs dans `__init__(self, dt, Nt, a, eta=0.001, T=300, X0=0, lB=0)` où les arguments correspondent aux paramètres ajustables manuellement par l'utilisateur : `dt` le pas de temps numérique, `Nt` le nombre de points total, `a` le rayon de la particule, `eta` la viscosité du fluide qui vaut 0.001 Pa.s par défaut, `T` la température du milieu à 300 K par défaut, `X0` la position initiale à 0 par défaut et `lB` la longueur de Boltzmann nulle par défaut quand on ne prend pas en compte la sédimentation de la particule. Le terme `self` dénote les variables d'instance propres à la classe `Langevin`, c'est-à-dire accessibles « à l'extérieur du code source » par un appel de la commande `brown.[nom_attribut]`, ceci afin d'éviter de redéfinir les variables à chaque fois. Dans `Langevin`, le schéma numérique de l'Équation (2.2.1.3) est développé dans la méthode `trajectory` selon :

7. Un concept, une idée, une entité, etc.

8. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Overdamped_Langevin_Python/Overdamped_Langevin.py.

```

def trajectory(self, output=False):
    for n in range(self.Nt-1):
        Wn = random_gaussian()
        Un = -(self.kb*self.T)/self.lB / self.gamma
        self.Xn[n+1] = self.Xn[n] + Un*self.dt + np.sqrt(2*self.D0)* Wn *
                    np.sqrt(self.dt)

    if output:
        return self.Xn

```

qui calcule la trajectoire numérique X_n . On peut accéder à la trajectoire X_n par un appel de l'attribut `brown.Xn`. Notons que `Wn` et `Un`, par exemple, ne sont pas accessibles par l'utilisateur puisqu'ils ne sont pas identifiés par le terme `self`.

Pour utiliser cette classe, on peut lancer le fichier source directement, puisque la fonction `test()` dans `Overdamped_Langevin.py` se lancera automatiquement. Ici, nous avons fait le choix d'appeler la classe dans un fichier *jupyter notebook*, d'extension `.ipynb`, pour exploiter le code source. Cela me permet de séparer le code source de l'analyse.

Définition 2.3 – Notation $o(\cdot)$

La notation $o(\cdot)$ permet d'analyser l'ordre de grandeur du rapport entre deux fonctions en un point a donné et se dit « petit o ». Considérons deux fonctions f et g (où g ne s'annule pas) telles que :

$$\lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x)}{g(x)} = 0, \quad (2.2.1.6)$$

on dit que f est négligeable devant g au voisinage du point a . La notation $o(\cdot)$ permet d'exprimer ce constat en notant qu'au voisinage du point a :

$$f(x) = o(g(x)). \quad (2.2.1.7)$$

En d'autres termes, $f(x) < kg(x)$ pour toute constante $k > 0$.

Débogage numérique

En vue de vérifier que la trajectoire simulée correspond bien à la trajectoire d'une particule brownienne en milieu infini, on se place dans le cas où la sédimentation est nulle, soit $lB=0$, et on effectue une routine de débogage numérique en analysant une trajectoire

quelconque. Pour cela, dans le fichier `Analyses_Overdamped_Langevin.ipynb`⁹, on appelle le code source `Overdamped_Langevin.py`, puis on crée une instance de la classe `Langevin`, que l'on appelle `brown` avec les paramètres voulus et enfin, on fait appel à la méthode `trajectory` sur l'instance `brown` pour calculer la trajectoire de la particule X_n . Le code permettant de réaliser cela ; avec un pas de temps $\delta t = 0,01$ s, $N_t = 100000$ points temporels et un rayon de $a = 1,5 \mu\text{m}$ est :

```
from Overdamped_Langevin import Langevin
brown = Langevin(dt=0.01, Nt=100_000, a=1.5e-6)
brown.trajectory()
```

La méthode `brown.trajectory` permet de calculer la trajectoire `brown.Xn` en fonction du temps `brown.t` et est représentée sur la Figure 2.2.1.

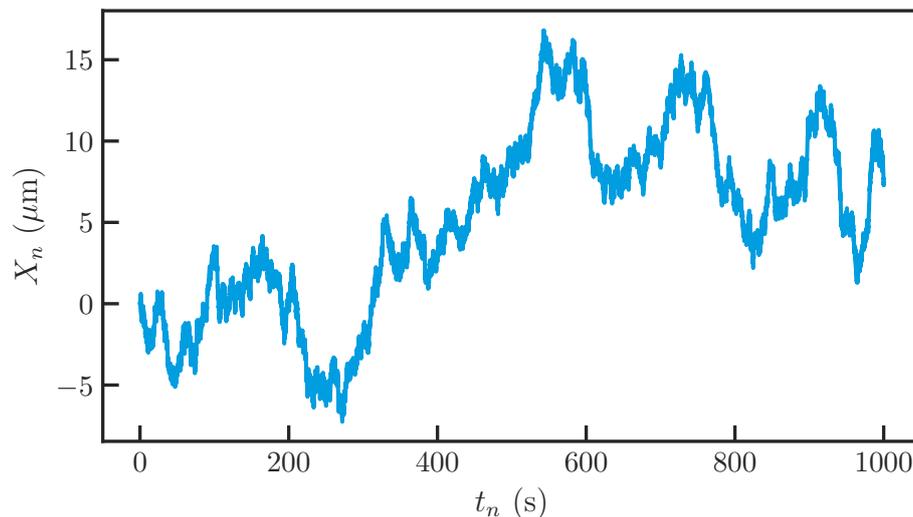


FIGURE 2.2.1 – Trajectoire numérique X_n d'une particule brownienne de rayon $a = 1,5 \mu\text{m}$, plongée dans un fluide de viscosité $\eta_0 = 0,001$ Pa.s. Le temps t_n est découpé en $N_t = 100000$ points et chaque intervalle de temps vaut $\delta t = 0.01$ s.

On peut alors vérifier quelques propriétés connues du mouvement brownien libre à partir de cette trajectoire. D'une part, le déplacement quadratique moyen (DQM) $\langle \Delta X^2 \rangle$, calculée théoriquement à l'Équation (1.2.3.17), est définie sur les temps τ selon :

$$\langle \Delta X^2 \rangle(\tau) = \langle (X(t + \tau) - X(t))^2 \rangle, \quad (2.2.1.8)$$

9. Un fichier jupyter notebook, voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulation_s_of_confined_brownian_motion/blob/main/Overdamped_Langevin_Python/Analyses_Overdamped_Langevin.ipynb.

Numériquement, on appelle cette quantité MSD¹⁰ et on peut la définir dans une méthode de la classe Langevin¹¹ afin de simplifier l'analyse. Cette méthode s'écrit :

```
def MSD(self):
    # Liste des entiers k tel que tau = k*dt
    self.list_k_tau = np.array([], dtype=int)
    for k in range(len(str(self.Nt)) - 1):
        # Construit 10 points par decades
        self.list_k_tau = np.concatenate(
            (
                self.list_k_tau,
                np.arange(10 ** k, 10 ** (k + 1), 10 ** k, dtype=int),
            )
        )

    x = self.Xn
    NumberOfMSDPoint = len(self.list_k_tau)
    self.MSD = np.zeros(NumberOfMSDPoint)
    for n, k in enumerate(self.list_k_tau):
        if k == 0:
            self.MSD[n] = 0
            continue
        self.MSD[n] = np.mean((x[k:] - x[0:-k]) ** 2)

    return self.list_k_tau*self.dt, self.MSD
```

La première boucle `for` permet de créer une liste logarithmique d'entiers jusqu'à N_t que l'on appelle `list_k_tau` dans l'algorithme. La deuxième permet de calculer le DQM pour chaque intervalle de temps $\tau = k\delta t$, où k est un entier de `list_k_tau`.

En utilisant la trajectoire de la Figure 2.2.1, on obtient le DQM tracé sur la Figure 2.2.2.(a) en point bleu. On compare cette quantité à la quantité attendue théoriquement, $2D_0\tau$ en trait noir, calculée à l'Équation (1.2.3.17). On constate que les deux sont en accord l'une avec l'autre malgré une divergence statistique sur la dernière décade temporelle. Ceci est clairement dû au manque de données accessibles à ces temps.

D'autre part, on peut vérifier que la distribution des déplacements $\Delta X_t = X_n(t + \tau) - X_n(t)$, à un temps τ donné arbitraire, est bien gaussienne de moyenne nulle et d'écart-type $\sigma = \sqrt{2D_0\tau}$. Pour cela, on calcule l'histogramme des distributions de déplacements numériques ΔX , associés au temps de déplacement τ , visible sur la Figure 2.2.2.(b) en

10. En référence à « Mean Squared Displacement » le terme anglais du DQM.

11. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Overdamped_Langevin_Python/Overdamped_Langevin.py.

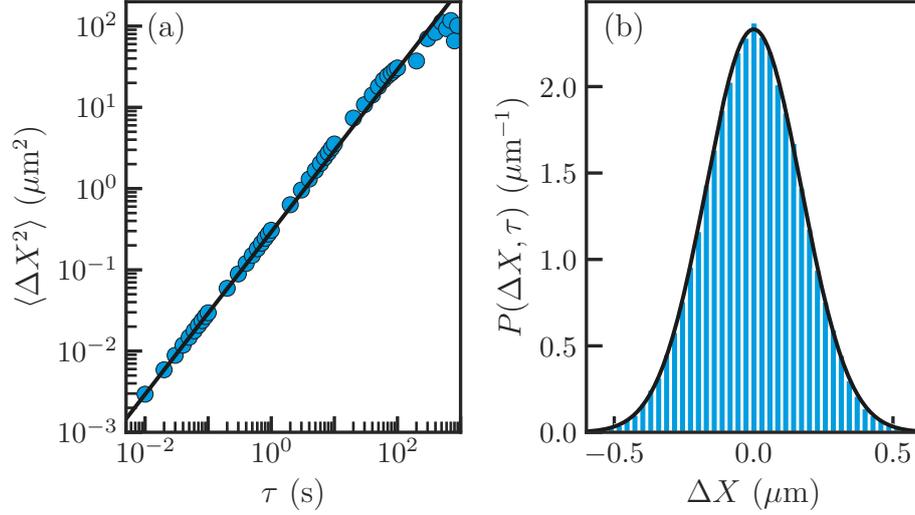


FIGURE 2.2.2 – (a) Déplacement quadratique moyen (DQM) $\langle \Delta X^2 \rangle$ (voir l'Équation (2.2.1.8)) et (b) distribution des déplacements $\Delta X = X_n(t + \tau) - X_n(t)$ étudiée sur des intervalles de temps τ où X_n est la trajectoire de longueur $N_t = 100000$ et de pas de temps $\delta t = 0.01$ s, d'une particule brownienne de rayon $a = 1.5 \mu\text{m}$, plongée dans un fluide de viscosité $\eta_0 = 0.001$ Pa.s.

bleu. On compare cette distribution à une gaussienne $\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\Delta X^2}{2\sigma^2}\right)$ en trait noir et on constate également que les deux sont en bon accord.

Finalement, ces deux quantités connues, le DQM et la distribution des déplacements, sont vérifiées et permettent de valider l'approximation numérique ainsi que le programme numérique. Ce code sert de base pour ajouter la présence de parois rigides.

2.2.2 Particule confinée entre deux parois rigides

Mes simulations numériques du mouvement brownien confiné soutiennent les expériences réalisées par Maxime Lavaud *et al.* [16, 37] dans la même équipe. J'ai fait le choix d'implémenter deux parois rigides dans mon code numérique afin de me rapprocher au mieux de la réalité physique.

Pour cela, on reprend le modèle à une seule paroi expliqué en Section 1.3 et on ajoute une paroi rigide à une distance $2H_p = 40 \mu\text{m}$ de celle du bas comme l'illustre la Figure 2.2.3. Cette paroi est, elle aussi, infinie sur l'axe horizontal. Pour symétriser le problème, on considère que le centre entre les deux parois correspond au zéro. Ainsi, on laisse la particule voyager entre $-H$ et $+H$, en posant $2H = 2H_p - 2a$. On conserve les mêmes notations que dans la Section 1.3, à savoir que la position horizontale est repérée par x_t et la

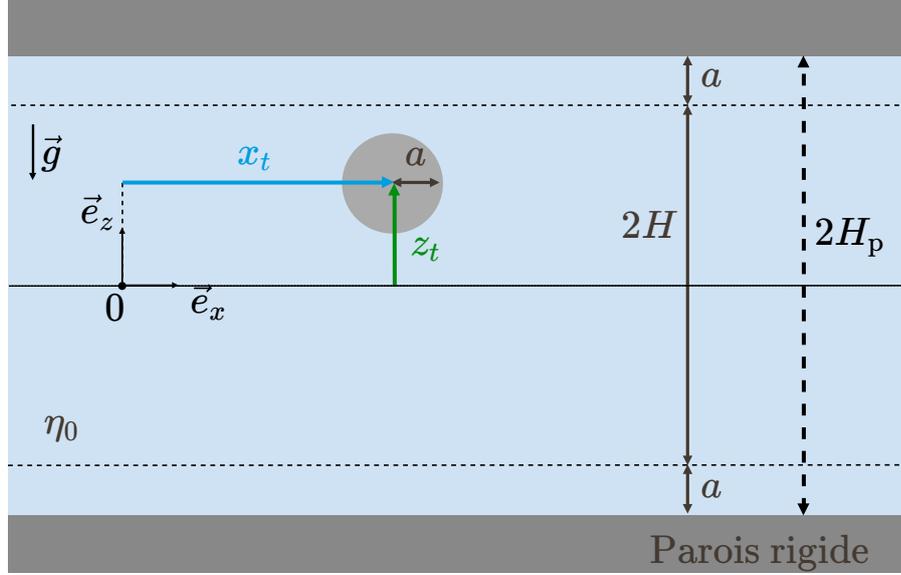


FIGURE 2.2.3 – Schéma d'une particule micrométrique de rayon $a = 1.5 \mu\text{m}$, immergée dans un fluide de viscosité $\eta_0 = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ et confinée entre deux parois rigides infinies horizontales distantes de $2H_p = 2 \times 40 \mu\text{m}$. On pose $H = H_p - a$. La gravité \vec{g} agit du haut vers le bas et la position 2D de la particule est notée par ses coordonnées (x_t, z_t) dans le repère $(0, \vec{e}_x, \vec{e}_z)$.

position verticale par z_t . La présence de la deuxième paroi modifie d'une part le potentiel d'interactions que subit la particule et d'autre part la diffusion.

Modèle théorique

L'équation de Langevin est exactement de la même forme que celle étudiée dans les Sections 1.3.2 et 1.3.3 et nous la rappelons ici :

$$\begin{cases} \frac{dx_t}{dt} = \sqrt{2D_x^{\text{tot}}(z_t)} \xi_x(t) , \\ \frac{dz_t}{dt} = \sqrt{2D_z^{\text{tot}}(z_t)} \xi_z(t) + \frac{\mathcal{F}_{\text{eq}}(z_t)}{\gamma_z(z_t)} + (1 - \alpha)D_z^{\text{tot}'}(z_t) , \end{cases} \quad (2.2.2.1)$$

où les premiers termes sont les vitesses stochastiques induites par les bruits blancs gaussiens $\xi_i(t)$ indépendants, $\mathcal{F}_{\text{eq}}(z_t)$ est la force totale extérieure à l'équilibre et $(1 - \alpha)D_z^{\text{tot}'}(z_t)$ est la vitesse de dérive parasite due au bruit multiplicatif (voir Section 1.3.3). Pour tenir compte de la présence de la deuxième paroi, il faut d'une part modifier le potentiel $V(z_t)$ à l'origine des forces extérieures $\mathcal{F}_{\text{eq}}(z_t) = -\frac{\partial V_{\text{eq}}(z_t)}{\partial z_t}$, et d'autre part calculer les coefficients de diffusion locaux $D_i^{\text{tot}}(z_t)$.

Les parois du haut en $z_+ = H_p$ et du bas en $z_- = -H_p$, créent chacune un potentiel de répulsion électrostatique de type Debye-Hückel, $\Phi_{\text{sp}}^+(H + z_t)$ et $\Phi_{\text{sp}}^-(H - z_t)$ respectivement,

de la même forme que l'Équation (1.3.1.6) étudiée à la Section 1.3.1, où z_t est l'altitude du centre de la particule. La particule est également soumise à la gravité \vec{g} orientée selon $-\vec{e}_z$ et dont le potentiel s'écrit $\Phi_g(H + z_t) = +\frac{k_B T}{l_B}(H + z_t)$. Pour calculer le potentiel total, on somme ces trois contributions. En effet, comme l'écart entre les deux parois est très grand devant la taille de la particule $H \gg a$, on peut appliquer le principe de superposition, ce qui donne :

$$\frac{V_{\text{eq}}(z_t)}{k_B T} = B \left(e^{-\frac{H+z_t}{l_D}} + e^{-\frac{H-z_t}{l_D}} \right) - \frac{H + z_t}{l_B} . \quad (2.2.2.2)$$

De plus, la diffusion est entravée par la présence des deux parois. Chaque paroi modifie indépendamment la viscosité locale $\eta_i(z)$ comme l'énoncent les Équations (1.3.1.7) et (1.3.1.9) de la Section 1.3.1, avec $i = \{x, z\}$. Pour calculer les viscosités effectives locales $\eta_i^{\text{tot}}(z_t)$ engendrées par les deux parois, on considère la superposition linéaire des contributions de chaque paroi telle que [84] :

$$\eta_i^{\text{tot}}(z_t) = \eta_i(H + z_t) + \eta_i(H - z_t) - \eta_0 , \quad (2.2.2.3)$$

où $\eta_i(H + z_t)$ est la viscosité effective locale proche de la paroi du haut appliquée en $z = H + z_t$ et $\eta_i(H - z_t)$ celle du bas en $z = H - z_t$. Finalement, comme pour l'Équation (1.3.1.10), les viscosités locales sont reliées aux coefficients de diffusion par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_i^{\text{tot}}(z_t) = \frac{k_B T}{6\pi a \eta_i^{\text{tot}}(z_t)} . \quad (2.2.2.4)$$

Pour illustrer ceci, le profil des coefficients de diffusions parallèle $D_x(z_t)$ et perpendiculaire $D_z(z_t)$ sont tracées proches de la paroi du bas sur la Figure 2.2.4.(a) et entre les deux parois sur la Figure 2.2.4.(b).

Schéma numérique

Pour résoudre l'Équation (2.2.2.1) numériquement, on utilise la même méthode de discrétisation que dans la section précédente : le schéma d'Euler explicite. On discrétise le temps en N_t pas de temps δt , tel que $t_n = n\delta t$ ($m \in [0, N_t]$). On note alors les solutions numériques approchées X_n et Z_n relatives aux solutions x_t et z_t exactes. Pour calculer la vitesse de dérive parasite $(1 - \alpha)D_z^{\text{tot}}(z_t)$ liée à l'intégration du bruit multiplicatif (voir Section 1.3.3), on doit choisir $\alpha \in [0, 1]$. Il existe trois conventions les plus utilisées pour le choix de α . La convention d'Îto avec $\alpha = 0$ où D_z^{tot} est calculé à l'instant t_n , la convention de Stratanovitch avec $\alpha = 1/2$ où D_z^{tot} est calculé à l'instant $t_{n+\frac{1}{2}}$ et enfin la convention anti-Îto avec $\alpha = 1$ où D_z^{tot} est calculée à l'instant t_{n+1} . Afin de simplifier le schéma numérique, on choisit la convention d'Îto avec $\alpha = 0$ de telle manière à ce que le

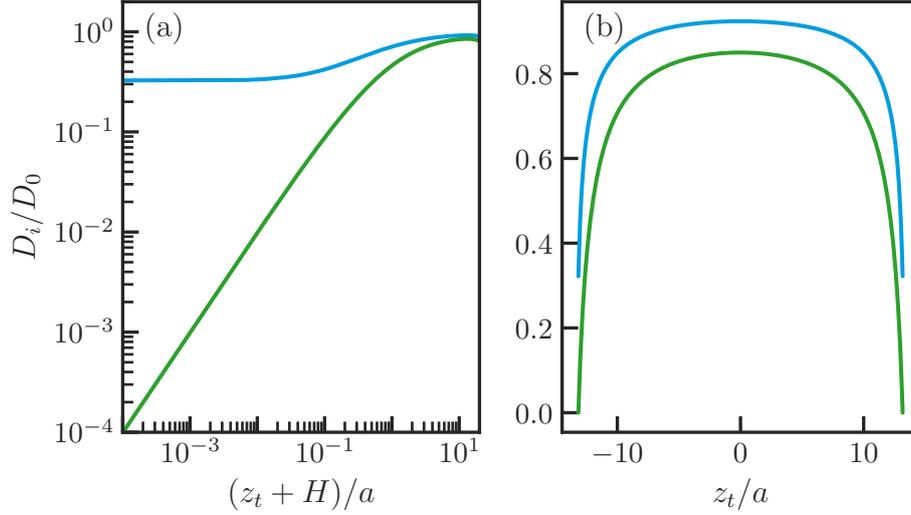


FIGURE 2.2.4 – Coefficients de diffusion D_i selon $i = x$ en bleu et $i = z$ en vert, normalisés par le coefficient de diffusion D_0 d’une particule libre donné par l’Équation (1.2.1.4), en fonction de l’altitude normalisée par le rayon de la particule. On considère deux limites : (a) la limite proche de la paroi du bas, en échelle logarithmique, où le point de contact avec le mur du bas est décalé à la position $z_t = 0$, et (b) la limite entre les deux parois rigides, en échelle linéaire.

coefficient de diffusion soit calculé au temps t_n . Ainsi, l’Équation (2.2.2.1) peut être alors réécrite selon :

$$\begin{cases} X_{n+1} = X_n + \sqrt{2D_x^{\text{tot}}(Z_n)} \xi_{x,n} \delta t, \\ Z_{n+1} = Z_n + \left[\sqrt{2D_z^{\text{tot}}(Z_n)} \xi_{z,n} + D_z^{\text{tot}}(z_t) - \beta D_z^{\text{tot}}(Z_n) V_{\text{eq}}'(Z_n) \right] \delta t, \end{cases} \quad (2.2.2.5)$$

où $\beta = 1/(k_B T)$, $V_{\text{eq}}'(Z_n)$ dénote la dérivée de $V_{\text{eq}}(Z_n)$ par rapport à l’argument et $\xi_n^{(x)}$ et $\xi_n^{(z)}$ sont les variables aléatoires gaussiennes $\sim \mathcal{N}(0, 1/\sqrt{\delta t})$, indépendantes et identiquement distribuées selon les directions \vec{e}_x et \vec{e}_z considérées. De la même façon que dans le cas libre, on utilise l’algorithme de Box-Muller (voir Section 2.1.2) pour transformer $\xi_{i,n} \delta t = W_n \sqrt{\delta t}$ où $i = \{x, z\}$ et $W_n \sim \mathcal{N}(0, 1)$. On peut voir qu’à chaque étape de l’intégration numérique sur n il est nécessaire de calculer D_x^{tot} , D_z^{tot} , D_z^{tot} , V_{eq}' , puisqu’ils dépendent de la position Z_n . Pour cela, on définit l’ensemble des fonctions dans le fichier `Trajectory_Calculation_Functions.py`¹². On y retrouve :

- `gamma_x_tot` et `gamma_z_tot`, pour calculer les coefficients de friction de l’Équation (2.2.2.3) dus à la présence des deux parois, afin de déterminer les coefficients de diffusion de l’Équation (2.2.2.4),

12. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Double_Walls_Overdamped_Langevin_Python/Trajectory_Calculation_Functions.py.

- `Dprime_z` pour calculer la dérivée D_z^{tot} ,
- `Forces` pour calculer les forces extérieures $\mathcal{F}_{\text{eq}} = -V'_{\text{eq}}$,
- `Noise` pour calculer les termes $\sqrt{2D_i^{\text{tot}}(Z_n)}$.

On construit deux fonctions `next_Xn` et `next_Zn` pour calculer les positions X_{n+1} et Z_{n+1} , respectivement, à l'instant $t + \delta t$. Dans la fonction `next_Zn`, on ajoute des conditions aux bords afin d'empêcher la particule de passer à travers les parois. Contrairement à une intégration continue, où les forces de répulsion électrostatique des parois suffisent à éviter cela, dans le cas discret, cette condition permet d'éviter des sauts à travers les parois. On appelle `rng` le bruit blanc gaussien $\xi_{i,n}$ ($i = \{x, z\}$). Il est calculé numériquement à partir de la méthode de Box-Muller de la Section 2.1.2 en utilisant la fonction `random_gaussian()` d'écart-type 1 et une division par $\sqrt{\delta t}$ afin d'obtenir un écart-type $\sqrt{\delta t}$. Finalement, l'intégration numérique est effectuée dans la fonction `trajectory_python`.

```
import numpy as np

def next_Xn(xn, zn, Wn, dt, a, eta, kBT, H):
    gamma = gamma_x_tot(zn, a, eta, H)
    return xn + Noise(gamma, kBT) * Wn * np.sqrt(dt)

def next_Zn(zn, Wn, dt, a, eta, kBT, H, lB, lD, B):
    gamma = gamma_z_tot(zn, a, eta, H)
    zn = zn + Dprime_z(zn, kBT, eta, a, H) * dt + Forces(zn, H, kBT, B
        , lD, lB) * dt / gamma + Noise(gamma
        , kBT) * Wn * np.sqrt(dt)

    if zn < -(H):
        zn = -2*H - zn
    if zn > H:
        zn = 2*H - zn
    return zn

def trajectory_python(Nt, Nt_sub, res, dt, a, eta, kBT, H, lB, lD, B):
    Xn = Rn[0,0]
    Zn = Rn[1,0]
    seed_random(0)
    for n in range(1, Nt):
        for j in range(0, Nt_sub):
            Xn = next_Xn(Xn, Zn, random_gaussian(), dt, a, eta0, kBT, H)
            Zn = next_Zn(Zn, random_gaussian(), dt, a, eta0, kBT, H, lB, lD,
                B)

        Rn[0,n] = Xn
        Rn[1,n] = Zn
    return Rn
```

Débogage numérique

Afin de vérifier que la trajectoire simulée correspond bien à la trajectoire d'une particule brownienne confinée entre deux parois rigides, on peut évaluer certaines quantités physiques. Pour cela, on crée un fichier `Analyse_Double-Walls-Langevin.ipynb`¹³ dans lequel on construit une instance de la classe `DoubleWallsLangevin` que l'on appelle `brown`, telle que :

```

from DoubleWalls_Overdamped_Langevin import DoubleWallsLangevin

a = 1.519e-6
H = 40e-6
lD = 88.0e-9
T = 300
lB = 526e-9
B = 5.0
eta0 = 0.001

dt = 0.01
Nt = 1_000_000

brown = DoubleWallsLangevin(dt=dt, Nt=Nt, a=a, H=H, lD=lD, lB=lB, B=B,
                             Nt_sub=1, eta0=eta0, T=T, R0=None)
brown.trajectory()

```

où a est le rayon de la particule, H la distance verticale maximale que la particule peut atteindre depuis l'origine (voir Figure 2.2.3), lD la longueur de Debye, lB la longueur de Boltzmann, B la constante addimensionnée caractéristique des charges surfaciques du système, T la température du système, η_0 la viscosité du fluide, dt le pas de temps numérique, N_t le nombre de points numériques de la trajectoire et R_0 le vecteur position initiale de la forme (X_0, Z_0) . Par défaut, $R_0=None$, qui signifie que $X_0 = 0$ et que Z_0 est tiré sur la distribution d'équilibre de l'Équation (1.3.3.18). Ce dernier choix permet de minimiser la taille de la simulation N_t . En effet, sans cette condition, il faut simuler de plus longues trajectoires afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

Pour tirer un nombre aléatoire sur la distribution d'équilibre $P_{eq}(z)$, il faut procéder de la même manière qu'à la Section 2.1.2, en calculant la fonction de répartition inverse $F_{eq}^{-1}(U)$ de $P_{eq}(z)$ sur laquelle on souhaite tirer Z_0 , à l'aide d'une variable aléatoire uni-

13. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Double_Walls_Overdamped_Langevin_Python/Analyse_Double-Walls-Langevin.ipynb.

forme U . Dans `DoubleWalls_Overdamped_Langevin.py`, on emploie la méthode `sample` directement dans la classe `DoubleWallsLangevin` afin de calculer la fonction de répartition inverse $F_{\text{eq}}^{-1}(U)$. Cette fonction utilise le module `cumsum`¹⁴ de `NumPy`, que j'interpole sur toutes les altitudes z possibles, selon :

```
def sample(self):
    z = np.linspace(-self.H, self.H, 1000)
    y = self.f(z) # y = Peq(z)
    cdf_y = np.cumsum(y)
    cdf_y = cdf_y / cdf_y.max() # Normalisation
    inverse_cdf = interpolate.interp1d(cdf_y, z) # fonction inverse
    return inverse_cdf
```

Puis on peut vérifier le résultat en traçant $F_{\text{eq}}^{-1}(U)$ dans le fichier `Analyse_Double-Walls-Langevin.ipynb`, comme représenté à la Figure 2.2.5.(a). Ensuite, la méthode `brown.return_sample()` permet de calculer N nombres aléatoires Z_0 sur la distribution $P_{\text{eq}}(z)$ en utilisant N nombres aléatoires uniformes. On peut vérifier que l'algorithme est correct en tirant $N = 1000$ nombres aléatoires sur la distribution d'équilibre, que l'on retrouve en points bleus sur la Figure 2.2.5.(b) et que l'on compare à la théorie de l'Équation (1.3.3.18) en trait noir.

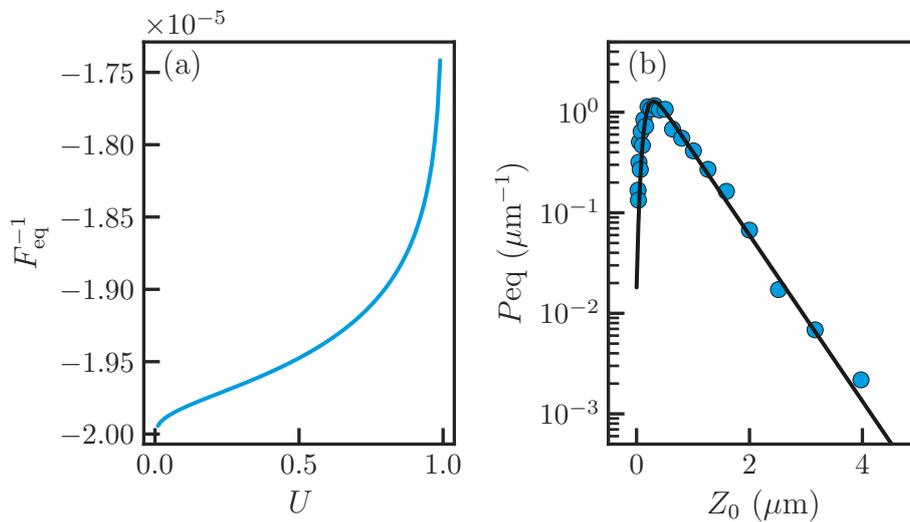


FIGURE 2.2.5 – (a) Fonction de répartition inverse $F_{\text{eq}}^{-1}(U)$ de la distribution des positions à l'équilibre $P_{\text{eq}}(z)$, calculée à partir de la méthode `brown.sample()` pour l'ensemble des variables aléatoires uniformes U dans $]0, 1[$. (b) Distribution à l'équilibre P_{eq} des positions initiales Z_0 de $N = 1000$ tirages aléatoires en points bleus, simulée à l'aide de la méthode `brown.return_sample()` et comparé à la théorie de l'Équation (1.3.3.18) en trait noir.

14. Signifie somme cumulative ou fonction de répartition en français.

Par la suite, avec la classe `DoubleWallsLangevin`, on simule une trajectoire de $N_t = 1\,000\,000$ points de pas de temps $\delta t = 0.01$ s, d'une particule brownienne de rayon $a = 1.519\ \mu\text{m}$, plongée dans un fluide de viscosité $\eta = 1$ mPa.s, à une température $T = 300$ K, confinée entre deux parois rigides distantes de $2H = 40\ \mu\text{m}$ et comme représenté sur la Figure 2.2.6. Les paramètres sont choisis en accord avec les mesures expérimentales telles que : $l_D = 88\ \mu\text{m}$, $l_B = 526\ \mu\text{m}$ et $B = 5.0$.

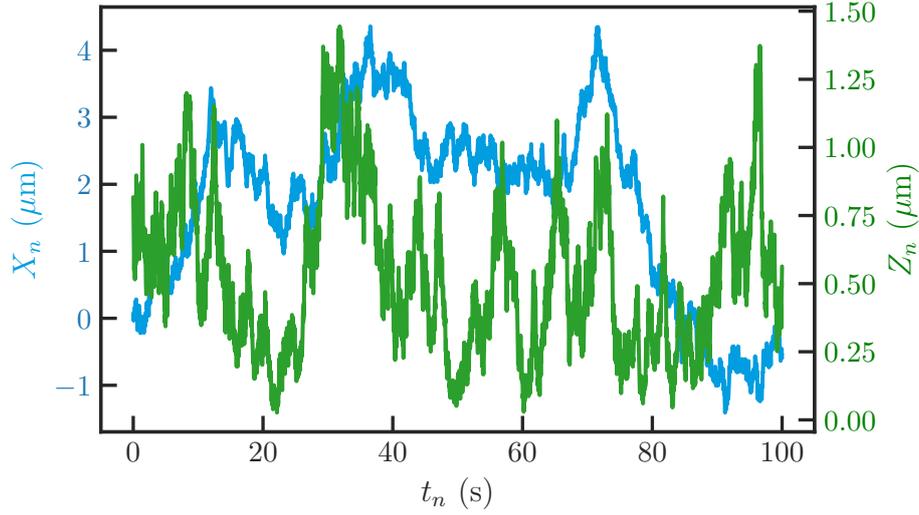


FIGURE 2.2.6 – Trajectoire d'une particule brownienne confinée entre deux parois rigides, en fonction du temps $t_n = n\delta t$, avec $\delta t = 0.01$ s le pas de temps et simulée avec $N_t = 1\,000\,000$ points. Seuls les 10 000 premiers points sont représentés, la position X_n est représentée en bleu et la position Z_n en vert.

Afin de vérifier que la trajectoire simulée correspond bien au problème posé, on peut analyser les données. Sur la Figure 2.2.7.(a) on compare la distribution d'équilibre attendue avec celle donnée par la trajectoire de la Figure 2.2.6. On peut conclure que le potentiel de l'Équation (2.2.2.2) est correctement simulé.

On peut également vérifier que les coefficients de diffusion effectifs, de l'Équation (1.3.1.10), sont bien modélisés en mesurant le DQM à l'aide de l'Équation (2.2.1.8). Pour simplifier la notation, on appelle $R_{i,n}$ la position à l'instant t_n où $i = \{x, z\}$ indique l'axe tel que $X_n = R_{x,n}$ et $Z_n = R_{z,n}$. En présence des parois, on s'attend à un DQM de la forme :

$$\langle \Delta R_i^2 \rangle = 2 \langle D_i(z) \rangle_0 \tau, \quad (2.2.2.6)$$

où $i = \{x, z\}$, $\Delta R_x = \Delta X$, $\Delta R_z = \Delta Z$ et $\langle \cdot \rangle_0 = \int_{-H}^{+H} (\cdot) P_{\text{eq}}(z) dz$ est la moyenne spatiale calculée sur la distribution d'équilibre P_{eq} de l'Équation (1.3.3.18). Sur la Figure 2.2.7.(b), sont comparées les mesures numériques du DQM $\langle \Delta X^2 \rangle$ et $\langle \Delta Z^2 \rangle$ avec leurs théories respectives données par l'Équation (2.2.2.6). Aux temps longs, $\tau > \tau_{\text{eq}} \approx 10$ s, du fait du

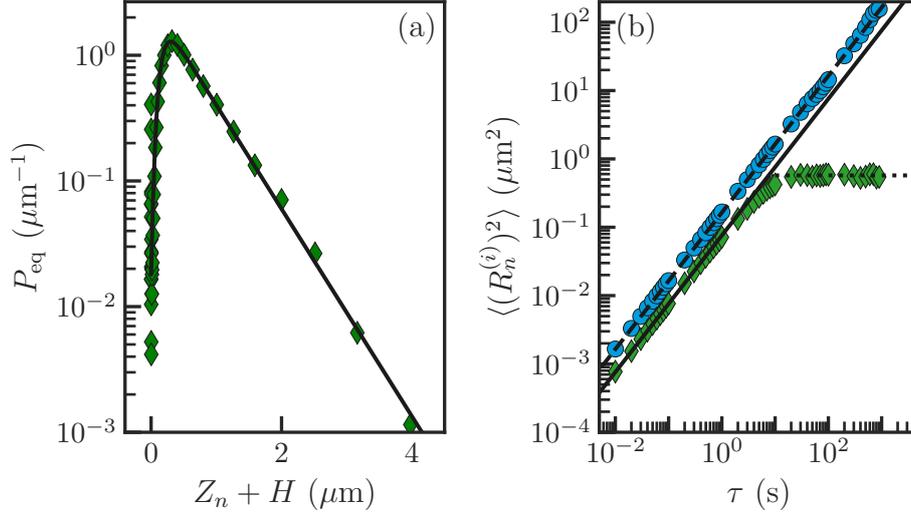


FIGURE 2.2.7 – (a) Distribution d'équilibre des positions $Z_n + H$, mesurée sur la trajectoire de la Figure 2.2.6, comparée à la théorie de l'Équation (1.3.3.18) en trait noir. (b) Déplacement quadratique moyen (DQM) parallèle $\langle \Delta X^2 \rangle$ et perpendiculaire $\langle \Delta Z^2 \rangle$ en fonction de la durée τ du déplacement, issue de la trajectoire numérique de la Figure 2.2.6. La notation R_i , avec $i = \{x, z\}$, généralise les déplacements $\Delta X = \Delta R_x$ en points bleus et $\Delta Z = \Delta R_z$ en losanges verts. On compare ces mesures aux théories attendues de l'Équation (2.2.2.6), avec $\langle \Delta x^2 \rangle = 2\langle D_x(z) \rangle_0 \tau$ en tirets noirs et $\langle \Delta z^2 \rangle = 2\langle D_z(z) \rangle_0 \tau$ en trait noir. Aux temps longs, $\tau > \tau_{\text{eq}} \approx 10$ s, la valeur plateau $\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \langle \Delta z^2 \rangle$ est tracée en pointillés noirs comme donnée par l'Équation (2.2.2.7).

confinement et de la gravité, la particule ne peut pas explorer de grands déplacements et le DQM sature vers une valeur plateau, par :

$$\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \langle \Delta z^2 \rangle = \int_{-2H}^{+2H} \Delta z^2 P(\Delta z, \tau_\infty) d(\Delta z), \quad (2.2.2.7)$$

où $\Delta z_t = z(t + \tau) - z(t)$ est le déplacement de la particule sur le temps τ , τ_∞ désigne le temps $\tau \rightarrow \infty$ et $P(\Delta z, \tau_\infty)$ est la distribution des déplacements aux temps longs, lorsque la particule a visité tout le domaine. Il se trouve que $P(\Delta z, \tau_\infty)$ est donnée directement par [11, 16] :

$$P(\Delta z, \tau_\infty) = \int_{-2H}^{+2H} P_{\text{eq}}(z) P_{\text{eq}}(z + \Delta z) dz, \quad (2.2.2.8)$$

une convolution de deux distributions d'équilibre de Gibbs-Boltzmann P_{eq} de l'Équation (1.3.3.18), puisque au déplacement $\Delta z = z_t(t + \tau) - z_t(t)$, les positions z et $z + \Delta z$ sont complètement indépendantes.

Finalement, la trajectoire modélisée par la classe `doubleWallsLangevin` est conforme aux données du problème. En effet, la trajectoire simulée permet de retrouver les données d'entrée du code numérique : le potentiel $V(z)$ dans la distribution d'équilibre P_{eq}

de l'Équation (1.3.3.18) que l'on mesure numériquement sur la Figure 2.2.7.(a) et les coefficients de diffusion D_i de l'Équation (1.3.1.10) que l'on retrouve dans le DQM (voir Figure 2.2.7.(b)).

2.3 Optimisation numérique

Afin de réduire le temps de calcul, il est important d'optimiser le code. Dans cette partie, nous allons étudier les différents moyens utilisés pour réduire le temps de calcul du code *Python* de base en passant par *Cython*. Puis, nous verrons qu'il est assez facile de paralléliser l'algorithme du mouvement brownien d'une particule.

2.3.1 Optimisation du code source

Avantages et inconvénients de *Python*

Le langage *Python* est très connu pour sa simplicité d'écriture et son utilisation en sciences. Notamment grâce à *NumPy*, une bibliothèque pour le calcul scientifique et *Matplotlib* pour la visualisation de données. C'est d'ailleurs un langage de programmation gratuit et ouvert à tous, pour lequel il est possible de contribuer à son amélioration. Pour toutes ces raisons, j'ai choisi d'utiliser ce langage pour simuler le mouvement brownien confiné.

Cependant, *Python* rencontre un problème très connu par rapport à *Fortran* ou *C*, ses concurrents en calcul scientifique. Ces deux derniers fonctionnent à l'aide d'un compilateur, qui transforme le code source, écrit par l'humain, en code objet, interprété par la machine. Cette étape est très utile pour simplifier le traitement de la machine et donc la rapidité de l'exécution du code. L demande au programme d'être compilé avant d'être exécuté. De plus, en *Fortran* ou en *C*, chaque variable est associée à un **type** bien défini, qui permet à la machine de savoir si c'est une variable numérique, textuelle, vectorielle, etc., permettant à la machine d'allouer de la mémoire en conséquence et rapidement. En opposition, *Python* possède un interpréteur qui compile et exécute le code, ligne par ligne directement. S'ajoute à cela la capacité d'avoir du typage dynamique, qui laisse la machine réaliser l'opération de typage par elle-même au fur et à mesure qu'elle interprète le code source. Tout cela rend le langage *Python* beaucoup plus facile à utiliser, mais cela alourdit le temps de calcul puisque sur chaque ligne, il doit interpréter le code pour que la machine le comprenne et il doit vérifier le typage de chaque variable.

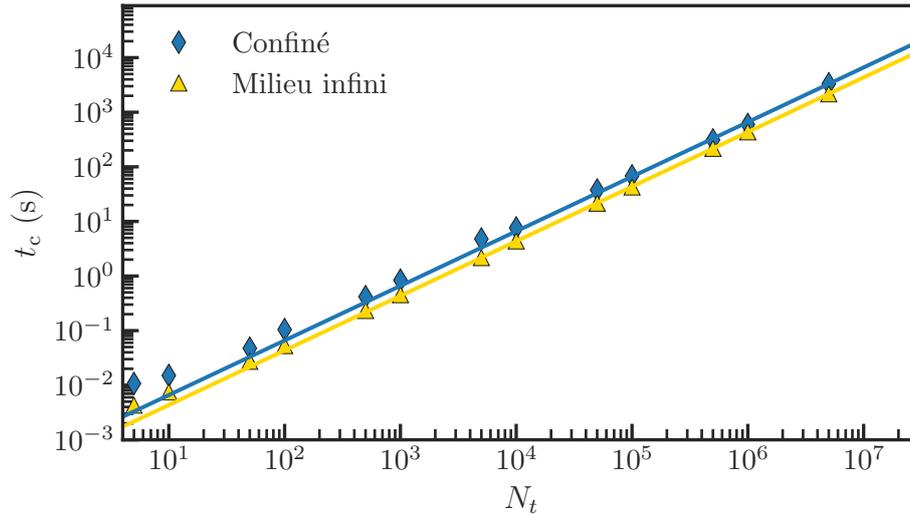


FIGURE 2.3.1 – Temps de calcul t_c d’une trajectoire brownienne confinée en losanges bleus et libre en triangles jaunes, en fonction du nombre N_t de points de la trajectoire. Les droites correspondent aux ajustements linéaires de la forme $p \times N_t$, dans le même code couleur. La pente obtenue par ajustement linéaire vaut $p_{\text{libre}} = 4.34 \times 10^{-4}$ s/itération pour le mouvement brownien libre et $p_{\text{conf}} = 6.60 \times 10^{-4}$ s/itération pour le mouvement brownien confiné. Le rapport des deux est de $\frac{p_{\text{conf}}}{p_{\text{libre}}} = 1.5$.

En général, pour des codes sources simples, le défaut mentionné ci-dessus ne pose pas de problème, puisqu’ils mettent quelques secondes au maximum à s’exécuter. Optimiser de tels codes nécessite du temps de développement pour ne gagner que quelques microsecondes de temps de calcul. En revanche, dans le cas du mouvement brownien sur-amorti, la boucle `for` utilisée pour intégrer les Équations (1.2.3.16) et (1.3.3.17) augmentent le temps de calcul comme on peut le voir sur la Figure 2.3.1. Le temps de calcul est linéairement croissant avec la taille de la trajectoire N_t qui correspond au nombre de passages dans la boucle `for`. On peut même remarquer que le coût numérique du problème confiné par rapport au cas libre n’augmente que d’un facteur 1.5 le temps de calcul en comparant les pentes des ajustements linéaires. Cela révèle donc bien que le temps perdu se situe dans la boucle `for`.

Amélioration avec *Cython*

Sur la Figure 2.3.1, pour une trajectoire de plus de 100 000 points, on atteint des temps de calcul de plusieurs centaines de secondes sous *Python*. Or le mouvement brownien étant un phénomène aléatoire, nous avons besoin d’une forte quantité de données afin d’étudier des quantités statistiques et 100 000 points ne sont pas suffisants pour cela. Il faut alors trouver une solution à ce problème. Et l’idée de changer de langage de programmation

n'est pas souhaitable puisque *Python* possède de multiples qualités, citées précédemment.

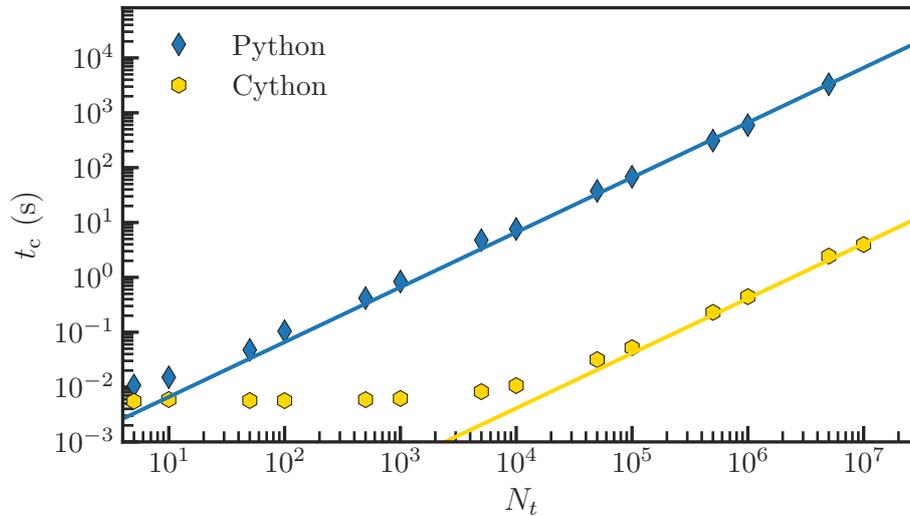


FIGURE 2.3.2 – Temps de calcul t_c des codes écrits sous *Cython* en losanges bleus et *Python* en hexagones jaunes, en fonction du nombre de points de la trajectoire N_t . Les droites correspondent aux ajustements linéaires de la forme $p \times N_t$, dans le même code couleur. La pente obtenue par ajustement linéaire vaut $p_{Cy} = 4.12 \times 10^{-7}$ s/itération pour le code écrit sous *Cython* et $p_{Py} = 6.60 \times 10^{-4}$ s/itération pour le code écrit sous *Python*. Le rapport des deux est de $\frac{p_{Py}}{p_{Cy}} = 1605$.

En 2007 est né *Cython* [85], un langage de programmation simple et polyvalent qui combine les avantages et l'écriture de *Python* avec la vitesse d'exécution du langage *C*, d'où il tire son nom. *Cython* est un compilateur, c'est-à-dire qu'il crée une extension compilée à *Python* et facile à écrire en utilisant le code source *Python*. Il permet de faire appel aux langages *C/C+*, tout en conservant la simplicité d'écriture du code source *Python*. Avant d'explicitier la manière de « cythoniser » le code source sous *Python*, examinons un test du temps de calcul de la trajectoire d'une particule brownienne confinée par deux parois rigides en fonction du nombre de points. Sur la Figure 2.3.2, est tracé le test pour des codes écrits sous *Python* et *Cython*. Les droites correspondent à des ajustements linéaires en dehors des régimes de saturation pour de petits N_t puisque le temps de calcul est limité par la machine dans ces régions. Les pentes des droites donnent les vitesses d'exécution par itération, et leur rapport indique que le code écrit en *Cython* est environ 1 600 fois plus rapide que celui écrit en *Python*. Ce résultat spectaculaire indique qu'il est possible de calculer des trajectoires de 1 millions de points en 1 s au lieu de $\sim 1\,000$ s et surtout sans complètement changer ou réécrire la structure du code source *Python*. L'ensemble des tests de rapidité étudiés ci-dessus sont disponibles dans `SpeedTest_CythonPython.ipynb`¹⁵.

15. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Optimisations/SpeedTest_CythonPython.ipynb.

Processus de cythonisation

Dans cette partie, nous allons étudier la méthode de cythonisation du code source sous *Python* à l'aide du compilateur *Cython*. Il est commun de dire que l'on cythonise le code puisqu'on part du code source sous *Python*, que l'on transforme pour *Cython*. D'ailleurs, on change l'extension en `.pyx` reconnu par *Cython*. Comme expliqué dans la Section 2.2.2, j'ai développé le code sous la forme d'une classe afin d'obtenir un objet facile à utiliser. Pour conserver cette architecture, j'ai créé un fichier regroupant l'ensemble des fonctions pour calculer la trajectoire de la particule brownienne confinée que j'ai appelé `Trajectory_Calculation_Functions.py`¹⁶. Cette architecture me permet de cythoniser seulement ce fichier et de conserver la classe telle qu'elle en *Python*. Ainsi, dans `Double_Walls_Overdamped_Langevin_Cython.py`¹⁷ la classe `DoubleWallsLangevin_Cy` est identique à celle développée en *Python*. Seul le nom est modifié pour indiquer qu'on utilisera une trajectoire cythonisée appelée `trajectory_cython`.

Finalement, `Trajectory_Calculation_Functions.py` devient `Functions_cythonised.pyx`¹⁸ et la méthode consiste à `typer` l'ensemble des variables, ainsi que préciser lorsque les fonctions sont définies en *Cython* via `cdef` ou `cpdef`. Illustrons cela à l'aide de la fonction `trajectory_python` sous *Python* et sa version cythonisée `trajectory_cython` qui intègre l'Équation (2.2.2.5) numérique de Langevin et qui retourne la trajectoire de la particule. Cette fonction s'écrit respectivement sous *Python* et *Cython* comme ceci :

```
# Fonction sous Python
def trajectory_python(Nt, Nt_sub, Rn, dt, a, eta0, kBT, H, lB, lD, B):
    Xn = Rn[0,0]
    Zn = Rn[1,0]
    seed_random(0) # Choix de la graine
    for n in range(1, Nt):
        for j in range(0, Nt_sub):
            Xn = next_Xn(Xn, Zn, random_gaussian(), dt, a, eta0, kBT, H)
            Zn = next_Zn(Zn, random_gaussian(), dt, a, eta0, kBT, H, lB, lD,
                        B)

        Rn[0,n] = Xn
        Rn[1,n] = Zn
    return Rn
```

16. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Double_Walls_Overdamped_Langevin_Python/Trajectory_Calculation_Functions.py.

17. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Optimisations/Double_Walls_Overdamped_Langevin_Cython.py.

18. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Optimisations/Functions_cythonised.pyx.

```

# Fonction identique, mais sous Cython
@cython.boundscheck(False)
@cython.wraparound(False)
@cython.nonecheck(False)
@cython.cdivision(True)
cdef double[:,:] trajectory_cython(unsigned long int Nt, unsigned long
                                int Nt_sub, double[:,:] Rn, double
                                dt, double a, double eta0, double
                                kBT, double H, double lB, double lD,
                                double B):

    cdef unsigned long int i
    cdef unsigned long int j
    cdef double Xn = Rn[0,0]
    cdef double Zn = Rn[1,0]
    seed_random(0) # Choix de la graine
    for n in range(1, Nt):
        for j in range(0, Nt_sub):
            Xn = next_Xn(Xn, Zn, random_gaussian(), dt, a, eta0, kBT, H)
            Zn = next_Zn(Zn, random_gaussian(), dt, a, eta0, kBT, H, lB, lD,
                        B)

            Rn[0,n] = Xn
            Rn[1,n] = Zn
    return Rn

```

Sur cet exemple, on peut voir que chaque variable est typée, y compris les variables d'intégration. Les `double` sont des nombres à virgule flottants précis jusqu'à 16 décimales et encodés sur 64 bits¹⁹. Les `long int` sont des entiers longs de 64 bits, capable de représenter au moins les nombres appartenant à l'intervalle $[-2\ 147\ 483\ 647, +2\ 147\ 483\ 647]$ contrairement au `int`, de 32 bits, qui ne peuvent représenter que les nombres dans l'intervalle $[-32\ 767, +32\ 767]$. Pour définir une liste n -dimensionnelle, il est essentiel de spécifier le nombre de dimensions après le type, en utilisant des crochets. On doit utiliser le symbole « : » n fois, en les séparant par des virgules, pour chaque dimension. Par exemple, une liste de `double` à deux dimensions est défini par `double[:,:]`. Dans le cas des variables d'intégration `n` et `j`, on ajoute `unsigned` devant le type afin de préciser qu'elles ne peuvent pas être négatives. Enfin, le type de la variable retourné par une fonction doit être défini en remplaçant `def` par `cdef` suivit du type. Toutes ces informations permettent de traduire le code *Python* en *C* et de le compiler automatiquement. Ainsi, il est possible d'optimiser la vitesse d'exécution des boucles `for`. Cela est permis du fait qu'en *C*, des vérifications routinières telles que : la compatibilité des types, la division par zéro ou du non-dépassement des limites de la structure ; ne sont pas réalisés. *Cython*

19. Contrairement aux `float` qui sont précis jusqu'à 7 décimales et encodés sur 32 bits.

permet également d'utiliser des bibliothèques *C*.

La dernière étape pour utiliser la fonction `trajectory_cython` de ce code est la compilation du `.pyx`. Pour cela, on édite un fichier *Python*, que l'on nomme `setup.py`²⁰ [85], et qui s'écrit tel que :

```
# cython: language_level=3
# "python setup.py build_ext -i clean" pour lancer setup.py

from distutils.core import setup
from distutils.extension import Extension
from Cython.Build import cythonize
import numpy
import Cython.Compiler.Options
Cython.Compiler.Options.annotate = True
from Cython.Distutils import build_ext
import glob

sources = glob.glob("*.pyx") # Trouver tout les .pyx.
compiler_directives = {'language_level' : "3str", 'boundscheck' : "
                        False", 'wraparound' : "False"}

extensions = []

for i in sources:
    extension = Extension(i[:-4], sources= [i], language='c')
    extensions.append(extension)

for e in extensions:
    e.cython_directives = {'language_level': "3str"}

setup(
name="Langevin", # Nom choisit pour le compilateur.
ext_modules = extensions,
cmdclass = {'build_ext': build_ext},
include_dirs=[numpy.get_include()],
)
```

Puis, on lance la commande `python setup.py build_ext -i clean` afin compiler les fichiers `.pyx`. Après la compilation, on obtient trois fichiers : un `.c` qui est la version du code en *C*, un `.so` qui permet de faire l'intermédiaire entre le fichier en *C* et le langage de la machine qui est complètement unique pour chaque machine et un `.html` qui permet de vérifier s'il reste la moindre signature de *Python* dans le `.pyx`. Chaque ligne qui utilise plus

20. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Optimisations/setup.py.

ou moins intensément *Python* est colorée proportionnellement en jaune. C'est en vérifiant ce fichier `.html` que l'on s'assure de bien optimiser le code. Cependant, il est important de comprendre que pour certain cas, la légère présence de *Python* n'est pas gage d'une grande perte de temps de calcul et il est dans ce cas inutile de persévérer à supprimer toute trace de *Python*.

En *Python* pur, j'avais utilisé l'algorithme de Box-Muller développé par Yinengy [80]. Je n'ai pas cythonisé cet algorithme puisqu'en 2017, Anandh Swaminathan l'avait développé en *Cython* [86]. C'est donc ce dernier que j'utilise dans `Fonctions_cythonised.pyx`.

Pour conclure cette section, la cythonisation d'un code écrit sous *Python* est un moyen simple et efficace d'optimiser le temps de calcul. J'ai pu rendre mon code environs 1 000 fois plus rapide à l'aide de cette méthode en modifiant le typage et quelques mots clés dans le code.

2.3.2 Parallélisation

Motivations

Calculer une trajectoire cythonisée de 1 millions de points prend quelques millisecondes comme le montre la Figure 2.3.2. Cependant, dans le cas où l'on souhaite mesurer et mettre en évidence des événements accessibles à des temps longs de simulation, 1 million de points peuvent ne pas être suffisant. Pour résoudre cela, on pourrait simplement augmenter la taille de la trajectoire pour calculer plus de points, mais lorsque la taille de la trajectoire augmente, les erreurs de calcul numériques augmentent aussi.

D'une part, due à l'erreur d'arrondi, liée à l'encodage des nombres par la machine. Comme énoncé dans la Section 2.3.1, pour encoder des nombres réels, on utilise par exemple des `float` précis sur 7 décimales ou des `double` précis sur 16 décimales²¹. À chaque étape de calcul, on réutilise les approximations de l'itération précédente, qui seront elles-mêmes approximées. Finalement, les erreurs croissent et se propagent après un très grand nombre d'étapes numériques.

D'autre part, due à l'erreur de troncature, liée à la discrétisation de l'équation. Le schéma numérique d'Euler est très simple d'utilisation, néanmoins lorsqu'on augmente la taille de la trajectoire, on accumule des erreurs numériques reliées au pas de temps δt . Cette erreur de troncature ϵ_n est donnée par l'Équation (2.2.1.5). Elle est en $o(\delta t^2)$

21. Environ le double des *float*, ce qui leur donna le nom.

dans le cas du schéma d'Euler, ce qui signifie qu'à chaque itération de l'intégration de l'Équation (2.2.2.5), le résultat numérique s'écarte du résultat attendu de $\frac{\delta t^2}{2}$. Pour $n = N$ itérations, l'erreur vaut $N\frac{\delta t^2}{2} = \frac{t_N}{2N}$, où $t_N = N\delta t$ ²². Pour réduire l'erreur de troncature, il faut diminuer le pas de discrétisation δt , mais pour accéder au même moment t_N il faut alors augmenter le nombre d'itérations N . Dans ce cas, d'une part, on augmente l'erreur d'arrondi effectuée par la machine et d'autre part, on augmente aussi le temps de calcul du programme numérique t_c . Il faut alors trouver un compromis dans le choix de δt pour une trajectoire de longueur N_t tout en minimisant le temps de calcul t_c . Ainsi, si on augmente la taille de la trajectoire, non seulement on augmente indubitablement le temps de calcul t_c , mais on prend le risque d'augmenter les erreurs de calculs. Diminuer δt reviendrait à diminuer le temps total accessible par le schéma numérique.

Pour résoudre ce dilemme, on utilise le caractère aléatoire de la trajectoire. En effet, on s'intéresse aux données statistiques du mouvement brownien et il est alors possible d'étudier plusieurs trajectoires plutôt qu'une seule. Ainsi, on simule plusieurs petites trajectoires avec un pas de temps pas trop petit pour accéder aux temps longs souhaités, plutôt qu'une seule très longue trajectoire avec un pas de temps très petit pour limiter les erreurs. La parallélisation est alors un moyen de calculer plusieurs trajectoires en même temps en utilisant les différents cœurs du processeur de la machine. De plus, comme chaque trajectoire est indépendante, les différents cœurs peuvent exécuter leurs tâches indépendamment et sans communication entre eux, ce qui facilite la parallélisation.

Multiprocessing avec *Python*

Sous *Python*, il est possible de lancer plusieurs calculs en parallèle à l'aide de la bibliothèque `multiprocessing`. Pour cela, on définit la fonction `calcul`²³ qui exécute l'ensemble des calculs voulus en parallèle. Pour limiter la taille des données à enregistrer, on calcule la distribution des déplacements $P(\Delta X_n, \tau)$, avec différents temps de retard τ , pour chacune des N_s trajectoires indépendantes, en parallèle, puis on les somme afin d'empiler les données. Afin de choisir les déplacements ΔX_n de l'histogramme de manière automatique et d'être capable d'étudier les données une fois empilée, on choisit le nombre de canaux fixes à l'aide de la variable `bins` et on définit les limites maximum et minimum de ΔX_n à l'aide de l'écart-type $\sigma_0 = \sqrt{2D_0\tau}$ des déplacements du mouvement brownien libre. En effet, on souhaite seulement obtenir un ordre de grandeur de l'écart-type de la distribution réelle $\sigma \propto \sigma_0$. On peut le faire rapidement à l'aide du coefficient de diffusion

22. On dit que le schéma d'Euler est un schéma d'ordre 1 puisque $\epsilon_n \propto \frac{1}{N^p}$ avec $p = 1$.

23. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Optimisations/Parallel_computation/Multiprocessing.py.

libre D_0 , qui est plus simple à calculer. Finalement, on définit $N_\sigma = 6$ afin de choisir les déplacements ΔX_n entre $\pm N_\sigma \sigma_0$. Cette fonction `calcul` permet de simuler une trajectoire à partir de l'instance de classe `DoubleWallsLangevin_Cy` puis de calculer la distribution P des déplacements ΔX ou ΔZ en fonction du temps de retard τ que l'on ordonne dans le tableau de valeur `PDFS`. En pratique, le calcul automatisé de la distribution des déplacements perpendiculaire ΔZ n'est pas exactement identique à celui des déplacements parallèles ΔX et l'Annexe A.2 explique les détails techniques associés à l'automatisation du calcul des distributions pour ces deux cas.

Finalement, on lance cette fonction en `multiprocessing` N_s fois, à l'aide de la méthode `.map` appliquée sur l'ensemble des cœurs repérés par la variable `pool` comme ci-dessous :

```
pool = multiprocessing.Pool(processes=multiprocessing.cpu_count()) #
                                Compte le nombre de coeur dans le
                                processeur

result = pool.map(calcul, range(Ns))
PDFS = np.zeros((len(List_tau_C4), bins)) #initialisation
for i in result:
    PDFS += i # Somme les distributions
input1 = sys.argv[1]
np.(input1, PDFS)
```

Multiprocessing avec *Slurm*

Sur un ordinateur usuel, le nombre de trajectoires calculables en simultané est limité par le nombre de cœurs accessibles, lui aussi limité. Il est alors intéressant d'utiliser des serveurs de calcul de haute performance, qui permettent d'accéder à un groupe de machines interconnectées que l'on appelle des nœuds de calcul²⁴. Dans mon cas, j'ai utilisé le serveur Curta du Meso Centre de Calcul Intensif d'Aquitaine (MCIA), qui est une unité de service de l'université de Bordeaux [87]. Il y a deux nœuds interactifs, permettant à l'utilisateur de se connecter, lancer des travaux et manipuler des données ; il y a 336 nœuds de calcul de 32 cœurs sur lesquelles les travaux sont exécutés ; et il existe d'autres types de nœuds (plus puissants, de 64 cœurs, avec des cartes graphiques, etc.) qui ne sont pas utiles dans mon cas.

Pour lancer un calcul sur le serveur Curta, il faut faire une demande de `job`²⁵ au

24. Les nœuds font référence aux nœuds en théorie des graphes. Ce sont des objets reliés entre eux par des connexions que l'on appelle des arêtes.

25. Travail, en anglais.

gestionnaire de travaux de curta, en y spécifiant la mémoire, le nombre de nœuds et de cœurs et le temps dont on en a besoin. Cela demande donc d'être capable d'estimer un bon ordre de grandeur de ces valeurs avant de vouloir réserver un travail sur ce serveur. Le multiprocessing (voir Définition 2.4) a l'avantage de ne pas avoir besoin de communication entre les nœuds de calculs ; on n'a donc pas besoin de spécifier le nombre de nœuds à allouer pour les jobs voulus, mais seulement le nombre de cœurs dont on a besoin. Chaque cœur peut calculer une trajectoire brownienne confinée et ainsi, il en faut autant que le nombre de trajectoires voulu.

Curta, comme beaucoup de serveurs de calcul, utilise *Slurm* qui est un gestionnaire de ressources physiques pour machines multi-utilisateurs, séquentielles et parallèles. C'est à l'aide de *Slurm* que l'on lance les demandes de jobs. Par la suite, celui-ci organise l'ensemble des travaux en fonction des disponibilités, de la taille demandée et du temps estimé pour chaque utilisateur. Il est donc possible que les jobs ne soient pas exécutés directement au moment de la demande et que l'on soit sur liste d'attente.

Slurm utilise un langage spécifique avec lequel il faut définir les demandes de jobs. Il est possible d'automatiser la demande à l'aide de *Python* (voir `batch_multiprocessing.py`²⁶). Il faut définir le nombre de jobs voulu avec `Njob`, le lieu où l'on se situe avec `job_directory`, puis créer le dossier qui recevra l'ensemble des données dans `data_dir`.

```
#!/usr/bin/env python
import os
def mkdir_p(dir): #produit le dossier "dir" s'il n'existe pas.
    if not os.path.exists(dir):
        os.mkdir(dir)

# Parametres
bins = 200
Nsigma = 6
Ns = 10000
Njob = 200

job_directory = "%s/.job" %os.getcwd() #dossier dans lequel on est
data_dir = "{}/DatasPDFs_simuMultipross_dXbins{}_Nsigma{}_Nsimu{}_Njob
            {}".format(os.getcwd(), bins, Sigma,
                        Ns, Njob)

mkdir_p(data_dir)
jobs = [str(i) for i in range(0, Njob)]
```

26. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Optimisations/Parallel_computation/batch_multiprocessing.py.

Puis, pour chaque job, on crée les fichiers permettant de sauvegarder les données en `.numpy`²⁷. On y précise tout le chemin, puisque tous les jobs ne seront pas calculés par le même processeur et n'auront donc pas le même chemin d'origine.

```
for j in jobs:
    job_file = os.path.join(job_directory, "%s.job" % j)
    data = os.path.join(data_dir, j)
    f = data + ".numpy" # sauvegarde datas en .numpy
```

Finalement, on écrit le script en langage *Slurm* et donne l'ensemble des jobs voulus : leurs noms, les sorties et erreurs, le temps nécessaire maximum, le nombre de cœurs utilisés par nœud, la mémoire nécessaire et le fichier `multiprocessing.py`²⁸ qui doit être exécuté.

```
with open(job_file, "w") as fh:
    fh.writelines("#!/bin/bash\n")
    fh.writelines("#SBATCH --job-name=%s.job\n" % j)
    fh.writelines("#SBATCH --output=.out/%s.out\n" % j)
    fh.writelines("#SBATCH --error=.out/%s.err\n" % j)
    fh.writelines("#SBATCH --time=4:30:00\n")
    fh.writelines("#SBATCH -N 1\n")
    fh.writelines("#SBATCH --ntasks-per-node=32\n")
    fh.writelines("#SBATCH --mem 30G\n")
    fh.writelines("python multiprocessing.py %s\n" % f )

os.system("sbatch %s" % job_file)
```

27. Format de *Python* pour enregistrer les données.

28. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Optimisations/Parallel_computation/Multiprocessing.py.

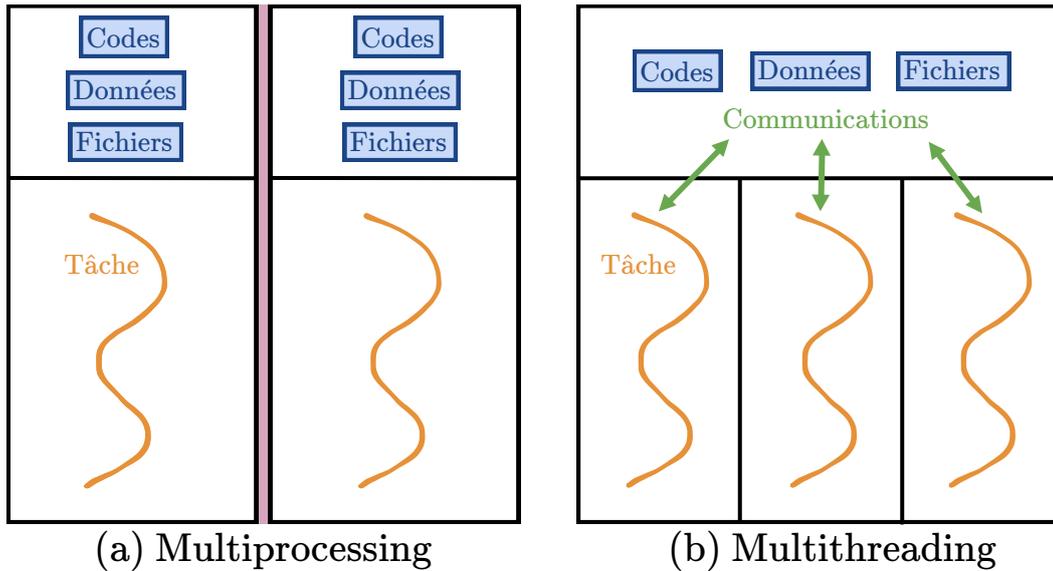


FIGURE 2.3.3 – (a) Schéma de principe du multiprocessing sur différents processeurs, représenté par les tableaux noirs. Chaque processeur doit travailler avec des codes, des données et des fichiers séparément, qui peuvent être identiques, mais répétés pour chaque processeur. (b) Schéma du principe de multithreading appliqué sur un ensemble de processeurs interconnectés. Les codes, données et fichiers sources sont partagés et chaque processeur doit communiquer pour réaliser ses tâches.

Définition 2.4 – Multiprocessing / Multithreading

Le multiprocessing est la capacité d'un système à faire fonctionner plusieurs processeurs en parallèle, de manière indépendante, chaque processeur pouvant exécuter une ou plusieurs tâches. C'est le cas, par exemple, lorsqu'on lance N_s fois le même code pour calculer N_s trajectoires indépendantes. La Figure 2.3.3.(a) illustre l'indépendance des tâches données à chaque processeur.

Le multithreading, au contraire, correspond à la capacité d'un seul processeur à exécuter plusieurs tâches en parallèle. Il est également possible d'utiliser plusieurs processeurs pour le multithreading, cependant il faut mettre en place un système de discussion entre les différents processeurs afin que chaque étape de calcul soit communiquée au prochain processeur. Par exemple, pour enregistrer l'ensemble des N_s trajectoires dans un même fichier, il faut communiquer aux différents processeurs qui écrit où et quand afin d'éviter les réécritures et suppressions. Il faut organiser les processeurs entre eux. La Figure 2.3.3.(b) illustre l'interconnexion entre les processeurs et le besoin de communication pour interagir avec les codes, données et fichiers de base.

Graine aléatoire

Revenons sur la fonction `seed_random`, utilisée dans le calcul des trajectoires (voir Section 2.3.1) et volontairement mise sous silence. On a vu que la liste de nombres aléatoires calculés à l'aide de la méthode de Mersenne-Twister (voir Section 2.1.1) doit être initialisée par une graine aléatoire U_0 . Cette graine, qui est un nombre entier, pourrait être entrée manuellement. Dans ce cas, si l'on ne change pas la graine, chaque suite de nombres pseudo-aléatoires produits par la méthode de Mersenne-Twister sera identique. Ce point est intéressant lorsqu'on souhaite déboguer le code puisque la trajectoire aléatoire brownienne reste identique à chaque fois qu'on la calcule à nouveau. Par contre, dans le cas où l'on souhaite générer N_s trajectoires indépendantes, il faut qu'elles soient différentes. La solution est de choisir pour chaque trajectoire une graine aléatoire. La fonction `seed_random`²⁹ permet de faire ce choix :

```
@cython.nonecheck(False)
cdef seed_random(unsigned long long seed):
    if seed == 0:
        mt_seed(time.time())
    else:
        mt_seed(seed)
```

La fonction `mt_seed(seed)`³⁰ permet de générer une graine aléatoire par la méthode de Mersenne Twister, à partir d'une valeur `seed` donné en argument [86]. Dans le cas où l'argument vaut 0, la graine aléatoire est construite à l'aide de `time.time()`, via la librairie `time` de *Python*. Cette fonction retourne le nombre de secondes qui se sont écoulés depuis le 01/01/1970 à 00:00:00 (UTC) d'après l'heure de la machine. Cette option est utilisée généralement pour s'assurer de l'indépendance de chaque trajectoire simulée. Dans le cas où plusieurs trajectoires sont lancées en parallèle sur une même machine, il faut éviter que les graines soit identiques afin que les trajectoires soit différentes.

2.4 Conclusion du Chapitre 2

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des méthodes numériques utilisées au cours de ma thèse.

29. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Optimisations/Functions_cythonised.pyx.

30. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Optimisations/Functions_cythonised.pyx.

Dans un premier temps, j'ai montré que la génération de nombres aléatoires à l'aide d'une machine nécessite un algorithme et est donc plutôt qualifiée de pseudo-aléatoire. Pour générer un nombre aléatoire, de loi gaussienne, on utilise l'algorithme de Box-Muller. Pour cela, on transforme deux nombres aléatoires uniformes en deux nombres gaussiens, à l'aide d'un cercle trigonométrique. Les nombres aléatoires uniformes étant générés par un algorithme pseudo-aléatoire de Mersenne-Twister.

Puis, nous avons étudié la méthode numérique de discrétisation de l'équation de Langevin. Dans les cas libre et confiné entre deux murs, j'ai expliqué le schéma de discrétisation numérique utilisé et la méthode de débogage pour vérifier le bon fonctionnement et la véracité du code numérique.

Finalement, j'ai énoncé l'ensemble des techniques pour optimiser le code afin de le rendre moins couteux en temps de calcul et de permettre l'amélioration de la statistique du mouvement brownien confiné. Pour cela, j'ai choisi de *Cythoniser* le code écrit initialement en *Python* par gain de temps et par facilité d'utilisation. Puis, j'ai parallélisé le code afin de calculer un grand ensemble de trajectoires dans le but d'augmenter le nombre de données.

CHAPITRE 3

MOUVEMENT BROWNIEN MAIS NON-GAUSSIEN

Dans le Chapitre 1, il a été établi que le mouvement brownien en milieu infini est un processus purement gaussien. En se basant sur cette observation et sur l'équation de Langevin qui régit l'évolution temporelle de la position des particules browniennes, on a simulé (voir Chapitre 2) le mouvement brownien confiné. On a vu qu'en présence de parois rigides, la particule subit une force conservative d'origine électrostatique induite par celles-ci. Toutefois, le confinement n'engendre pas uniquement cet effet, puisque la viscosité effective ressentie par la particule augmente à mesure que la particule se rapproche des parois. Cela altère localement le coefficient de diffusion et introduit ainsi un bruit multiplicatif (voir Section 1.3.3). Ainsi, une question émerge quant aux conséquences de ce bruit multiplicatif sur le déplacement de la particule, en particulier sur le déplacement parallèle aux parois, étant donné que le bruit multiplicatif associé dépend de la position perpendiculaire de la particule. Est-ce que le mouvement brownien demeure toujours gaussien, et comment peut-on le vérifier ?

Dans ce chapitre, notre objectif est d'établir, d'analyser et de comprendre les diverses observables associées au mouvement brownien, en vue de les étudier dans le cas confiné. Nous examinerons la non-gaussianité du mouvement brownien confiné et nous définirons un moyen de la mesurer précisément. Enfin, nous explorerons la convergence des mesures numériques pour approfondir notre compréhension de la méthode de calcul des effets

non-gaussiens.

Tout le long de ce chapitre, nous étudierons le comportement d'une particule de rayon $a = 1.5 \mu\text{m}$, immergée dans de l'eau avec une viscosité $\eta_0 = 0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, à une température $T = 300 \text{ K}$. Les paramètres de simulation du mouvement brownien confiné, conformes aux données expérimentales de référence [16], sont les suivants : la longueur de Boltzmann (Équation (1.3.2.1)) $l_B = 526 \text{ nm}$, la longueur de Debye (Équation (1.3.1.2)) $l_D = 88 \text{ nm}$, l'amplitude adimensionnée du potentiel électrostatique (Équation (1.3.1.5)) $B = 5$ et l'écart entre les parois $2H = 40 \mu\text{m}$. Les trajectoires numériques sont toutes simulées avec un pas de temps numérique de $\delta t = 0.01 \text{ s}$ et comprennent $N_t = 10^6$ points chacune. Le nombre de simulations N_s utilisé sera spécifié pour les différents cas. Pour finir, les trajectoires numériques (X_n, Z_n) seront notées par des majuscules et indicées par les entiers n afin de les distinguer des trajectoires théoriques (x_t, z_t) notées en minuscules et indicées par le temps $t = n\delta t$.

3.1 Observables du mouvement brownien en milieu infini

Dans cette section, je définis les différentes observables du mouvement brownien en milieu infini : les distributions de probabilités des positions et des déplacements, et leurs premiers moments associés.

3.1.1 Équation de Fokker-Planck et distributions

Le mouvement brownien en milieu infini est un processus diffusif gaussien comme on l'a expliqué dans la Section 1.2. On s'intéresse à la densité de probabilité $P(x_t|x_0, t)$ de la position x_t de la particule en fonction du temps de déplacement t et où x_0 est la position initiale. On la notera $P(x, t)$ pour simplifier l'écriture. On considère que la particule est soumise à une force extérieure constante dans l'espace et le temps. Partons de l'équation sur-amortie de Langevin :

$$dx(t) = Udt + AdB_t, \quad (3.1.1.1)$$

où $U = \frac{\mathcal{F}}{\gamma_0}$ est la vitesse de dérive constante due aux forces extérieures \mathcal{F} , $\gamma_0 = 6\pi a\eta_0$ la friction du fluide, de viscosité η_0 , avec la particule de rayon a , $A = \sqrt{2D_0}$ l'amplitude du bruit, D_0 le coefficient de diffusion de l'Équation (1.2.1.4) et dB_t le processus de Wiener. La chute libre est un exemple classique de dérive constante où la vitesse de sédimentation

s'écrit $U = \frac{F_g}{\gamma_0}$ avec $F_g = \frac{-k_B T}{l_B}$ et l_B la longueur de Boltzmann. Dans ce cas, l'équation de Fokker-Planck associée s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x, t) &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left\{ \frac{A^2}{2} P(x, t) \right\} - \frac{\partial}{\partial x} \{ U_{\text{eq}} P(x, t) \} , \\ &= D_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \{ P(x, t) \} - U \frac{\partial}{\partial x} \{ P(x, t) \} , \end{aligned} \quad (3.1.1.2)$$

Le premier terme correspond à l'aspect diffusif et le second à la dérive.

À l'instant initial $t = 0$, on définit $x(0) = x_0$ et donc la densité de probabilité initiale vaut $P(x, 0) = \delta(x - x_0)$. Cette équation est bien connue et on peut la résoudre à l'aide de la transformée de Fourier $\hat{P}(k, t)$ sur la variable d'espace x (voir Définition 3.1). En utilisant la Propriété 3.1.1, l'Équation (3.1.1.2) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{P}(k, t) = -D_0 k^2 \hat{P}(k, t) - ikU \hat{P}(k, t) , \quad (3.1.1.3)$$

et sa solution est :

$$\hat{P}(k, t) = \hat{P}(k, 0) e^{-D_0 k^2 t} e^{-ikUt} , \quad (3.1.1.4)$$

avec $\hat{P}(k, 0)$ la transformée de P à l'instant $t = 0$. On effectue une transformée de Fourier inverse (voir Définition 3.1, Équation (b)) pour trouver $P(x, t)$ selon :

$$\mathcal{F}^{-1} [\hat{P}(k, t)](x, t) = P(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} \hat{P}(k, 0) e^{-D_0 k^2 t} e^{-ikUt} e^{+ikx} dk , \quad (3.1.1.5)$$

qui peut être réécrite en utilisant une première fois la Propriété 3.1.2 selon :

$$P(x, t) = \int_{\mathbb{R}} \left[\frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} \hat{P}(k, 0) e^{ik(x-x')} dk \right] \left[\frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} e^{-D_0 k^2 t} e^{-ikUt} e^{ikx'} dk \right] dx' . \quad (3.1.1.6)$$

Le premier membre correspond à la transformée de Fourier inverse de $P(x - x', 0) = \delta((x - x') - x_0)$ (d'après l'Équation (b) de la Définition 3.1). On peut appliquer une seconde fois la Propriété 3.1.2 sur le second membre selon :

$$P(x, t) = \int_{\mathbb{R}} \delta((x-x_0)-x') \left\{ \int_{\mathbb{R}} \left[\frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} e^{-D_0 k^2 t} e^{ik(x'-y)} dk \right] \left[\frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} e^{-ikUt} e^{iky} dk \right] dy \right\} dx' . \quad (3.1.1.7)$$

L'intégrale centrale en **bleu** correspond à la transformée inverse d'une gaussienne d'écart-type σ . En effet, on peut montrer que :

$$\mathcal{F} \left[e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \right] (k) = \sqrt{2\pi}\sigma e^{-\sigma^2 \frac{k^2}{2}} . \quad (3.1.1.8)$$

La dernière intégrale en **violet** correspond à la distribution de Dirac en Ut . En effet, en

utilisant la propriété :

$$\int_{\mathbb{R}} \delta(y - y_0) f(y) dy = f(y_0) , \quad (3.1.1.9)$$

avec $y_0 = Ut$ et $f(y) = e^{-iky}$ on a :

$$\mathcal{F}[\delta(y - Ut)](k) = \int_{\mathbb{R}} \delta(y - Ut) e^{-iky} dy = e^{-iUtk} , \quad (3.1.1.10)$$

donc

$$\mathcal{F}^{-1}[e^{-ikUt}](y) = \delta(y - Ut) . \quad (3.1.1.11)$$

En identifiant $\sigma = \sqrt{2D_0t}$ dans les Équations (3.1.1.7) et (3.1.1.8), et en utilisant l'Équation (3.1.1.11), on obtient :

$$P(x, t) = \int_{\mathbb{R}} \delta((x - x_0) - x') \left\{ \int_{\mathbb{R}} \frac{1}{\sqrt{4\pi D_0t}} e^{-\frac{(x'-y)^2}{4D_0t}} \delta(y - Ut) dy \right\} dx' , \quad (3.1.1.12)$$

Finalement, à l'aide de Équation (3.1.1.9), on trouve :

$$\begin{aligned} P(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi D_0t}} \int_{\mathbb{R}} \delta((x - x_0) - x') e^{-\frac{(x'-Ut)^2}{4D_0t}} dx' , \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi D_0t}} \exp \left\{ -\frac{[(x - x_0) - Ut]^2}{4D_0t} \right\} . \end{aligned} \quad (3.1.1.13)$$

La densité de probabilité de présence de la particule dans un milieu infini, soumise à une force de dérive indépendante du temps, connaissant sa position initiale x_0 , est donc une distribution gaussienne comme énoncé dans la Section 1.2.1, de moyenne $x_0 + Ut$ et d'écart-type $\sqrt{2D_0t}$. Le terme de dérive de l'Équation (3.1.1.2) décale ici la valeur moyenne donnée par la position initiale x_0 à Ut . En général, on choisit toujours l'origine des positions nulle selon $x_0 = 0$ pour simplifier. De plus, mesurer la position x par rapport à la position initiale $x_0 = 0$, revient au même que mesurer n'importe quel déplacement $\Delta x = x(t) = x(t + \tau) - x(t)$ sur une durée τ puisque les positions sont indépendantes les unes des autres. Finalement, la densité de probabilité peut être réécrite pour tout déplacement Δx ayant pour origine $x_0 = 0$ selon :

$$P(\Delta x, \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_0\tau}} e^{-\frac{(\Delta x - Ut)^2}{4D_0\tau}} , \quad (3.1.1.14)$$

qui vérifie bien la propriété de normalisation $\int_{\mathbb{R}} P(\Delta x, t) dx = 1$ de l'Équation (1.2.3.19).

On peut discrétiser numériquement l'Équation (3.1.1.1) à l'aide du schéma d'Euler

explicite, de pas de temps δt , selon :

$$X_{n+1} = X_n + U\delta t + \sqrt{2D_0\delta t} W_n , \quad (3.1.1.15)$$

où W_n est un bruit blanc gaussien de moyenne nul et d'écart-type 1 (voir l'Équation (2.2.1.3)).

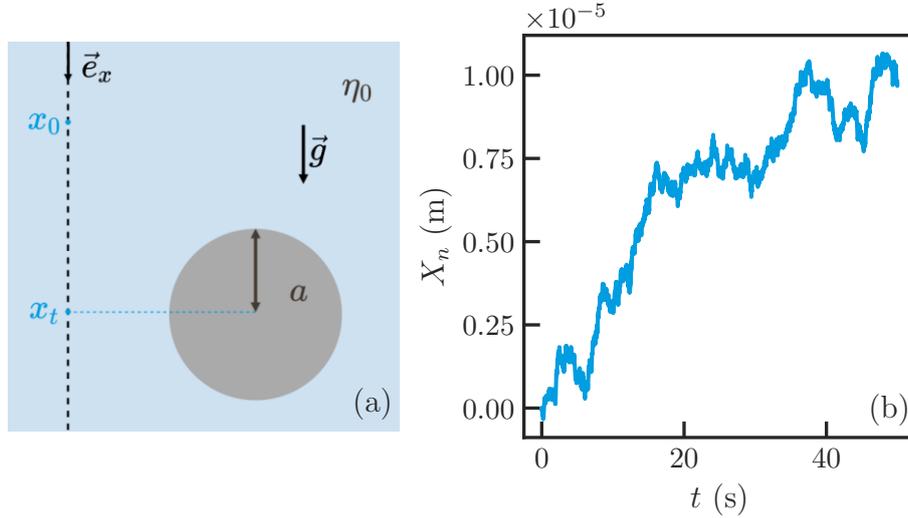


FIGURE 3.1.1 – (a) Schéma d'une particule brownienne en milieu infini, de rayon a , immergée dans un fluide de viscosité η_0 et qui subit le champ de pesanteur $\vec{g} = g\vec{e}_x$. La position de la particule est repérée par x_t et à l'instant initial la particule est en x_0 . (b) Trajectoire numérique de la particule décrite en (a), obtenue à l'aide du schéma numérique de l'Équation (3.1.1.15) avec $N_t = 100\,000$ points et un pas de temps $\delta t = 0.01$ s. La vitesse de sédimentation U est donnée par l'Équation (3.1.1.16).

Considérons le mouvement brownien vertical, sous l'effet du champ de pesanteur $\vec{g} = g\vec{e}_x$ comme l'illustre la Figure 3.1.1. La particule de rayon a et de masse volumique ρ , subit une force de sédimentation $\vec{F}_g = \frac{k_B T}{l_B}$, avec l_B défini à l'Équation (1.3.2.1). On simule une trajectoire numérique de $N_t = 100\,000$ points et de pas de temps $\delta t = 0.01$ s, à l'aide du schéma numérique de l'Équation (3.1.1.15). La vitesse de dérive U s'écrit ici :

$$U = \frac{k_B T / l_B}{\gamma_0} . \quad (3.1.1.16)$$

On analyse ensuite cette trajectoire afin de mesurer la densité de probabilité $P(\Delta X, \tau)$ en utilisant le script *Python* ci-dessous :

```

from Overdamped_Langevin import Langevin
brown = Langevin(dt=0.01, Nt=100_000, a=1.5e-6, gravity=True, signe="+
                ")
brown.trajectory()

k_tau_list = np.array([1, 10, 100, 500, 1_000, 5_000])
for n, k in enumerate(k_tau_list):
    sigma = np.sqrt(2*brown.DO*k*brown.dt)
    delta_Xtau = brown.Xn[k:] - brown.Xn[:-k]
    Ntau = len(delta_Xtau)
    hist, bins = np.histogram(delta_Xtau, bins=80, density=False)
    bins_center = (bins[1:] + bins[:-1]) / 2
    PDF_normalised = hist/np.trapz(hist, bins_center)
    errHist = hist/np.sqrt(Ntau)
    errPDF_normalised = errHist/np.trapz(errHist, bins_center)

x = np.linspace(-8*sigma, 8*sigma, 1000)
p_gauss = 1 / (np.sqrt(2 * np.pi) * sigma) * np.exp(-(x-U*k*brown.dt
                ) ** 2 / (2 * sigma ** 2))

ax1.errorbar(x=bins_center, y=PDF_normalised, marker=marqueurs[n],
             linestyle=" ", label=label,
             markersize=5)

ax1.semilogy(x, p_gauss, "k-")

```

Pour cela, on construit une liste de temps $\tau = k\delta t$, où k est sélectionné dans `k_tau_list` dans l'algorithme, permettant de calculer l'histogramme des déplacements $\Delta X = X(t + \tau) - X(t) = X_{n+k} - X_n$, avec $t = n\delta t$, à partir de la trajectoire tracée sur la Figure 3.1.1.(b). Pour ce faire, à chaque intervalle de temps $\tau = k\delta t$, on calcule l'histogramme avec `bins = 80` canaux en utilisant le module `np.histogram` de *numpy*. L'option `density=False` force à ne pas automatiquement normaliser les histogrammes numériques afin de le faire manuellement dans `PDF_normalised`. Puis, on calcule les gaussiennes attendues `p_gauss` de l'Équation (3.1.1.14). On compare les histogrammes issus de la simulation, à la théorie sur la Figure 3.1.2.

Physiquement, on retrouve bien, d'une part, le phénomène de diffusion puisque la densité de probabilité de déplacement s'élargit au cours du temps et, d'autre part, que la valeur moyenne du déplacement croît avec le temps. Aux temps longs, $\tau \rightarrow \infty$, on s'attend à ce que la gaussienne s'étale de telle sorte que $P(\Delta X, \tau)$ devienne uniforme. En l'absence de dérive, *i.e.* $U = 0$, il n'y a pas de transport moyen et en moyenne la particule ne se déplace pas.

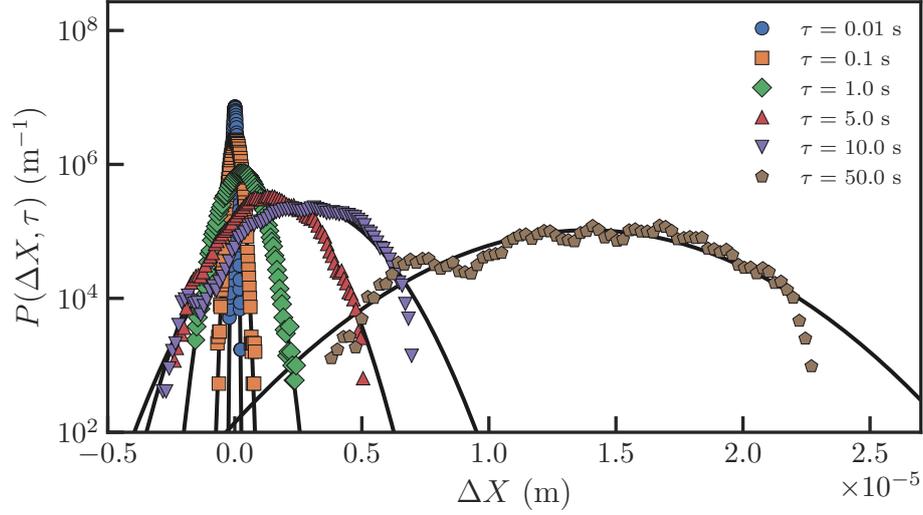


FIGURE 3.1.2 – Densités de probabilité P des déplacements ΔX pour différentes durées $\tau = k\delta t$ avec $k = \{1, 10, 100, 500, 1000, 5000\}$ et $\delta t = 0.01$ s. Elles sont calculées à partir d'une trajectoire numérique, de taille $N_t = 100\,000$ point et de pas de temps $\delta t = 0.01$ s, qui simule le mouvement brownien d'une particule de rayon a , immergée dans de l'eau de viscosité η_0 , soumise à la pesanteur $g\vec{e}_x$. Chaque densité de probabilité est comparée à la probabilité gaussienne normalisée de l'Équation (3.1.1.14), d'écart-type $\sqrt{2D_0\tau}$ et de vitesse de dérive U donnée à l'aide de l_B à l'Équation (3.1.1.16).

Numériquement, on peut voir que pour des temps τ longs, la mesure de la densité de probabilité est plus bruitée. En effet, la trajectoire numérique de taille N_t est finie et plus le temps τ augmente, plus le nombre de déplacements numériques $\Delta X = X_{n+k} - X_n$ disponible diminue. Cette limitation est très importante à prendre en compte lorsque l'on souhaite mesurer des effets aux temps longs, puisque la quantité de donnée est réduite. L'erreur statistique sur la mesure de P est donnée par :

$$\epsilon_{\text{stat}} [P(\Delta X, \tau)] = \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{P(\Delta X, \tau)}{\sqrt{N_t - k}}, \quad (3.1.1.17)$$

où $\mathcal{N} = \int_{\mathbb{R}} P(\Delta X, \tau) d(\Delta X)$ est la constante de normalisation. On constate que l'erreur augmente lorsque $N_t - k$ diminue (*i.e.* k augmente), ce qui correspond à des temps $\tau = k\delta t$ grands devant le pas de temps δt . Sur la Figure 3.1.2, les barres d'erreurs ne sont pas affichées puisqu'elles sont plus petites que la taille du point, mais il est possible de reprendre l'algorithme¹ pour les visualiser.

Il est possible que la mesure de la densité de probabilité P soit compliqué du fait du manque de données, notamment pour mesurer les statistiques aux temps long. Dans la

1. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Overdamped_Langevin_Python/Analyses_Overdamped_Langevin.ipynb.

section suivante, nous allons étudier les moments d'une distribution associée à une variable aléatoire afin d'en caractériser sa dispersion.

Définition 3.1 – Transformée de Fourier

La transformée de Fourier permet de décrire spectralement une fonction f , selon :

$$\mathcal{F}[f(x)](k) = \hat{f}(k) = \int_{\mathbb{R}} f(x) e^{-ikx} dx, \quad (\text{a})$$

où k est la variable spectrale associée à la variable x . La transformée de Fourier inverse permet de retrouver f à l'aide de \hat{f} selon :

$$\mathcal{F}^{-1}[\hat{f}(k)](x) = f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} \hat{f}(k) e^{+ikx} dk. \quad (\text{b})$$

Propriété 3.1.1. La transformée de Fourier de la dérivée $n^{\text{ième}}$ de f , notée $f^{(n)}(x)$, s'écrit :

$$\mathcal{F}[f^{(n)}(x)](k) = \int_{-\infty}^{+\infty} f^{(n)}(x) e^{-ikx} dx = (ik)^n \hat{f}(k).$$

On peut le montrer en utilisant n intégrations par parties successivement.

Propriété 3.1.2. La transformée de Fourier inverse du produit de deux fonctions, $\hat{f} \times \hat{g}$, donne :

$$\mathcal{F}^{-1}[\hat{f} \times \hat{g}] = \mathcal{F}^{-1}[\hat{f}] * \mathcal{F}^{-1}[\hat{g}],$$

où $*$ dénote un produit de convolution^{*}. Cette propriété ou son équivalent $\mathcal{F}[f * g] = \mathcal{F}[f] \times \mathcal{F}[g]$ peut être démontrée à l'aide du théorème de Fubini.

^{*}. Lorsque l'on convolue deux fonctions u et v on réalise l'opération suivante : $(u * v)(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} u(x-y)v(y)dy = \int_{-\infty}^{+\infty} u(y)v(x-y)dy$.

3.1.2 Caractérisation d'une distribution

Les moments d'une distribution

En probabilités, on introduit les moments d'ordre $m \in \mathbb{N}$, notés $\mu_{x(m)} = \langle x^m \rangle$ (voir Définition 3.2), qui permettent de caractériser la distribution d'une variable aléatoire donnée. Les moments d'ordre $m = 1$ et $m = 2$ sont des moments particuliers, que l'on appelle respectivement la valeur moyenne et le DQM.

Définition 3.2 – Moments

Le moment d'ordre $m \in \mathbb{N}$, est défini à l'aide de l'espérance mathématique (voir Définition 1.2) sur la densité de probabilité P , d'une variable aléatoire (v.a.) continue x selon :

$$\mu_{x(m)} = \langle x^m \rangle = \mathbb{E}[x^m] = \int_{\mathbb{R}} x^m P(x, \tau) dx , \quad (3.1.2.1)$$

À l'ordre $m = 0$, on retrouve $\int_{\mathbb{R}} P(x, \tau) dx = 1$. Les deux moments suivants sont communément appelés valeur moyenne pour $m = 1$ et déplacement quadratique moyen (DQM) pour $m = 2$.

On définit le moment centré d'ordre m , noté $\langle x^m \rangle_{\mu}$, de la v.a. x et de valeur moyenne $\langle x \rangle_0 = \mu$ selon :

$$\langle x^m \rangle_{\mu} = \mathbb{E}[(x - \mu)^m] = \int_{x \in \Omega} (x - \mu)^m P(x, \tau) dx . \quad (3.1.2.2)$$

où \mathbb{E} est l'espérance (voir Définition 1.2). On peut écrire les moments centrés à l'ordre m en fonction des moments ordinaires selon :

$$\langle x^m \rangle_{\mu} = \sum_{k=0}^m \binom{m}{k} \langle x^{m-k} \rangle_0 (-\langle x \rangle_0)^k , \quad (3.1.2.3)$$

où $\binom{m}{k} = \frac{m!}{k!(m-k)!}$ sont les coefficients binomiaux et ! désigne la factorielle selon $k! = 1 \times 2 \times 3 \times \dots \times (k-1) \times k$. Les moments centrés sont utiles pour étudier des v.a. en ramenant la valeur moyenne à 0. Par exemple, pour le moment centré d'ordre 1 on trouve $\langle x \rangle_{\mu} = \langle x \rangle_0 - \langle x \rangle_0 = 0$.

Dans le cas du mouvement brownien, il est commun de caractériser la distribution des déplacements à l'aide des moments. On peut les calculer théoriquement en multipliant l'Équation (3.1.1.2) par x^m et en l'intégrant sur \mathbb{R} selon :

$$\int x^m \frac{\partial P}{\partial t} dx = D_0 \int x^m \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} dx - U \int x^m \frac{\partial P}{\partial x} dx , \quad (3.1.2.4)$$

qui permet de trouver l'équation temporelle du moment d'ordre m selon :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle x^m \rangle &= D_0 \left\{ \int_{\mathbb{R}} \frac{\partial}{\partial x} \left[x^m \frac{\partial P}{\partial x} \right] dx - \int_{\mathbb{R}} m x^{m-1} \frac{\partial P}{\partial x} dx \right\} \\ &\quad - U \left\{ \int_{\mathbb{R}} \frac{\partial}{\partial x} [x^m P(x, \tau)] dx - \int_{\mathbb{R}} m x^{m-1} P(x, \tau) dx \right\} . \end{aligned} \quad (3.1.2.5)$$

Prenons le cas $m = 1$ qui correspond à la valeur moyenne de la densité de probabilité P . Sachant que $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} P(x, \tau) = 0$ puisque P est une densité de probabilité gaussienne, il est

possible de vérifier que l'équation d'évolution temporelle de la valeur moyenne s'écrit :

$$\frac{d}{dt}\langle x \rangle = U , \quad (3.1.2.6)$$

qui se résout sur l'intervalle τ et donne :

$$\langle \Delta x \rangle = U\tau . \quad (3.1.2.7)$$

En l'absence de vitesse de sédimentation U , on retrouve bien une moyenne nulle comme dans le cas d'un mouvement brownien libre (voir Section 1.2). On peut également étudier le moment d'ordre $m = 2$, ou DQM. L'équation d'évolution temporelle du DQM donne :

$$\frac{d}{dt}\langle x^2 \rangle = 2D_0 + 2U\langle x \rangle_0 = 2D_0 + 2U^2t , \quad (3.1.2.8)$$

d'où, sur l'intervalle τ :

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2D_0\tau + U^2\tau^2 . \quad (3.1.2.9)$$

En l'absence de sédimentation, *i.e.* $U = 0$, on retrouve le DQM donné à l'Équation (1.2.3.17) du Chapitre 1. Notons qu'à partir des Équations (3.1.2.7) et (3.1.2.9), on peut retrouver la variance $\sigma^2 = \langle \Delta x^2 \rangle_0 - \langle \Delta x \rangle_0^2 = 2D_0\tau$ de la densité de probabilité gaussienne écrite à l'Équation (3.1.1.2). Il se trouve que la variance correspond au moment centré d'ordre 2 (voir Définition 3.2). En effet, si on invoque l'Équation (3.1.2.3) pour l'ordre $m = 2$ on trouve :

$$\langle \Delta x^2 \rangle_\mu = \binom{2}{0}\langle \Delta x^2 \rangle_0 - \binom{2}{1}\langle \Delta x \rangle_0^2 + \binom{2}{2}\langle \Delta x \rangle_0^2 = \langle \Delta x^2 \rangle_0 - \langle \Delta x \rangle_0^2 = \sigma^2 , \quad (3.1.2.10)$$

qui correspond bien à la variance σ^2 .

Mesure des moments

La mesure de la trajectoire X_n est discrète sur le pas de temps δt tel que $t = n\delta t$. Les déplacements ΔX sont calculés sur une durée $\tau = k\delta t$ et les moments discrets se calculent selon :

$$\langle \Delta X^m \rangle = \int \Delta X^m P(\Delta X, \tau) d(\Delta x) , \quad (3.1.2.11)$$

où $P(\Delta X, \tau)$ est la probabilité de déplacement ΔX sur une durée τ . Numériquement, cela revient à faire une boucle `for` sur chaque durée τ choisie puis calculer la densité de probabilité $P(\Delta X, \tau)$ afin d'en déduire le moment d'ordre m à l'aide d'une intégrale numérique, via `np.trapz` du module *Numpy*. D'autre part, il est possible de simplifier

la mesure numérique du moment en déduisant ce dernier directement de la trajectoire seule sans avoir besoin de calculer la densité de probabilité des déplacements $P(\Delta X, \tau)$. Pour cela, on peut utiliser la moyenne arithmétique des déplacements $\Delta X = X_{n+k} - X_n$, calculée sur le temps $t = n\delta t$, pour chaque temps $\tau = k\delta t$. Ainsi, on a :

$$\langle \Delta X^2 \rangle = \langle |X_{n+k} - X_n|^m \rangle_n = \frac{1}{N_t} \sum_{n=1}^{N_t} |X_{n+k} - X_n|^m, \quad (3.1.2.12)$$

où N_t est le nombre de points total de la trajectoire. Numériquement, cela revient à calculer la moyenne arithmétique avec la fonction `np.mean` de *Numpy* sur chaque durée τ à l'aide d'une boucle `for` sur `k`.

Sous *Python*², on peut écrire l'algorithme général afin de calculer les moments d'ordre m avec les deux méthodes des Équations (3.1.2.11) et (3.1.2.12) pour les comparer, comme ci-dessous :

```
m = 1 #moment order choosen
Moments_FromPDF = {}
Moments_FromAverage = {}
Moments_FromPDF[str(m)] = np.zeros(len(list_i_tau))
Moments_FromAverage[str(m)] = np.zeros(len(list_i_tau))
bins = 200
for n, k in enumerate(list_k_tau):
    if k == 0:
        Moments_FromPDF[str(m)][n] = 0
        Moments_FromAverage[str(m)][n] = 0
        continue
    DeltaX = brown.Xn[k:] - brown.Xn[:-k]
    #Integrate methode
    hist, Xi = np.histogram(DeltaX, bins=bins, density=False)
    Xi_centered = (Xi[1:] + Xi[:-1]) / 2
    P_Xi = hist/np.trapz(hist, Xi_centered)
    Moments_FromPDF[str(m)][n] = np.trapz( Xi_centered**m * P_Xi ,
                                          Xi_centered)
    #Average methode
    Moments_FromAverage[str(m)][n] = np.mean(DeltaX**m)
```

On peut appliquer ces deux méthodes de mesure sur les moments d'ordre 1 et 2 en fonction du temps τ et les tracer sur les Figure 3.1.3.(a) et (b). On observe que les deux méthodes sont complètement équivalentes et permettent bien de retrouver les moments d'ordre $m = 1, 2$ calculés dans la section précédente.

2. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Overdamped_Langevin_Python/Analyses_Overdamped_Langevin.ipynb.

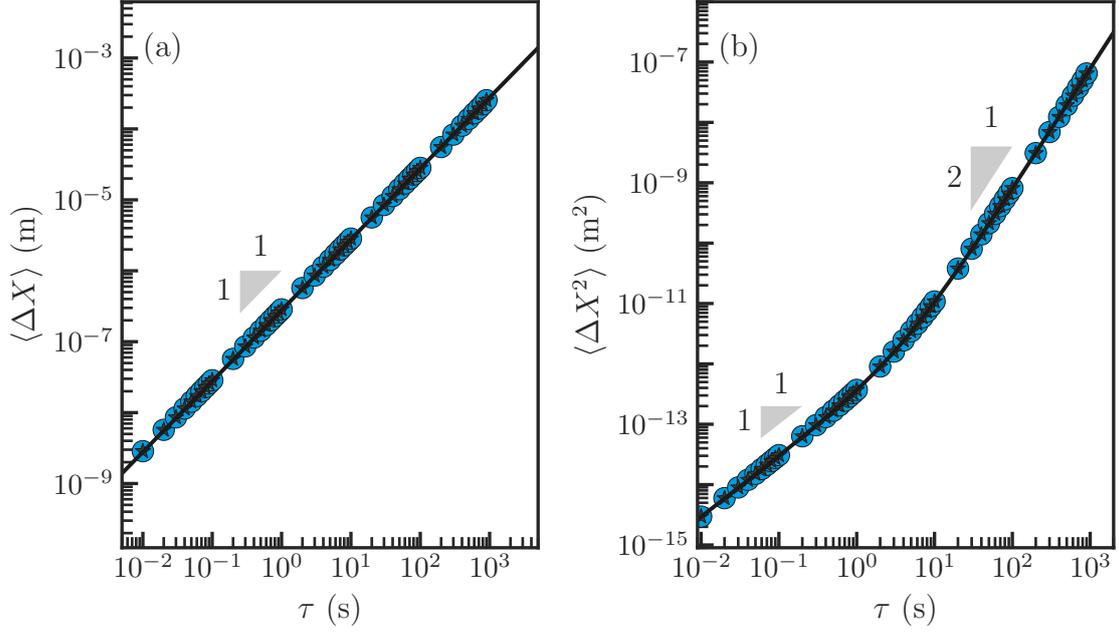


FIGURE 3.1.3 – Mesures des moments d'ordre (a) $m = 1$ et (b) $m = 2$ en fonction de la durée τ des déplacements ΔX . Les points bleus représentent le calcul des moments à l'aide de l'Équation (3.1.2.11) et les étoiles marron représentent ceux calculés à partir de l'Équation (3.1.2.12). Les mesures sont comparées aux calculs théoriques des Équations (3.1.2.7) et (3.1.2.9) pour (a) et (b) respectivement.

La Figure 3.1.3.(a) permet de mesurer le transport moyen de la particule au cours du temps. En l'absence de vitesse de dérive, *i.e.* $U = 0$, la position moyenne de la particule est nulle pour tout temps t . La Figure 3.1.3.(b) permet quant à elle de mesurer sa diffusion. On peut voir que la diffusion linéaire en temps τ domine pour les temps courts alors qu'aux temps longs, c'est le transport balistique $U^2 \tau^2$ qui domine. En l'absence de dérive, *i.e.* $U = 0$, il n'y a pas de transport et on observe seulement une diffusion pure linéaire en temps τ .

Pour conclure, les moments d'ordre 1 et 2 sont très utiles pour quantifier le transport moyen et la diffusion de la particule. Dans le cas du mouvement brownien en milieu infini, il est rare d'étudier les moments d'ordres $m > 2$ puisque l'ensemble de l'information souhaitée se trouve dans les moments d'ordre 1 et 2, en raison du caractère gaussien de la distribution. Nous verrons dans la suite que les moments d'ordres supérieurs peuvent être intéressants dans des cas d'intérêt pratique.

3.2 Effets du confinement

Plaçons-nous maintenant dans le cas où la particule brownienne est confinée (voir Figure 3.2.1) entre deux parois rigides distantes de $2H_p$, soumise à la gravité \vec{g} , que l'on a étudié et modélisé dans le Chapitre 2. Dans cette section, on va mesurer les effets du confinement sur la distribution d'équilibre et les premiers moments de la trajectoire et les comparer au cas où le milieu est infini.

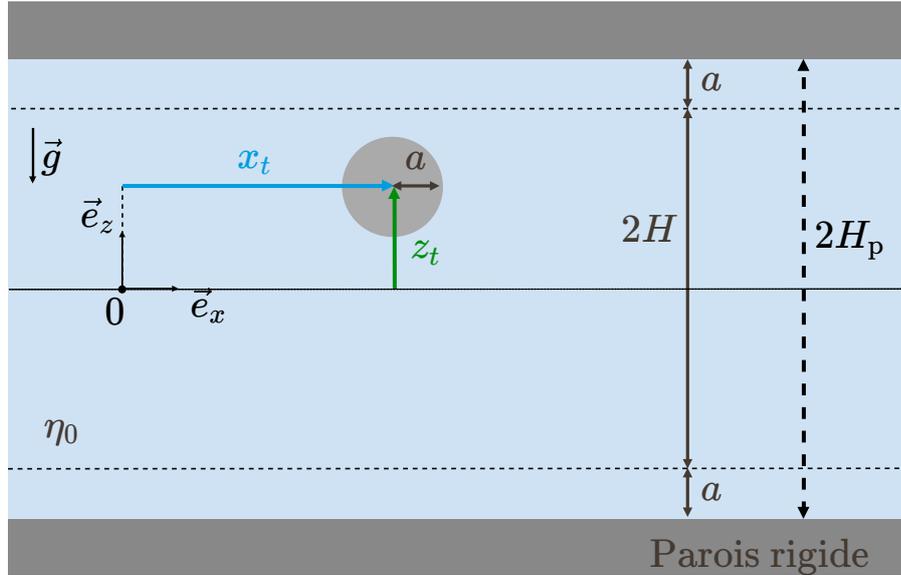


FIGURE 3.2.1 – Schéma d'une particule micrométrique de rayon $a = 1.5 \mu\text{m}$, immergée dans un fluide de viscosité $\eta_0 = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ et confinée entre deux parois rigides infinies horizontales, distantes de $2H_p = 2 \times 40 \mu\text{m}$. On pose la distance $H = H_p - a$. La gravité \vec{g} agit du haut vers le bas et la position 2D de la particule est notée par ses coordonnées (x_t, z_t) dans le plan $(0, \vec{e}_x, \vec{e}_z)$.

3.2.1 Densités de probabilités

La densité de probabilité des positions doit satisfaire l'équation de Fokker-Planck. Dans le cas d'une particule brownienne soumise à des forces d'équilibre $\mathcal{F}_{\text{eq}}(z_t)$ qui dépendent de l'altitude z_t de la particule, l'équation de Fokker-Planck, associé au mouvement perpendiculaire z_t par rapport à une position initiale $z_0 = 0$, s'écrit selon :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(z_t, t) = \frac{\partial}{\partial z_t} \left[\frac{\partial}{\partial z_t} D_z(z_t) - \frac{\mathcal{F}_{\text{eq}}(z_t)}{\gamma_z(z_t)} \right] P(z_t, t), \quad (3.2.1.1)$$

où $D_z(z_t)$ est le coefficient de diffusion perpendiculaire à la paroi, donné à l'Équation (2.2.2.4). Il est commun de réécrire cette équation sous forme de l'équation de Smo-

luchowski (voir Annexe A.1) selon :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(z_t, t) = \frac{\partial}{\partial z_t} \left\{ D_z(z_t) \left[\frac{\partial}{\partial z_t} \cdot + \beta V'(z_t) \cdot \right] \right\} P(z_t, t), \quad (3.2.1.2)$$

où la force $\mathcal{F}_{\text{eq}}(z_t) = -V'_{\text{eq}}(z_t)$ est la dérivée du potentiel $V_{\text{eq}}(z_t)$, donné à l'Équation (2.2.2.2), par rapport à l'argument z_t .

L'équation d'évolution de la densité de probabilité $P(x_t, t)$ des déplacements parallèles aux parois est de la même forme avec un potentiel nul $V_{\text{eq}} = 0$, et s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x_t, t) = D_x(z_t) \frac{\partial^2}{\partial x_t^2} P(x_t, t). \quad (3.2.1.3)$$

À l'équilibre

À l'équilibre thermodynamique, lorsque la densité de probabilité P n'évolue plus avec le temps, l'Équation (3.2.1.2) devient :

$$\frac{dP_{\text{eq}}}{dz} = -\beta V'_{\text{eq}}(z) P_{\text{eq}}(z), \quad (3.2.1.4)$$

dont la solution est :

$$P_{\text{eq}}(z) = \frac{1}{\mathcal{N}} e^{-\beta V_{\text{eq}}(z)}, \quad (3.2.1.5)$$

où $\mathcal{N} = \int_{-H}^{+H} P_{\text{eq}}(z) dz$ est le facteur de normalisation et $V_{\text{eq}}(z)$, le potentiel à l'équilibre (voir Équation (2.2.2.2)) d'une particule confinée entre deux parois rigides en $\{-H, +H\}$ et soumise à la pesanteur.

Numériquement, le potentiel V_{eq} est un paramètre d'entrée et la distribution d'équilibre $P_{\text{eq}}(Z_n)$ des altitudes mesurées Z_n , dépend uniquement du potentiel V . Il est donc essentiel que la distribution d'équilibre P_{eq} soit vérifiée, comme suggéré à la Section 2.2.2. Étant donné que P_{eq} prend des valeurs mesurées sur plusieurs décades, il est judicieux de mesurer la distribution d'équilibre avec un pas d'espace logarithmique. Pour cela, on définit la fonction `logarithmic_hist` qui calcule la densité de probabilité de `position` entre `begin` et `stop` avec `num` le nombre de points. L'argument `base` permet de définir sur quelle base le logarithme est calculé, par défaut, on se place en base 10. Le code ci-dessous détaille la fonction `logarithmic_hist` [88] :

```

def logarithmic_hist(self, position: np.ndarray, begin: float, stop:
                    float, num: int = 50, base: int = 10
                    ) -> (np.ndarray, np.ndarray, np.
                        ndarray):

    if begin == 0:
        beg = stop / num
        bins = np.logspace(
            np.log(beg) / np.log(base),
            np.log(stop) / np.log(base),
            num - 1,
            base=base,
        )
        widths = bins[1:] - bins[:-1]
        bins = np.cumsum(widths[::-1])
        bins = np.concatenate(([0], bins))
        widths = bins[1:] - bins[:-1]
    else:
        bins = np.logspace(
            np.log(begin) / np.log(base),
            np.log(stop) / np.log(base),
            num,
            base=base,
        )
        widths = bins[1:] - bins[:-1]

    hist, bins = np.histogram(position, bins=bins, density=True)
    bins_center = (bins[1:] + bins[:-1]) / 2
    return bins_center, widths, hist

```

Prenons une trajectoire numérique (X_n, Z_n) de $N_t = 10^6$ points et de pas de temps de $\delta t = 0.01$ s, que l'on peut visualiser sur la Figure 3.2.2.(a). On mesure la distribution d'équilibre P_{eq} de l'altitude Z_n à l'aide de `logarithmic_hist`. On peut comparer la densité de probabilité mesurée, avec la théorie attendue de l'Équation (3.2.1.5), sur la Figure 3.2.2.(b). La mesure numérique retrouve bien la théorie attendue.

Physiquement, la particule a plus de chance de se trouver à une altitude d'environ $0.3 \mu\text{m}$. La probabilité de présence chute lorsque l'on se rapproche de la paroi en $Z_n + H = 0$ à cause de la répulsion électrostatique. D'autre part, du fait de la pesanteur et du confinement, la probabilité de trouver la particule proche de la paroi supérieure est très faible. On remarque que pour des altitudes $Z_n + H < 0.3 \mu\text{m}$, on peut observer que la répulsion sphère-plan des charges de surface domine. Pour des altitudes $Z_n + H > 0.3 \mu\text{m}$, on observe un régime dominé par la pesanteur. En effet, P_{eq} décroît de manière

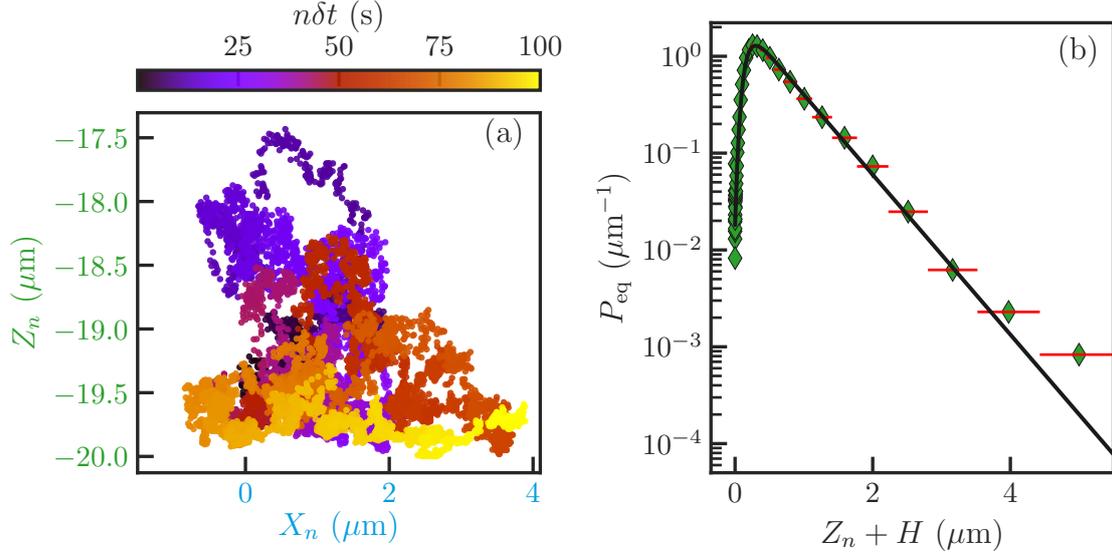


FIGURE 3.2.2 – (a) Trajectoire simulée numériquement en 2D d'une particule brownienne de rayon a confiné entre deux parois rigides distantes de $2H_p$ et plongée dans un fluide de viscosité η_0 . La trajectoire est repérée par les variables aléatoires (X_n, Z_n) qui dépendent du temps $t = n\delta t$. (b) Densité de probabilité à l'équilibre thermodynamique P_{eq} de l'altitude Z_n issue de la trajectoire tracée en (a). En losanges verts, on retrouve la densité de probabilité mesurée sur l'expérience numérique. Les barres d'erreur sont indiquées en rouge, et en trait noir on retrouve la théorie attendue et donnée à l'Équation (3.2.1.5).

logarithmique avec une longueur caractéristique $l_B = 526$ nm.

Numériquement, pour de grandes altitudes $Z_n + H > 4 \mu\text{m}$, on ne peut pas mesurer P_{eq} puisque la particule n'a pas eut le temps d'explorer toute la hauteur $2H$ disponible. Pour cela, il faudrait faire des mesures sur des temps infinis pour mesurer la probabilité très faible que la particule se rapproche de la paroi du haut en $Z_n = H$.

Mesure dynamique

À tout temps τ , les densités de probabilité $P(\Delta x, \tau)$ et $P(\Delta z, \tau)$, des déplacements $\Delta x = x_t(t + \tau) - x_t(t)$ et $\Delta z = z_t(t + \tau) - z_t(t)$, s'évaluent à partir des Équations (3.2.1.2) et (3.2.1.3). Dans un premier temps, analysons le cas des déplacements perpendiculaires avec l'Équation (3.2.1.2), qui ne dépend que du déplacement Δz . On définit la fonction de Green [89] $G(\Delta z, \tau)$ comme la solution de l'Équation (3.2.1.1) qui vérifie $P(\Delta z, \tau = 0) = \delta(\Delta z)$ (voir Définition 3.3). Si on se place au temps τ court, on peut considérer Δz constant, et donc résoudre l'équation de Green à l'aide de la transformée de Fourier (voir Définition 3.1). Cela permet de trouver $\hat{G}(\Delta z, q)$, avec q la variable spectral associé à t . À l'aide d'une transformée de Fourier inverse sur \hat{G} , on obtient une relation valable au

temps court selon :

$$G(\Delta z, \tau \rightarrow 0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_z(z_t)}} e^{-\frac{\Delta z^2}{4D_z(z_t)\tau}} . \quad (3.2.1.6)$$

Cette équation est de la même forme qu'une gaussienne, mais la présence des parois induit une dépendance en z des coefficients de diffusion, ce qui la rend non-gaussienne. Finalement, une approximation de la densité de probabilité des déplacements perpendiculaires aux temps court $P(\Delta z, \tau \rightarrow 0)$ correspond à la moyenne spatiale $\langle \cdot \rangle_0$ de la fonction de Green 3.2.1.6 sur la distribution d'équilibre selon [11-16] :

$$P(\Delta z, \tau \rightarrow 0) = \langle G(\Delta z, \tau \rightarrow 0) \rangle_0 = \int_{-H}^{+H} \frac{P_{\text{eq}}(z)}{\sqrt{4\pi D_z(z)}} e^{-\frac{\Delta z^2}{4D_z(z)\tau}} dz . \quad (3.2.1.7)$$

Analysons à présent le cas des longues durées $\tau \rightarrow \infty$ par rapport à l'équilibre, notées τ_∞ , où les déplacements sont modulés par la distribution d'équilibre P_{eq} . La densité de probabilité de déplacement $P(\Delta z, \tau_\infty)$ peut alors être approximée comme la convolution des distributions d'équilibre $P_{\text{eq}}(z + \Delta z)$ et $P_{\text{eq}}(z)$ pour tout déplacement Δz , selon [11-16] :

$$P(\Delta z, \tau_\infty) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} P(\Delta z, \tau) = \int_{-H}^{+H} P_{\text{eq}}(z + \Delta z) P_{\text{eq}}(z) dz . \quad (3.2.1.8)$$

Ces prédictions sont alors vérifiées avec $N_s = 2.10^6$ trajectoires numériques.

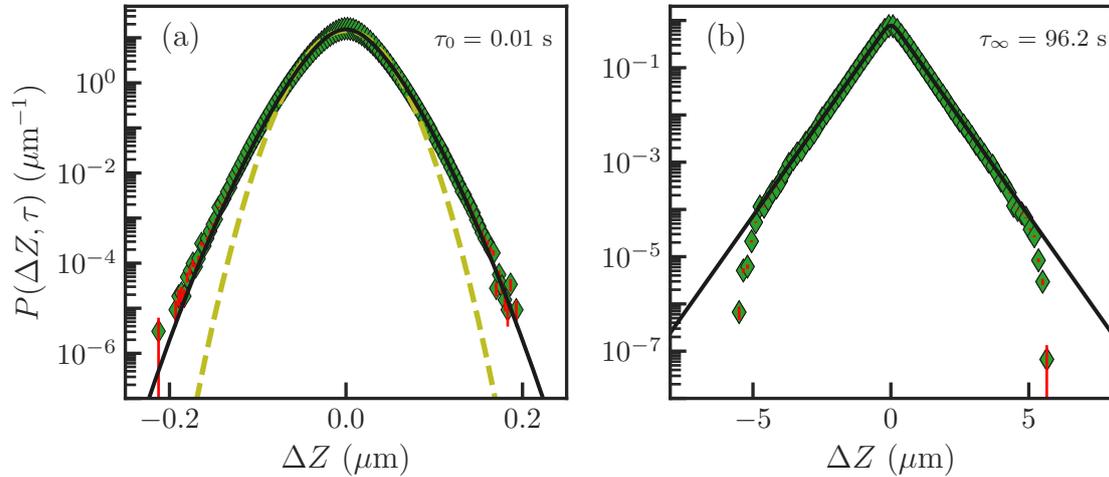


FIGURE 3.2.3 – Densité de probabilité $P(\Delta Z, \tau)$ des déplacements $\Delta Z = Z_{n+k} - Z_n$ calculés numériquement à partir de la trajectoire Z_n (avec $t = n\delta t$ et $\tau = k\delta t$), pour (a) un temps court $\tau_0 = 0.01$ s et (b) un temps long $\tau_\infty = 95.4$ s. Les densités de probabilité moyennées issues des $N_s = 100$ trajectoires numériques sont représentées en losanges verts avec leurs barres d'erreur statistique (voir Équation (3.1.1.17)) en rouge. Les théories des Équations (3.2.1.7) et (3.2.1.8) respectivement pour τ_0 et τ_∞ sont représentées en traits noirs. La ligne verte pointillée représente la théorie gaussienne $\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\Delta z^2}{2\sigma^2}\right)$, de moyenne nulle et d'écart-type de $\sigma = \sqrt{2\langle D_z(z) \rangle_0 \tau_0}$.

Pour cela, les données numériques sont enregistrées sous la forme d'histogrammes à l'aide du module `hist` de *Numpy* pour chaque trajectoire $R_i = (X_n, Z_n)$ (Voir Section 2.3.2). En moyennant la densité de probabilité des déplacements $\Delta R_i = (\Delta X, \Delta Z)$ sur les N_s trajectoires selon :

$$P(\Delta R_i, \tau) = \frac{1}{N_s} \sum_{k=1}^{N_s} P^{(k)}(\Delta R_i, \tau), \quad (3.2.1.9)$$

où $P^{(k)}(\Delta R_i, \tau)$ est la densité de probabilité des déplacements de la k -ième trajectoire. On obtient les densités de probabilité tracées sur la Figure 3.2.3.(a) pour un temps court $\tau_0 \ll \tau_{\text{eq}}$ et (b) pour un temps long $\tau_\infty \gg \tau_{\text{eq}}$, devant le temps caractéristique d'équilibre τ_{eq} du système. Ces densités de probabilité sont comparées aux théories des Équations (3.2.1.7) et (3.2.1.8) pour les temps courts et les temps longs respectivement. Pour illustrer la non-gaussianité, on représente aussi une densité de probabilité gaussienne de moyenne nulle et d'écart-type $\sqrt{2\langle D_z(z) \rangle_0 \tau_0}$ et où $\langle \cdot \rangle_0$ représente la moyenne spatiale sur la distribution d'équilibre $P_{\text{eq}}(Z_n)$.

D'une part, les données numériques sont en très bon accord avec les expressions théoriques attendues. D'autre part, ces résultats montrent clairement la non-gaussianité de la trajectoire perpendiculaire aux parois. En effet, à cause du bruit multiplicatif (voir Section 1.3.3), la trajectoire ne suit plus une loi de distribution gaussienne, malgré l'incrément de Wiener δB_t , qui reste un processus gaussien.

Concernant les déplacements $\Delta x = x(t + \tau) - x(t)$ parallèles aux parois, évalué par l'Équation (3.2.1.3), les densités de probabilité des déplacements $\Delta X = X_{n+k} - X_n$ numériques, avec $t = n\delta t$ et $\tau = k\delta t$, sont tracés sur la Figure 3.2.4, pour les temps τ_0 et τ_∞ . Ils ont été obtenus en moyennant les N_s densités de probabilité $P(\Delta X, \tau)$ selon l'Équation (3.2.1.9). Les barres d'erreur, calculées à l'aide de l'Équation (3.1.1.17), ne sont pas représentées puisqu'elles ne sont pas visibles³. L'approximation donnée pour les déplacements perpendiculaires au temps court, de l'Équation (3.2.1.7), peut être réécrite dans le cas parallèle selon :

$$P(\Delta x, \tau \rightarrow 0) \approx \int_{-H}^{+H} \frac{P_{\text{eq}}(z)}{\sqrt{4\pi D_x(z)}} e^{-\frac{\Delta x^2}{4D_x(z)\tau}} dz, \quad (3.2.1.10)$$

Un calcul exact a été réalisé pour tout temps τ par nos collaborateurs David Dean, Thomas Guérin et Arthur Alexandre [37, 90], calcul que vais à présent expliquer dans les grandes lignes. On résout l'Équation (3.2.1.3) dans l'espace de Fourier avec $g(k, \tau) =$

3. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Optimisations/Analyse_Double-Walls-Langevin_CYTHON.ipynb.

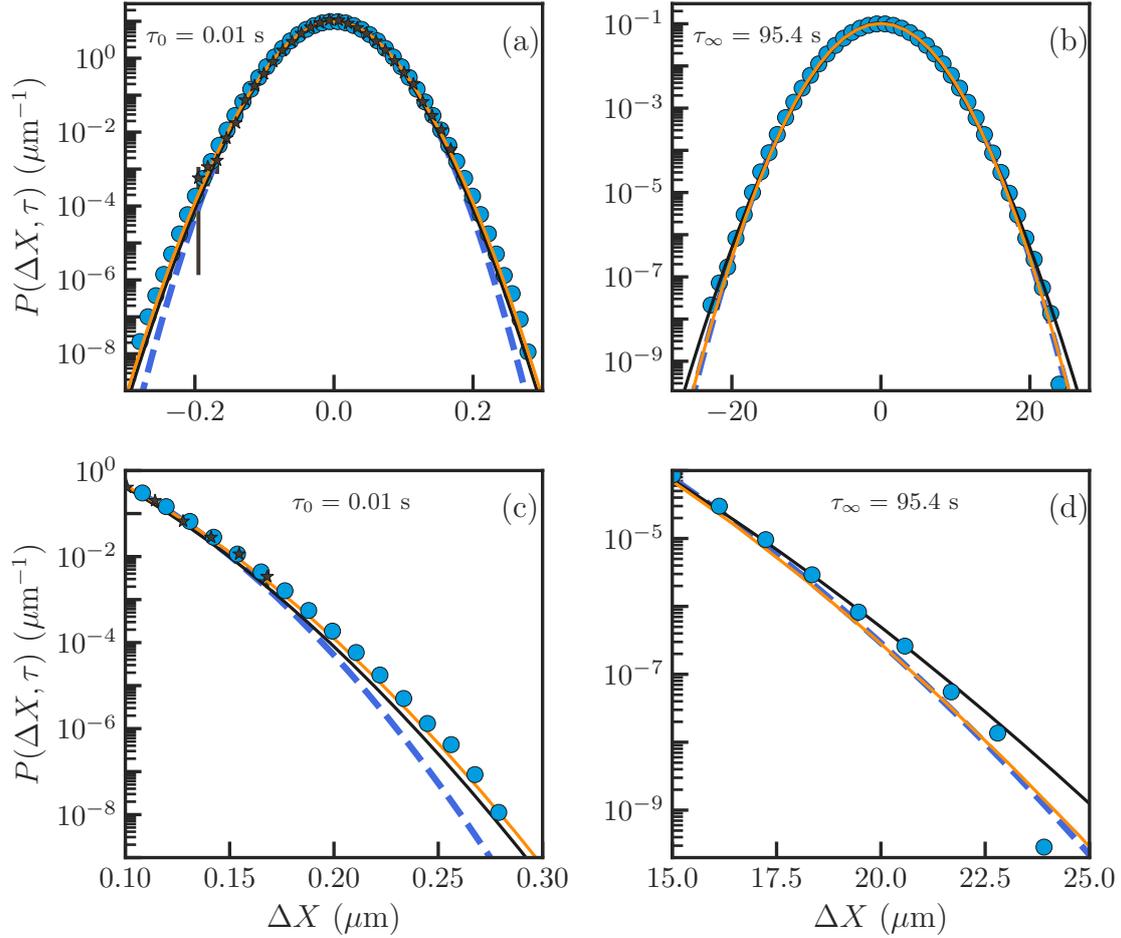


FIGURE 3.2.4 – Densité de probabilité $P(\Delta X, \tau)$ des déplacements $\Delta X = X_{n+k} - X_n$ calculés numériquement à partir de la trajectoire X_n (avec $t = n\delta t$ et $\tau = k\delta t$), pour (a) un temps court $\tau_0 = 0.01$ s et (b) un temps long $\tau_\infty = 95.4$ s. Les densités de probabilité moyennées issues des $N_s = 2.10^6$ trajectoires numériques sont représentées en point bleu, la théorie de l'Équation (3.2.1.10) est représentée en trait noir. La ligne bleue pointillée représente la théorie gaussienne $\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\Delta z^2}{2\sigma^2}\right)$, de moyenne nulle et d'écart-type $\sigma = \sqrt{2\langle D_z(z) \rangle_0 \tau_0}$ et $\sigma = \sqrt{2\langle D_z(z) \rangle_0 \tau_\infty}$ pour (a) et (b) respectivement. Enfin, la théorie exacte est représentée en trait orange. (c) et (d) sont respectivement les zooms sur les queues positives des densités de probabilité (a) et (b). Les barres d'erreur ne sont pas affichées puisqu'elles sont plus petites que les points.

$\mathcal{F}[P(\Delta x, \tau)]$ ⁴ la transformée de Fourier⁵ de la densité de probabilité des déplacements parallèles Δx . Cela leur permet d'obtenir la solution sous la forme d'une somme infinie sur les modes propres $\lambda(k)$ (voir Équation (S30) de l'Annexe B.2). Pour les temps longs, la solution est dominée par une valeur propre particulière $\lambda_0(k)$ (voir Équation (S31) de l'Annexe B.2). Il est en outre possible de trouver les solutions asymptotiques $P(\Delta X, \tau_0)$ et $P(\Delta X, \tau_\infty)$ en effectuant une transformée de Fourier inverse sur $g(k, t)$,

4. L'écriture $g(k, \tau) = \hat{P}(\Delta x, \tau)$ est choisit ici pour simplifier la notation (Voir Annexe B.2).

5. Voir Définition 3.1.

pour les deux temps τ_0 et τ_∞ étudiés. Sur la Figure 3.2.4 on trace les densités de probabilité des déplacements parallèle mesurées numériquement et expérimentalement pour les temps τ_0 et τ_∞ . On les compare avec la théorie approchée de l'Équation (3.2.1.10) et la prédiction exactes données par l'Équations (S31) de l'Annexe B.2, où g est donnée tel que $\hat{P}(\Delta x, \tau) = g(\mu = (-ik)^2, \tau)$. On remarque que les temps longs sont inaccessibles expérimentalement au-delà d'une seconde environ pour des raisons techniques : 1) aux temps longs la particule micrométrique sort du champ de la caméra et 2) il n'y a pas suffisamment de données pour mesurer de façon précise les déplacements pour des temps $\tau > 4s$.

Les données numériques sont en accord avec les mesures expérimentales visible pour de petit déplacements. Cependant, il est claire que les données numériques permettent de mesurer de plus grands déplacements et d'en déduire la non-gaussianité des queues des distributions des déplacements parallèles. Aux temps courts τ_0 devant le temps d'équilibre (Figure 3.2.4.(a) et (c)), l'approximation de l'Équation (3.2.1.10) semble correcte. Par contre, aux temps longs (Figure 3.2.4.(b) et (d)), l'approximation semble surévaluer les événements rares - *i.e.* les grands déplacements. Enfin, la théorie de l'Équation (S30) (Annexe B.2) est en bon accord avec les données numériques aux temps courts des Figure 3.2.4.(a) et (c). Pour les temps longs, on ne peut pas vraiment conclure avec la densité de probabilité seule.

Pour conclure, les simulations numériques montrent ici leur avantage et permettent de valider la théorie là où les données expérimentales sont inaccessibles. Par contre, la mesure de la densité de probabilité des déplacements n'est pas entièrement suffisante pour étudier les effets du bruit multiplicatif et de la non-gaussianité. Nous avons besoin de mesurer plus finement les effets présents sur les queues des distributions, représentatifs des événements les plus rares. Une première approche consiste à étudier le moment d'ordre 2 de la densité de probabilité des déplacements afin d'évaluer les changements éventuels induits par le confinement.

Définition 3.3 – Fonctions de Green

Les « fonctions » de Green* sont les solutions fondamentales d'une équation différentielle (ED) ou équation aux dérivées partielles (EDP), linéaire à coefficients constants. On les note G . Prenons un cas général d'une ED ou EDP linéaire où $p(x, t)$ est la distribution recherchée avec $x \in \mathbb{R}^n$ à n dimensions et $t \in \mathbb{R}$. On définit l'opérateur différentiel linéaire \mathcal{D} et on écrit l'ED ou l'EDP selon :

$$\mathcal{D} p(x, t) = f(x) , \quad (3.2.1.11)$$

où $f(x)$ est la source du champ $p(x, t)$. La distribution $p(x, t)$ doit vérifier la condition initiale $x(t = 0) = s$ selon $p(x = s, t) = \delta(x - s)$, avec δ la distribution de Dirac. Pour résoudre cette équation, on peut alors définir la fonction de Green $G(x, s, t)$ comme la réponse impulsionnelle de l'opérateur \mathcal{D} au point s selon :

$$\mathcal{D} G(x, s, t) = \delta(x - s) . \quad (3.2.1.12)$$

Si on intègre l'Équation (3.2.1.12) contre la source $f(s)$ on obtient :

$$\int \mathcal{D} G(x, s, t) f(s) ds = \int \delta(x - s) f(s) ds = f(x) \quad (3.2.1.13)$$

Par linéarité de l'opérateur \mathcal{D} , il peut être sorti de l'intégrale et on identifie à l'aide de l'Équation (3.2.1.11) :

$$p(x, t) = \int G(x, s, t) f(s) ds . \quad (3.2.1.14)$$

Ainsi, pour trouver la distribution $p(x, t)$, il suffit de résoudre l'équation de Green 3.2.1.12 pour trouver $G(x, s, t)$.

*. Du nom de George Green qui les a introduits en 1828.

3.2.2 Déplacement quadratique moyen (DQM)

Le DQM, également appelé moment d'ordre 2 (voir Définition 3.2) peut être mesuré dans le cas du mouvement brownien confiné. Comme étudié dans la Section 3.1.2, ce moment est bien connu pour un mouvement brownien libre en milieu infini et vaut $\sqrt{2D_0\tau}$ avec D_0 le coefficient de diffusion d'Einstein. En présence des parois, et donc avec un bruit multiplicatif, les coefficients de diffusion $D_i(z_t)$ de l'Équation (2.2.2.4), dépendent de l'altitude de la particule z_t . Pour calculer le moment d'ordre 2, reprenons l'équation de

Langevin suramortie et intégrons-la selon :

$$\Delta x = \int_0^\tau \sqrt{2D_x(z_t)} dB_{x,t} , \quad (3.2.2.1)$$

où $dB_{x,t}$ est l'incrément gaussien de moyenne nulle et d'écart-type \sqrt{dt} . À partir de cette équation, le moment d'ordre 2 du déplacement $\Delta x = x(t + \tau) - x(t)$ devient :

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \left\langle 2 \int_0^\tau D_x(z_t) dB_{x,t}^2 \right\rangle = 2 \left\langle \int_0^\tau D_x(z_t) dt \right\rangle , \quad (3.2.2.2)$$

Les processus z_t et $dB_{x,t}$ sont indépendants et l'on suppose à l'équilibre. Dans ce cas, intégrer $D_x(z_t)$ sur le temps revient à intégrer $D_x(z_t)$ sur la distribution d'équilibre P_{eq} dans tout l'espace $[-H, +H]$ accessible à la particule. Ainsi, on a :

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2 \int_{-H}^H D_x(z_t) P_{\text{eq}}(z_t) dz_t \int_0^\tau dt = 2 \langle D_x(z) \rangle \tau . \quad (3.2.2.3)$$

Pour le moment d'ordre 2 perpendiculaire $\langle \Delta z^2 \rangle$, l'intégration de l'équation de Langevin suramortie théorique sur la durée τ étant :

$$\Delta z = \int_0^\tau \sqrt{2D_x(z_t)} dB_{z,t} + \int_0^\tau \frac{\mathcal{F}_{\text{eq}}(z_t)}{\gamma_z(z_t)} dt , \quad (3.2.2.4)$$

en moyennant son carré on trouve :

$$\langle \Delta z^2 \rangle = 2 \left\langle \int_0^\tau D_z(z_t) dt \right\rangle + \left\langle \int_0^\tau \left(\frac{\mathcal{F}_{\text{eq}}(z_t)}{\gamma_z(z_t)} \right)^2 dt^2 \right\rangle . \quad (3.2.2.5)$$

Lorsque $\tau \rightarrow 0$, on ne considère que l'ordre 1 en temps dt et on suppose l'équilibre thermodynamique. On trouve alors la même relation que pour le moment d'ordre 2 parallèle, soit :

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle \Delta z^2 \rangle \approx 2 \langle D_z(z_t) \rangle_0 \tau , \quad (3.2.2.6)$$

avec $\langle \cdot \rangle_0$ la moyenne pondérée par la distribution d'équilibre $P_{\text{eq}}(z)$ donnée à l'Équation (3.2.1.5).

Enfin, aux temps longs τ_∞ , la trajectoire de la particule est limitée par l'espace disponible entre les parois présentes en $-H_p$ et $+H_p$ et par le potentiel $V(z)$. On appelle τ_H le temps nécessaire à la particule pour parcourir tout cet espace. Le DQM $\langle \Delta z^2 \rangle$ converge vers une valeur plateau donnée en moyennant le déplacement au carré Δz^2 sur la densité de probabilité des déplacements aux temps longs $P(\Delta z, \tau_\infty)$, de l'Équation (3.2.1.8),

selon :

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle \Delta z^2 \rangle = \int_{-2H}^{2H} (\Delta z)^2 P(\Delta z, \tau_\infty) d(\Delta z), \quad (3.2.2.7)$$

où $2H = 2H_p - 2a$ est l'écart accessible par le centre de la particule entre les deux parois.

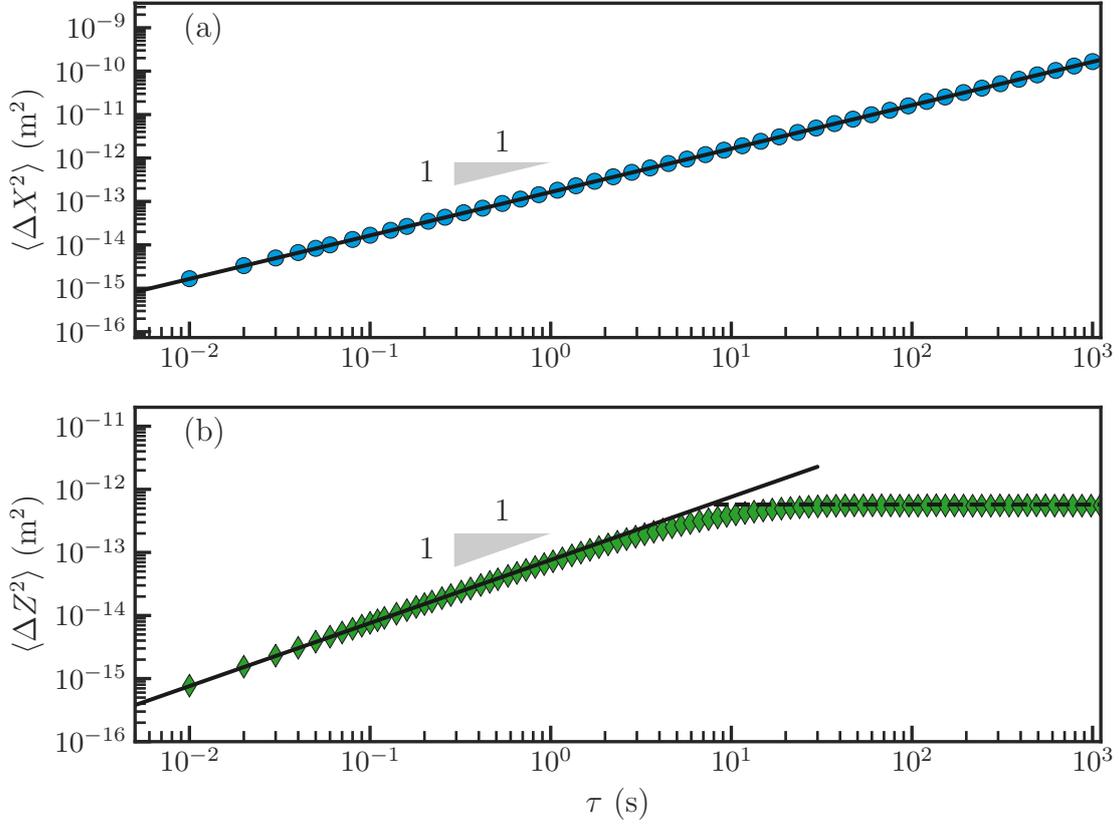


FIGURE 3.2.5 – Déplacement quadratique moyen . . . (DQM) pour les cas (a) parallèles $\Delta X = X_n(t + \tau) - X_n(t)$ en points bleus et (b) perpendiculaire $\Delta Z = Z_n(t + \tau) - Z_n(t)$ en losanges verts, en fonction du temps τ . Ces données numériques sont issues des N_s trajectoires (X_n, Z_n) de pas de temps $\delta t = 0.01$ s et de longueur $N_t = 10^6$ points. En traits noirs sont représentées les théories linéaires des Équations (3.2.2.3) et (3.2.2.6) et en trait noir pointillé la valeur plateau de l'Équation (3.2.2.7).

En utilisant le même code permettant de calculer les moments, décrits dans la Section 3.1.2, on mesure les moments d'ordre $m = 2$ des déplacements parallèles $\Delta X = X_{n+k} - X_n$ et perpendiculaires $\Delta Z = Z_{n+k} - Z_n$ à partir des trajectoires (X_n, Z_n) numériques avec $t = n\delta t$ et $\tau = k\delta t$. Sur la Figure 3.2.5.(a), les mesures numériques du moment d'ordre 2 parallèles $\langle \Delta X^2 \rangle$ sont représentées. Sur la Figure 3.2.5.(b), le moment d'ordre 2 issu des simulations perpendiculaires Z_n et les théories aux temps courts (voir l'Équation (3.2.2.6)) et temps longs (voir l'Équation (3.2.2.7)). Les données numériques sont en accord avec les théories énoncées plus hauts. Lorsque la particule est confinée, les déplacements quadratiques moyens (DQM) restent linéaires en temps comme dans le cas libre en milieu infini ($2D_0\tau$). Ceci signifie que le processus X_n est un processus stochas-

tique brownien malgré son caractère non gaussien présenté plus haut. De plus, le DQM est totalement indépendant du processus perpendiculaire Z_n et dépend uniquement de la distribution d'équilibre P_{eq} . Le DQM ne porte donc aucune trace de corrélation entre les deux processus X_n et Z_n . Enfin, aux temps longs $\tau > \tau_{\text{eq}} \approx 1$ s, le DQM perpendiculaire atteint une valeur plateau. La limite spatiale entre les deux parois et le potentiel contraignent la particule à ne pas voyager plus loin.

3.3 Mesure de la non-gaussianité du mouvement brownien confiné

On sait que le mouvement brownien confiné n'est plus gaussien. La mesure du moment d'ordre 2 ne donne pas d'information sur la non-gaussianité des déplacements. Dans cette section, nous allons étudier une quantité particulière qui permet de mesurer les événements rares à l'origine des déviations par rapport à la gaussienne : le quatrième cumulant.

3.3.1 Le quatrième cumulant

Définitions et application au mouvement brownien libre

Nous avons vu dans la Section 3.1.2 que les moments d'ordre m permettent d'étudier les puissances m des déplacements moyens. Ceci permet de caractériser la densité de probabilité gaussienne d'un déplacement brownien en milieu infini. Le moment d'ordre $m = 1$ quantifie le transport alors que le moment d'ordre $m = 2$ quantifie plutôt la diffusion. On peut calculer les moments d'ordres supérieurs $m > 2$ avec la relation de l'Équation (3.1.2.5). On obtient alors les quatre premiers moments selon :

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle &= U\tau , \\
 \langle x^2 \rangle &= 2D_0\tau + U^2\tau^2 , \\
 \langle x^3 \rangle &= 6D_0U\tau^2 + U^3\tau^3 , \\
 \langle x^4 \rangle &= 12D_0^2\tau^2 + 12D_0U^2\tau^3 + U^4\tau^4 ,
 \end{aligned}
 \tag{3.3.1.1}$$

et en l'absence de sédimentation, *i.e.* $U = 0$, les Équations 3.3.1.1 deviennent :

$$\begin{aligned}
\langle x \rangle &= 0 , \\
\langle x^2 \rangle &= 2D_0\tau , \\
\langle x^3 \rangle &= 0 , \\
\langle x^4 \rangle &= 12D_0^2\tau^2 .
\end{aligned}
\tag{3.3.1.2}$$

Il se trouve que les moments d'ordres impairs sont toujours nuls lorsque le mouvement est purement brownien, sans dérive. Finalement, $\langle x \rangle$ caractérise le transport, $\langle x^2 \rangle$ la diffusion, $\langle x^3 \rangle$ l'asymétrie...

Introduisons une nouvelle quantité, très proche des moments, que l'on appelle cumulant d'ordre m et que l'on définit mathématiquement à la Définition 3.4. Dans le cas d'un mouvement brownien purement diffusif et gaussien, le cumulant d'ordre 4 s'écrit d'après l'Équation (3.3.1.8) comme un écart entre le moment d'ordre 4 et le carré du moment d'ordre 2 selon :

$$c_{x(4)} = \langle x^4 \rangle_c = \langle x^4 \rangle - 3\langle x^2 \rangle^2 = 0 , \tag{3.3.1.3}$$

puisque la moyenne $\langle x \rangle$ et le moment d'ordre 3 $\langle x^3 \rangle$ sont nuls. On peut généraliser que la distribution gaussienne est la seule distribution pour laquelle tous les cumulants d'ordre $m > 2$ sont nuls. Sous cet angle, le cumulant d'ordre 4 est un bon moyen de mesurer directement les effets non gaussiens. Le cumulant permet de mesurer l'écart entre la distribution et une gaussienne de variance $\langle x^2 \rangle$.

Définition 3.4 – Cumulants

Les cumulants sont des coefficients ayant des rôles similaires aux moments (voir Définition 3.2). On peut les définir à l'aide d'une fonction génératrice permettant d'engendrer l'ensemble des cumulants $c_{x(m)} = \langle x^m \rangle_c$, d'ordre m , associés à la distribution de probabilité P de la variable aléatoire (v.a.) x . L'indice c permet ici d'en faire la distinction avec le moment d'ordre m qui s'écrit $\langle x^m \rangle$. La fonction génératrice des cumulants s'écrit :

$$\mathcal{C}_x(q) \equiv \ln \{ \mathbb{E} [e^{qx}] \} , \quad (3.3.1.4)$$

pour tout réel q où $\mathbb{E} [e^{qx}]$ existe et \mathbb{E} est l'espérance mathématique de la Définition 1.2. À l'aide d'un développement en série entière de l'exponentielle dans l'intégrale, on peut réécrire cette équation selon :

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_x(q) &= \sum_{k=1}^{\infty} \langle x^k \rangle_c \frac{q^k}{k!} , \\ &= q\mu + \frac{q^2}{2} \sigma^2 + \frac{q^3}{6} \langle x^3 \rangle_c + \dots , \end{aligned} \quad (3.3.1.5)$$

où l'on note les deux termes particuliers, $\langle x \rangle_c = \langle x \rangle = \mu$ la valeur moyenne de x et $\langle x^2 \rangle_c = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \sigma^2$ la variance de x . Cette fonction génère tous les cumulants. Les cumulants $\langle x^m \rangle_c$ peuvent être écrits en fonction des moments $\mu_{x(m)} = \langle x^m \rangle$ d'ordre m (voir Définition 3.2). En effet, la fonction génératrice des moments s'écrit :

$$\mathcal{M}_x(q) = \mathbb{E} [e^{qx}] = \sum_{k=0}^{\infty} \langle x^k \rangle \frac{q^k}{k!} = \exp \left(\sum_{k=0}^{\infty} \langle x^k \rangle_c \frac{q^k}{k!} \right) = \exp (\mathcal{C}_x(q)) . \quad (3.3.1.6)$$

On peut relier les cumulants $\langle x^m \rangle_c$ aux moments $\langle x^m \rangle$ par la relation de récurrence :

$$\langle x^m \rangle_c = \langle x^m \rangle - \sum_{k=1}^{m-1} \binom{m-1}{k-1} \langle x^k \rangle_c \langle x^{m-k} \rangle . \quad (3.3.1.7)$$

Ainsi, les quatre premiers cumulants sont :

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_c &= \langle x \rangle = \mu , \\ \langle x^2 \rangle_c &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \sigma^2 , \\ \langle x^3 \rangle_c &= \langle x^3 \rangle - 3\langle x \rangle \langle x^2 \rangle + 2\langle x \rangle^3 , \\ \langle x^4 \rangle_c &= \langle x^4 \rangle - 4\langle x^3 \rangle \langle x \rangle - 3\langle x^2 \rangle^2 + 12\langle x^2 \rangle \langle x \rangle^2 - 6\langle x \rangle^4 . \end{aligned} \quad (3.3.1.8)$$

Application au mouvement brownien confiné

Reprenons le cas du mouvement brownien confiné et regardons les déplacements parallèles aux parois Δx . Théoriquement, le cumulants 4 se calcule à partir des moments d'après l'Équation (3.3.1.8) selon :

$$\langle \Delta x^4 \rangle_c = \langle \Delta x^4 \rangle - 3\langle \Delta x^2 \rangle^2 . \quad (3.3.1.9)$$

Nos collaborateurs David Dean, Thomas Guérin et Arthur Alexandre ont développé la théorie pour le système étudié du mouvement brownien confiné par deux parois rigides [37, 90] (voir Annexes B.1 et B.2). Reprenons l'Équation (3.2.2.1) $\Delta x_t = \int_0^\tau \sqrt{2D_x(z_t)} dt$ où exceptionnellement, j'indice le temps t sur le déplacement Δx afin de pouvoir différencier les temps d'intégrations dans la suite. En évaluant le moment d'ordre 4 à l'aide du Théorème 1.2 on obtient :

$$\begin{aligned} \langle \Delta x^4 \rangle &= \langle \Delta x_s \Delta x_t \Delta x_u \Delta x_v \rangle , \\ &= \langle \Delta x_s \Delta x_t \rangle \langle \Delta x_u \Delta x_v \rangle + \langle \Delta x_s \Delta x_u \rangle \langle \Delta x_t \Delta x_v \rangle + \langle \Delta x_s \Delta x_v \rangle \langle \Delta x_t \Delta x_u \rangle , \\ &= 3\langle \Delta x_t \Delta x_{t'} \rangle^2 . \end{aligned} \quad (3.3.1.10)$$

En outre, comme le processus $\langle dB_{x,t}^2 \rangle = dt$ associé à la trajectoire x_t , et z_t sont indépendants, le moment d'ordre 4 s'écrit :

$$\langle \Delta x^4 \rangle = 12 \int_0^\tau dt \int_0^\tau dt' \langle D_x(z_t) D_x(z_{t'}) \rangle . \quad (3.3.1.11)$$

Finalement, en regroupant les Équations (3.2.2.2) et (3.3.1.11) le cumulants d'ordre 4 de l'Équation (3.3.1.9) se réécrit selon :

$$\langle \Delta x^4 \rangle_c = 12 \int_0^\tau dt \int_0^\tau dt' \left[\langle D_x(z_t) D_x(z_{t'}) \rangle - \langle D_x(z) \rangle_0^2 \right] , \quad (3.3.1.12)$$

où $\langle \cdot \rangle_0$ indique la moyenne spatiale en z de l'argument sur la distribution d'équilibre $P_{\text{eq}}(z)$. À partir de l'Équation (3.3.1.12), on peut montrer qu'aux temps courts $\tau \rightarrow 0$, on obtient une limite asymptotique décrite selon [37, 90] :

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle \Delta x^4 \rangle_c \simeq 12 \left[\langle D_x(z) \rangle_0^2 - \langle D_x(z) \rangle_0^2 \right] \tau^2 . \quad (3.3.1.13)$$

Le cumulants d'ordre 4 est quadratique en temps lorsque $\tau \rightarrow 0$. De plus, le coefficient directeur ne dépend que de la variance de $D_x(z)$ par rapport à la distribution d'équilibre $P_{\text{eq}}(z)$ de l'Équation (3.2.1.5), comme dans [24]. Aux temps longs $\tau \rightarrow \infty$, on montre

l'existence d'un régime linéaire en temps [37, 90] :

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle \Delta x^4 \rangle_c \simeq 24 (D_4 \tau - C_4) , \quad (3.3.1.14)$$

avec D_4 et C_4 des coefficients donnés par [37, 90] :

$$D_4 = \left\langle \frac{[J(z) \exp(\beta V(z))]^2}{D_z(z)} \right\rangle_0 \quad \text{avec} \quad J(z) = \int_{-H}^z \exp(-\beta V(z')) [D_x(z') - \langle D_x \rangle_0] ,$$

$$C_4 = \langle R^2(z) \rangle_0 - \langle R(z) \rangle_0^2 \quad \text{avec} \quad R(z) = \int_{-H}^z \frac{J(z') \exp(\beta V(z'))}{D_z(z')} . \quad (3.3.1.15)$$

Vérifions ces limites asymptotiques en mesurant le cumulants d'ordre 4 $\langle \Delta X^4 \rangle_c$ à l'aide des N_s densités de probabilité des déplacements $P(\Delta X, \tau)$ mesurées numériquement (voir Figure 3.2.4) selon :

$$\langle \Delta X^4 \rangle_c = \int_{-2H}^{2H} \Delta X^4 P(\Delta X, \tau) d(\Delta X) - 3 \left[\int_{-2H}^{2H} \Delta X^2 P(\Delta X, \tau) d(\Delta X) \right]^2 , \quad (3.3.1.16)$$

ce qui peut être calculé sous *Python* à l'aide de l'algorithme suivant :

```
# 10 points par decades sur le temps \tau
list_k_tau = np.array([], dtype=int)
for k in range(len(str(brown.Nt)) - 1):
    list_k_tau = np.concatenate((list_k_tau, np.arange(10 ** k, 10 ** (k
        + 1), 10**k, dtype=int),))

# Calcul du cumulants 4
Cumulants = {}
Cumulants["<x4>"] = np.zeros(len(list_k_tau))
for n, k in enumerate(list_k_tau):
    if k == 0:
        Cumulants["<x4>"][n] = 0
        continue
    Xk_datas = brown.Xn[k:] - brown.Xn[:-k]
    hist, Xi = np.histogram(Xk_datas, bins=bins, density=False)
    Xi_centered = (Xi[1:] + Xi[:-1]) / 2
    P_Xi = hist/np.trapz(hist, Xi_centered)
    Cumulants["<x4>"][n] = np.trapz(Xi_centered**4 * P_Xi, Xi_centered)
        - 3 (np.trapz(Xi_centered**2 * P_Xi,
            Xi_centered))
```

Sur la Figure 3.3.1.(a) est tracé le cumulants d'ordre 4 des déplacements parallèles aux parois mesuré à partir des densités de probabilité $P(\Delta X, \tau)$ de la Figure 3.2.4. On compare

le quatrième cumulant numérique et expérimentale avec la théorie complète de l'Équation (3.3.1.12) et ses développements asymptotiques des Équations (3.3.1.13) et (3.3.1.14). Les mesures expérimentales, effectuées par Maxime Lavaud et Nicolas Fares, permettent de valider la théorie aux temps courts jusqu'à $\tau = 1$ s. Par contre, elles ne permettent pas de vérifier toute la théorie du fait du manque de données expérimentales aux temps longs. Les données numériques, quant à elles, sont en accord avec la théorie complète et ses développements asymptotiques, et permettent ainsi de valider les prédictions théoriques et de prolonger l'expérience physique. Il se trouve que le quatrième cumulant parallèle n'est pas évident à mesurer aux temps longs. En effet, le cumulant d'ordre 4 mesure des événements très rares présents sur les queues des distributions de la Figure 3.2.4. Nous verrons plus loin et en détail comment mesurer efficacement le cumulant d'ordre 4 parallèle.

En ce qui concerne le quatrième cumulant transversal $\langle \Delta z^4 \rangle_c$, il n'est pas nécessaire pour appréhender le mouvement brownien confiné, mais il est intéressant à étudier par curiosité et complétude. En effet, aux temps longs, on s'attend à ce que les déplacements perpendiculaires Δz saturent de la même manière que pour le DQM de l'Équation (3.2.2.7) du fait du confinement et du potentiel. Dans ce cas, la limite aux temps longs $\tau \rightarrow \infty$ s'écrit :

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle \Delta z^4 \rangle_c = \int_{-2H}^{2H} (\Delta z)^4 P(\Delta z, \tau_\infty) d(\Delta z) , \quad (3.3.1.17)$$

avec $P(\Delta z, \tau_\infty)$ la densité de probabilité des déplacements aux temps longs donnée à l'Équation (3.2.1.8). Le cumulant d'ordre 4 aux temps courts $\tau \rightarrow 0$ est de la même forme que pour le cas parallèle. En effet, pour le déplacement $\Delta z_t = \int_0^\tau [\sqrt{2D_z(z_t)}dt + U_{\text{eq}}(z_t)dt]$ avec $U_{\text{eq}}(z_t) = \frac{F_{\text{eq}}(z_t)}{\gamma_z(z_t)}$, et en appliquant la relation de l'Équation (3.3.1.10), le moment d'ordre 4 s'écrit :

$$\langle \Delta z^4 \rangle = 3 \langle \Delta z_t \Delta z_{t'} \rangle^2 . \quad (3.3.1.18)$$

Au temps court $\tau \rightarrow 0$, on néglige les termes d'ordres supérieurs à dt et donc :

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow 0} \langle \Delta z^4 \rangle &\approx 3 \left\langle \int_0^\tau \sqrt{2D_z(z_t)} dt \int_0^\tau \sqrt{2D_z(z_{t'})} dt' \right\rangle^2 , \\ &= 12 \left\langle \int_0^\tau dt \int_0^\tau dt' [D_z(z_t) D_z(z_{t'})] \right\rangle . \end{aligned} \quad (3.3.1.19)$$

En utilisant le moment d'ordre 2 de l'Équation (3.2.2.6) et le moment d'ordre 4 de l'Équation (3.3.1.19), le quatrième cumulant $\langle \Delta z^4 \rangle_c = \langle \Delta z^4 \rangle - 3 \langle \Delta z^2 \rangle^2$ au temps court devient :

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle \Delta z^4 \rangle_c = 12 \int_0^\tau dt \int_0^\tau dt' [\langle D_z(z_t) D_z(z_{t'}) \rangle - \langle D_z(z) \rangle_0^2] . \quad (3.3.1.20)$$

Finalement, aux temps courts, comme les trajectoires sont simulées à partir de l'équilibre thermodynamique, on peut lever la dépendance en temps dans $D_z(z)$ et calculer la

moyenne à partir de la distribution d'équilibre $P_{\text{eq}}(z)$. Le cumulante d'ordre 4 aux temps courts devient alors :

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle \Delta z^4 \rangle_c \simeq 12 \left[\langle D_z^2 \rangle_0 - \langle D_z \rangle_0^2 \right] \tau^2 . \quad (3.3.1.21)$$

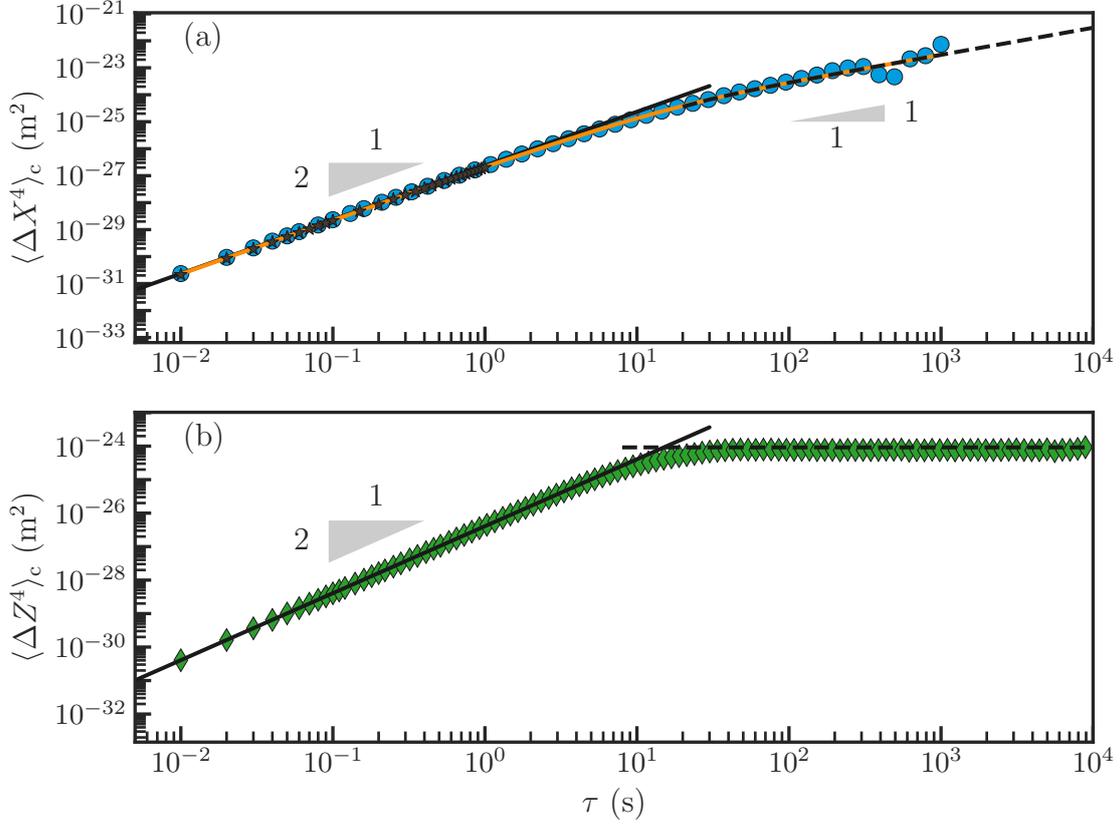


FIGURE 3.3.1 – Cumulant d'ordre 4 calculé sur les déplacements (a) parallèles $\Delta X = X_n(t + \tau) - X_n(t)$ en points bleus à l'aide de $N_s = 2 \cdot 10^6$ trajectoires et (b) perpendiculaire $\Delta Z = Z_n(t + \tau) - Z_n(t)$ en losanges verts à l'aide de $N_s = 100$ trajectoires, en fonction du temps τ . Ces données numériques sont issues des N_s trajectoires (X_n, Z_n) de pas de temps $\delta t = 0.01$ s et de longueur $N_t = 10^6$ points. En traits noirs sont représentés les limites asymptotiques théoriques aux temps courts du quatrième cumulante $\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle \Delta x^4 \rangle_c$ et $\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle \Delta z^4 \rangle_c$ données par les Équations (3.3.1.13) et (3.3.1.21), en tirets noirs la limite asymptotique théorique aux temps longs $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle \Delta x^4 \rangle_c$, de l'Équation (3.3.1.14) et en pointillés noirs la valeur plateau pour le cumulante d'ordre 4 transversal $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle \Delta z^4 \rangle_c$ de l'Équation (3.3.1.17). La ligne orange correspond à la théorie complète issue de l'Équation (3.3.1.12) résolue numériquement.

Les résultats théoriques des Équations (3.3.1.17) et (3.3.1.21) sont tracés sur la Figure 3.3.1.(b) et comparés avec le quatrième cumulante $\langle \Delta Z^4 \rangle_c$, mesuré à partir des densités de probabilité des déplacements $P(\Delta Z, \tau)$ de la Figure 3.2.3. Les asymptotes théoriques sont en accord avec les mesures numériques. Aux temps courts, le quatrième cumulante est quadratique en temps et la pente dépend de la variance du coefficient de diffusion

perpendiculaire $D_z(z)$ sur la distribution d'équilibre. Aux temps longs, il n'est pas difficile de mesurer le quatrième cumulante perpendiculaire puisque la densité de probabilité des déplacements $P(\Delta z, \tau)$ converge vers une densité de probabilité limite $\lim_{\tau \rightarrow \infty} P(\Delta z, \tau)$ connue. En effet, les déplacements Δz saturent, et donc la densité de probabilité reste constante en fonction du temps. C'est pourquoi nous n'avons utilisé que $N_s = 100$ trajectoires pour calculer les cumulants d'ordre 4 perpendiculaires.

La kurtosis

Introduisons la kurtosis κ , que l'on appelle également coefficient d'aplatissement, et qui correspond au moment d'ordre 4 (voir Définition 3.2) divisé par le carré du moment d'ordre 2 selon :

$$\kappa(\tau) = \frac{\langle \Delta x^4 \rangle}{\langle \Delta x^2 \rangle^2}. \quad (3.3.1.22)$$

Dans le cas d'une distribution gaussienne, en utilisant l'Équation (3.3.1.2), la kurtosis est constante et elle vaut $\kappa(\tau) = \frac{12D_0^2\tau^2}{(2D_0\tau)^2} = 3$ pour tout temps τ . Il est courant de retrancher la valeur 3 à la kurtosis ci-dessus afin de définir la kurtosis renormalisée $\mathcal{K}(\tau) = \kappa(\tau) - 3$, également appelée excès d'aplatissement. Il se trouve que lorsque l'on divise le cumulante d'ordre 4 de l'Équation (3.3.1.9) par le carré du moment d'ordre 2, on retrouve la kurtosis normalisée \mathcal{K} selon :

$$\mathcal{K}(\tau) = \frac{\langle \Delta x^4 \rangle_c}{\langle \Delta x^2 \rangle^2} = \frac{\langle \Delta x^4 \rangle - 3\langle \Delta x^2 \rangle^2}{\langle \Delta x^2 \rangle^2} = \kappa(\tau) - 3. \quad (3.3.1.23)$$

On préfère alors travailler avec la kurtosis normalisée ci-dessus, car cette dernière est nulle lorsque la distribution est gaussienne. La kurtosis normalisée \mathcal{K} permet de considérer la loi gaussienne comme un étalon de référence. Dans le cas du mouvement brownien confiné, \mathcal{K} permet directement de mettre en évidence la manière dont les événements rares dévient de la gaussienne de référence de variance $2\langle D_x \rangle_0 \tau$ et donc de mesurer la non-gaussianité peu visible sur la Figure 3.2.4. Dans la suite, afin de simplifier le discours, lorsque nous emploierons le terme « kurtosis » nous ne ferons plus que référence à la kurtosis normalisée \mathcal{K} et on conservera la notation \mathcal{K} .

Aux temps courts, en utilisant les Équations (3.2.2.3) et (3.3.1.13) la kurtosis \mathcal{K} devient constante selon :

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \mathcal{K} = 3 \left[\frac{\langle D_x^2 \rangle_0}{\langle D_x \rangle_0^2} - 1 \right] \approx 0.084, \quad (3.3.1.24)$$

et aux temps long, avec les Équations (3.2.2.3) et (3.3.1.14), la kurtosis décroît en $\frac{1}{\tau}$ selon :

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \mathcal{K}(\tau) \simeq 6 \frac{D_4}{\langle D_x \rangle_0^2} \tau^{-1} . \quad (3.3.1.25)$$

On vérifie ces prédictions théoriques sur la Figure 3.3.2 avec les données numériques et expérimentales. Aux temps courts, on retrouve bien un plateau à $\mathcal{K} = 0.084$, puis la kurtosis mesuré sur les données numériques diminue en $\frac{1}{\tau}$ aux temps longs comme prétendu par la prédiction théorique. Tout particulièrement, les simulations numériques permettent de valider la prédiction théorique et ses développements asymptotiques au-delà des mesures expérimentales, et de mettre en évidence l'existence d'un régime particulier au temps long.

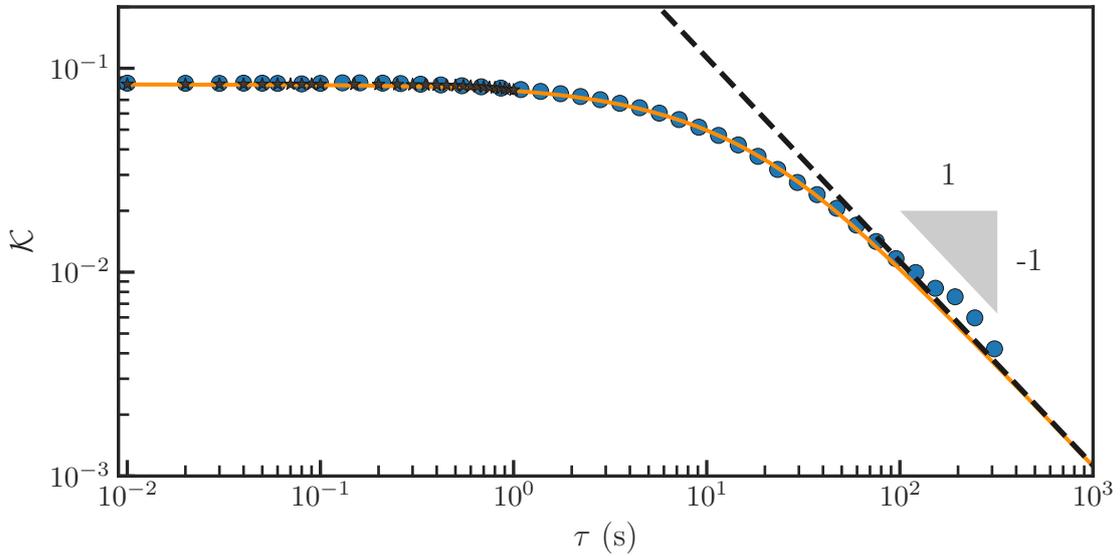


FIGURE 3.3.2 – Kurtosis normalisée $\mathcal{K} = \frac{\langle \Delta x^4 \rangle_c}{\langle \Delta x^2 \rangle^2}$ en fonction du temps τ pour les déplacements parallèles. Les mesures numériques sont représentées en points bleus, les mesures expérimentales en étoiles marrons, la théorie complète en ligne orange et le développement asymptotique aux temps longs en tirets noirs et qui décroît en $1/\tau$.

Finalement, la kurtosis \mathcal{K} montre que le mouvement n'est plus gaussien puisque $\mathcal{K} \neq 0$ dans la gamme de temps étudiés $\tau \in [0.01, 300]$ s. Par contre, aux temps longs, la kurtosis décroît en $1/\tau$ et donc tend vers zéro. Nos collaborateurs ont montré théoriquement [37, 90] (voir Section B.2) que la densité de probabilité des déplacements aux temps longs peut s'écrire $P(\Delta x, \tau_\infty) \sim \exp(f(\Delta x/\tau))$, où f est une fonction gaussienne décalée. Le coefficient de diffusion effectif de cette gaussienne est donné par :

$$D_{x, \tau_\infty} = \max \left[\frac{D_0 \sqrt{l_B} \Delta x}{2\sqrt{D_0 \nu \tau} + \sqrt{l_B} \Delta x} \right], \quad (3.3.1.26)$$

avec $\nu = \frac{9a}{16}$ (voir Section I.G de l'Annexe B.2). Ainsi, aux temps longs, les queues des distributions, correspondant à de très grands déplacements, sont gaussiennes. Jusqu'alors, il avait été suggéré que les queues des distributions étaient plutôt exponentielles [24] pour des systèmes comme le nôtre. Les queues gaussiennes de notre système contrastent ainsi avec le cas des marches aléatoires en temps continu [91], et de la diffusion dans les milieux désordonnés confinés [33, 92, 93] ou les systèmes vitreux [94, 95], où les queues exponentielles sont présentes.

3.3.2 Convergence et méthodes de mesure

Nous avons vu que le quatrième cumulant $\langle \Delta X^4 \rangle_c$, des déplacements parallèles ΔX , est calculé à l'aide de l'Équation (3.3.1.16) en utilisant les histogrammes cumulés issus des N_s trajectoires de l'Équation (3.2.1.9) que l'on rappelle ici :

$$P(\Delta X, \tau) = \frac{1}{N_s} \sum_{k=1}^{N_s} P^{(k)}(\Delta X, \tau) , \quad (3.3.2.1)$$

où $P^{(k)}(\Delta X, \tau)$ est l'historgramme des déplacements de la k -ième trajectoire. On appellera cette méthode M1. On peut la comparer avec la méthode avec laquelle on calcule le qua-

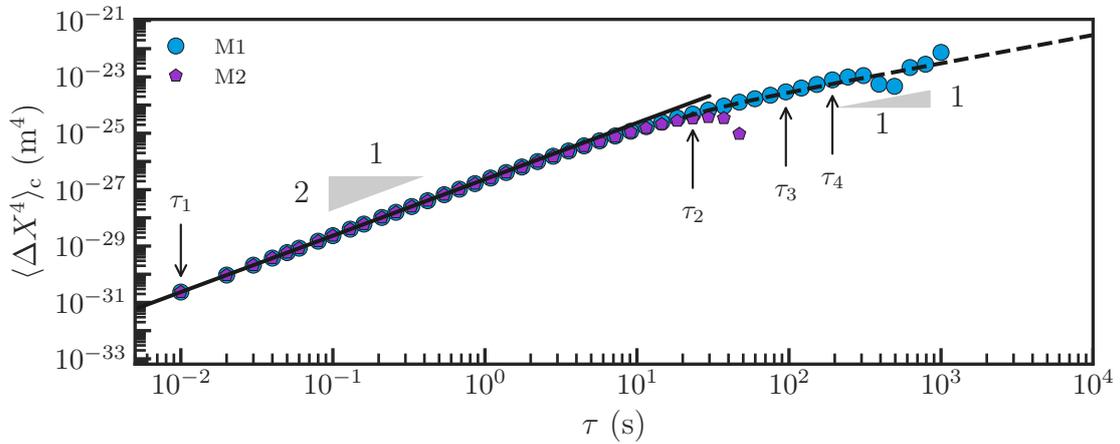


FIGURE 3.3.3 – Quatrième cumulant $\langle \Delta X^4 \rangle_c$ des déplacements horizontaux ΔX en fonction du décalage temporel τ , obtenu par la méthode M1 à l'aide des Équations (3.3.1.16) et (3.3.2.1) (points bleus). À titre de comparaison, nous montrons également les résultats de la méthode M2 (pentagones violets) pour calculer les quatrièmes cumulants à partir des trajectoires individuelles et l'Équation (3.3.2.2). Les flèches indiquent les quatre durées, $\tau_1 = 0.01$ s, $\tau_2 = 23.29$ s, $\tau_3 = 95.4$ s et $\tau_4 = 193.06$ s, étudiées.

trième cumulant pour chaque trajectoire que l'on moyenne ensuite sur les N_s trajectoires

selon :

$$\langle \Delta X^4 \rangle_c = \frac{1}{N_s} \sum_{k=1}^{N_s} \langle \Delta X^4 \rangle_c^{(k)}, \quad (3.3.2.2)$$

où $\langle \Delta X^4 \rangle_c^{(k)}$ est le quatrième cumulant de la k -ième trajectoire. On nommera cette méthode M2. Sur la Figure 3.3.3 est tracée le cumulant d'ordre 4 calculé à partir des deux méthodes données par les Équations (3.3.2.1) et (3.3.2.2) et mesurés à partir du même nombre de trajectoires $N_s = 2.1 \cdot 10^6$. Ces deux méthodes sont comparées aux développements asymptotiques théoriques données par les Équations (3.3.1.13) et (3.3.1.14). Ce graphique met en évidence que la méthode M2 est en échec pour les temps longs et donc que la méthode usuelle ne fonctionne pas pour le calcul des cumulants d'ordre supérieur.

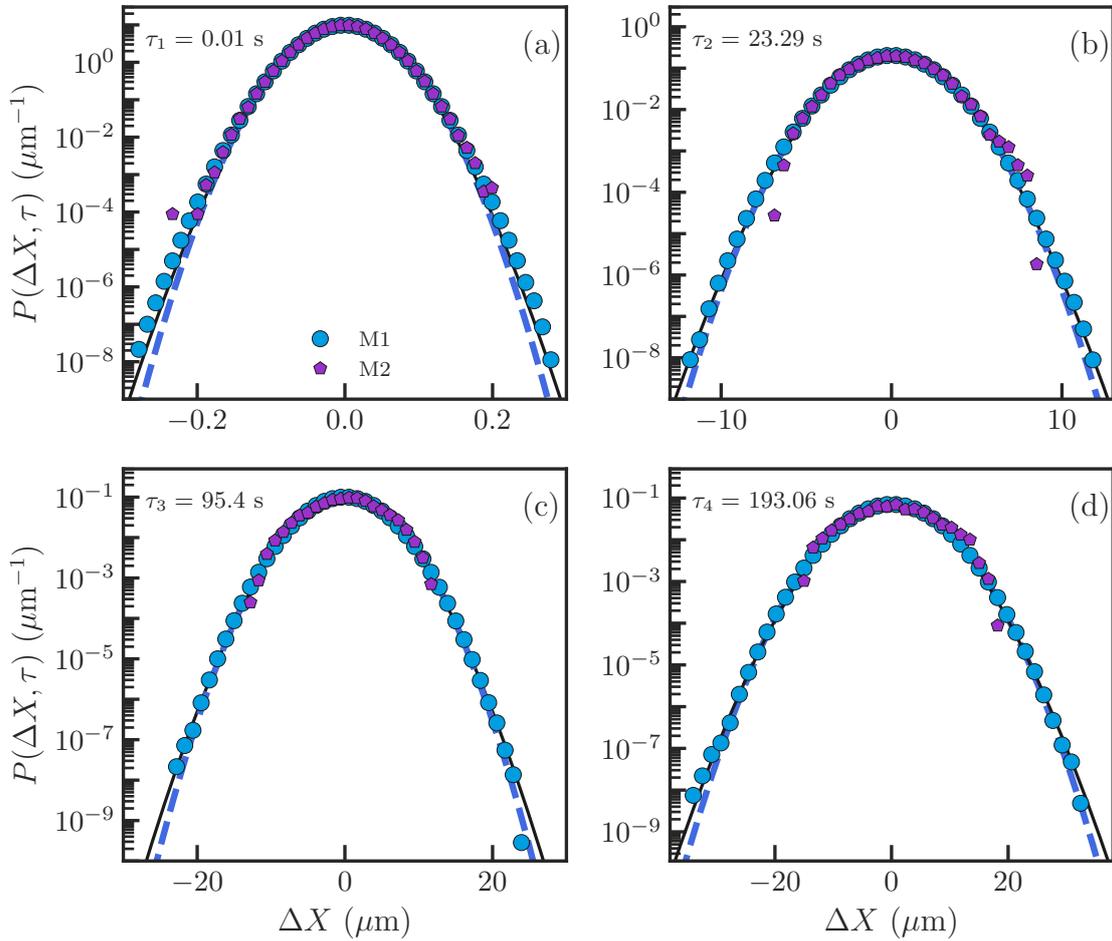


FIGURE 3.3.4 – Densité de probabilité $P(\Delta X, \tau)$ de déplacement horizontal ΔX , obtenues à partir de simulations numériques (points bleus) en faisant la moyenne des densités de probabilité individuelles des $N_s = 2.1 \cdot 10^6$ trajectoires. On considère quatre temps : (a) $\tau_1 = 0.01$ s, (b) $\tau_2 = 23.29$ s, (c) $\tau_3 = 95.4$ s et (d) $\tau_4 = 193.06$ s. À titre de comparaison sont représentées les densités de probabilité des déplacements (pentagones violets) calculées à partir d'une seule trajectoire. Les lignes noires pleines correspondent à l'Équation (3.2.1.10), et les pointillés bleus correspondent à des distributions gaussiennes de moyenne nulle et de variance $2\langle D_x \rangle_0 \tau$.

Pour comprendre l'origine de cet écart, on peut étudier les méthodes de mesure pour quatre temps en particulier : $\tau_1 = 0.01$ s, choisi comme référence pour les temps courts où la mesure du quatrième cumulant est toujours valide, $\tau_2 = 23.29$ s, un cas critique pour la méthode M2, puis $\tau_3 = 95.4$ s et $\tau_4 = 193.06$ s, pour lesquelles la méthode M2 n'est plus valide. Comme on l'a vu à l'Équation (3.3.1.16), on utilise les moments d'ordre $m = \{2, 4\}$ pour calculer le quatrième cumulant. Ainsi, les moments sont mesurés à l'aide des déplacements ΔX d'ordre m intégrés sur les densités de probabilité $P(\Delta X, \tau)$ mesurées. Sur la Figure 3.3.4, on compare les densités de probabilité $P(\Delta X, \tau_i)$ des déplacements ΔX , calculées à partir d'une seule trajectoire et à partir de N_s trajectoires, pour les quatre durées étudiées $\tau_i = \{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4\}$. On peut voir que les événements les plus rares (*i.e.* les déplacements les plus grands) ne sont pas correctement mesurés sur une trajectoire simple et ceci est d'autant plus visible lorsque τ augmente. Comme la mesure du quatrième cumulant revient à mesurer la déviation entre la gaussienne et la distribution des déplacements mesurés, ce sont les événements les plus rares qui ont le plus de poids. Ainsi la méthode M2 revient à moyenniser des mesures erronées, car elles sont réalisées sur des densités de probabilité de déplacement tronquées. En effet, avec une seule trajectoire de 10^6 points, il n'est pas possible de mesurer des événements très rares comme on peut le voir sur la Figure 3.3.4.

Étudions la convergence des mesures du quatrième cumulant parallèle $\langle \Delta X^4 \rangle_c$ en fonction du nombre de trajectoires N_s . On les représente sur la Figure 3.3.5, pour les méthodes M1 de l'Équation (3.3.2.1) et M2 de l'Équation (3.3.2.2), pour les quatre durées τ_i étudiées. On compare les mesures avec la valeur attendue aux temps courts τ_1 , calculée avec l'Équation (3.3.1.13) et celles aux temps longs $\{\tau_2, \tau_3, \tau_4\}$, calculée à l'aide de l'Équation (3.3.1.14). On peut voir que toutes les méthodes convergent vers une valeur constante à partir de $N_s = 10^5$ trajectoires. Les résultats de la méthode M1 convergent toujours vers la valeur attendue. Par contre, pour la méthode M2, les données convergent vers des valeurs erronées aux temps longs $\{\tau_2, \tau_3, \tau_4\}$ et l'erreur augmente avec le temps τ_i . Pour être exacte, la méthode M1 devrait pouvoir donner les mêmes résultats que la méthode M2. Cependant, celle-ci nécessiterait de faire une trajectoire unique aussi longue que toutes les données utilisées pour la méthode M1, soit $N_t \times N_s = 2 \cdot 10^{12}$ points. Cela reviendrait à faire les calculs avec une densité de probabilité de déplacement similaire à celles obtenues sur la Figure 3.3.4 pour N_s trajectoires ; et les événements rares seraient alors correctement observés. Néanmoins, sans même penser aux problèmes liés à la propagation des erreurs lors de l'intégration de Langevin (voir Section 2.3.2), cette longue trajectoire de 10^{12} points représenterait, en utilisant des `float`⁶, environ 10 Téraoctet⁷ de données à stocker pour pouvoir accéder au temps long. Bien que cela soit techniquement réalisable

6. Nombres à virgule flottants précis jusqu'à 7 décimales et encodés sur 32 bits.

7. Soit 10^{13} Octet avec 1 octet = 8 bits.

en téléversant les données de la mémoire vive au disque dur régulièrement, il est possible d'utiliser une meilleure méthode.

Au contraire, la méthode M1 à l'avantage de cumuler les histogrammes de déplacement, permettant ainsi de mieux gérer l'espace de stockage des données numériques. Cette méthode permet également de diminuer la propagation des erreurs de troncatures liées à l'intégration numérique (voir Section 2.2.2). Enfin, cette méthode a l'avantage de pouvoir calculer des trajectoires en parallèle afin de cumuler des données plus rapidement (voir Section 2.3.2). C'est pourquoi nous avons utilisé le Meso Centre de Calcul Intensif d'Aquitaine (MCIA), qui est un serveur de calcul en parallèle, afin d'obtenir toutes les données numériques nécessaires en seulement 2 heures ; alors que sur un seul cœur, cela pourrait prendre 17 mois. En effet, sur le MCIA, comme chaque nœud possède 32 cœurs et on en utilise jusqu'à 200 nœuds, on obtient un total de $N_{\heartsuit} = 6400$ cœurs. Par linéarité, si on suppose que chaque trajectoire est calculée par un cœur, on gagne alors environs un facteur 6400 sur le temps de calcul. De plus, sans l'optimisation réalisée grâce à *Cython* où l'on gagne un facteur 1600 sur le temps de calcul (voir Section 2.3.1) ; les simulations auraient pris 4 mois sur le MCIA – soit 2133 ans sur un seul cœur. L'ensemble de ces temps de calcul sont résumés sur le Tableau 3.1. Cette façon d'estimer le cumulatif d'ordre 4 n'est pas évidente au premier abord, ce qui a longtemps compliqué la validation de la théorie par la simulation numérique.

Langage \ N_{\heartsuit}	1	6400
t_{Python}	2133 ans	4 mois
t_{Cython}	17 mois	2 h

TABLEAU 3.1 – Temps de calcul t_i , pour calculer $N_s \times N_t = 2.10^{12}$ déplacements brownien discret, en fonction du langage utilisé $i = \{Python, Cython\}$ (voir Section 2.3.1) et du nombre de cœurs $N_{\heartsuit} = \{1, 6400\}$ (voir Section 2.3.2). La valeur $N_{\heartsuit} = 6400$ correspond au nombre de cœurs utilisés sur le Meso Centre de Calcul Intensif d'Aquitaine (MCIA).

On peut tirer trois enseignements majeurs de cette étude de convergence. 1) Les mesures du quatrième cumulatif parallèle $\langle \Delta X^4 \rangle_c$ convergent à partir de $N_s = 10^5$ trajectoires, ce qui signifie qu'il n'est pas utile d'augmenter le nombre de trajectoires N_s pour obtenir plus de données. 2) La méthode M2 n'est pas appropriée pour compter les événements rares et ne permet donc pas de mesurer le cumulatif d'ordre 4 aux temps longs, dans le régime linéaire en temps. 3) Pour mesurer le quatrième cumulatif pour des temps $\tau > 10^3$, à l'aide de la méthode M1, il faudrait augmenter la taille N_t de chaque trajectoire.

Finalement, la mesure du quatrième cumulatif aux temps longs est réalisable en calculant une trajectoire extrêmement longue par rapport à la rareté des événements que l'on souhaite échantillonner. Dans notre cas, cela correspond à une trajectoire de plus de 10^{11}

points. Dans les faits, cette mesure est réalisée à l'aide d'un grand nombre de trajectoires ($N_s = 2 \cdot 10^6$) de petite taille ($N_t = 10^6$ points), afin de cumuler les données calculées séparément, tout en minimisant les erreurs numériques de simulation, comme étudié au Chapitre 2.

Concernant le quatrième cumulant perpendiculaire $\langle \Delta Z^4 \rangle_c$, du fait que la distribution des déplacements $P(\Delta X, \tau)$ est clairement non gaussienne pour tout temps τ , comme on l'a vu sur la Figure 3.2.3, et qu'au temps long, la distribution n'évolue plus avec le temps, les événements non gaussiens sont moins rares. De ce fait, la mesure de la déviation entre la gaussienne de référence de variance $2\langle D_z \rangle_0 \tau$ et la distribution mesurée converge rapidement vers la valeur attendue. C'est la raison pour laquelle il est possible d'obtenir le résultat de la Figure 3.3.1.(b) avec seulement $N_s = 100$ trajectoires.

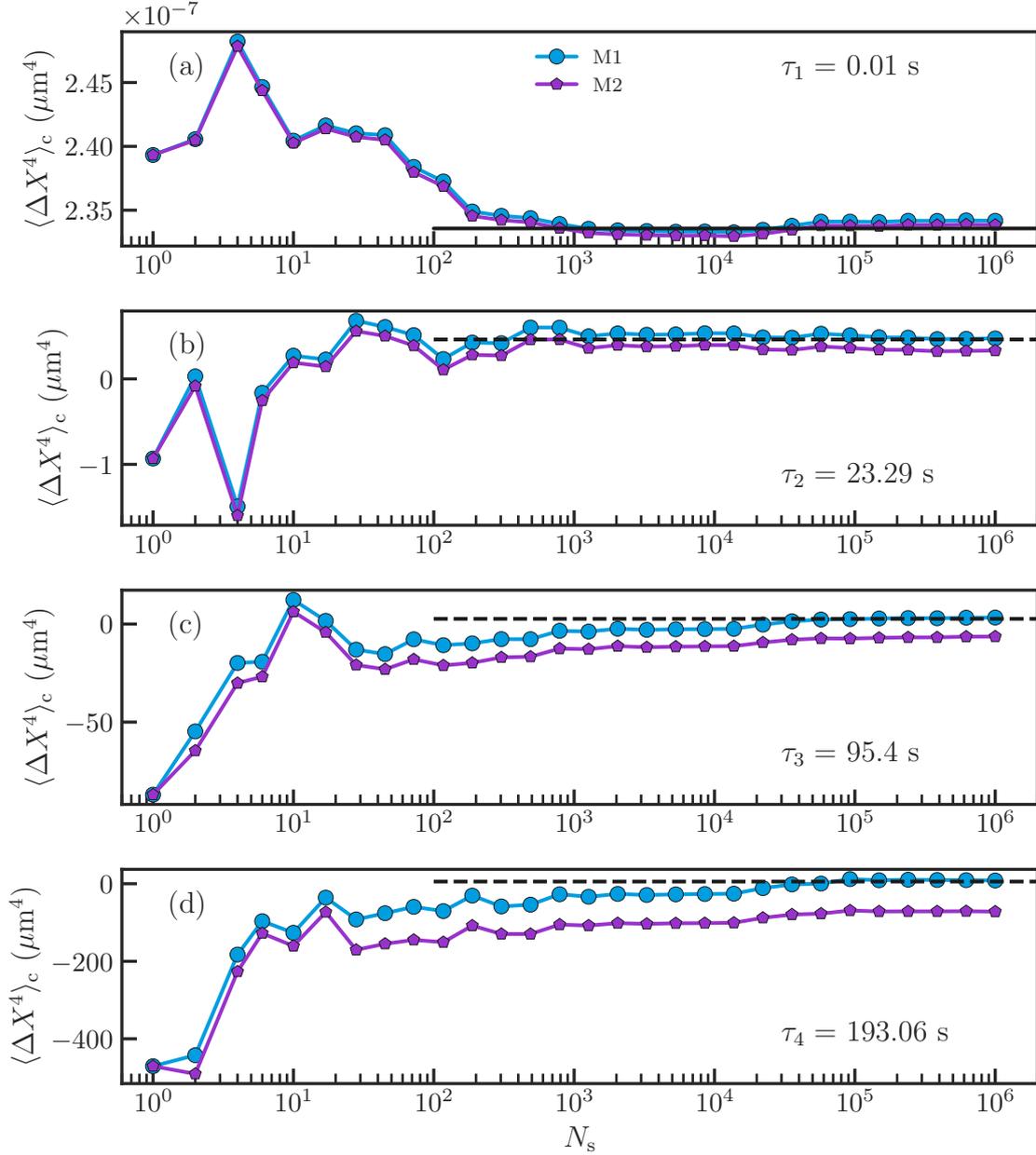


FIGURE 3.3.5 – Quatrième cumulant $\langle \Delta X^4 \rangle_c$ du déplacement horizontal ΔX en fonction du nombre N_s de simulations, calculé pour quatre délais différents $\{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4\}$ comme indiqué sur la Figure 3.3.3. Dans l'ensemble des graphiques, les points bleus correspondent à la méthode M1 de calcul du quatrième cumulant donnée par les Équations (3.2.1.9) et (3.3.1.16). À titre de comparaison, les pentagones violets correspondent à la même quantité calculée à partir des trajectoires individuelles de la méthode M2. Les lignes pleines correspondent aux valeurs asymptotiques attendues aux temps courts τ_1 à l'aide de l'Équation (3.3.1.13) et en pointillés celles pour les temps longs τ_2, τ_3 et τ_4 , à partir de l'Équation (3.3.1.14).

3.4 Conclusion chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons étudié les observables du mouvement brownien couramment employées : les distributions des déplacements et les moments de la distribution. Nous avons défini ces quantités dans le cas connu du mouvement brownien en milieu infini afin qu'il serve d'étalon pour la modélisation numérique et l'analyse du mouvement brownien confiné par deux parois rigides.

On a vu que le déplacement d'une particule brownienne confinée ne suit plus une loi de distribution gaussienne du fait de la présence du bruit multiplicatif (voir Section 1.3.3). La non-gaussianité apparaît en particulier sur les queues des distributions et donc pour des grands déplacements qui sont des événements rares. La mesure du moment d'ordre 2 (DQM) ne permet pas de mettre en évidence la non-gaussianité du mouvement brownien confiné puisqu'il reste linéaire en temps comme dans le cas en milieu infini. Nous avons alors défini et étudié le cumulants d'ordre 4, afin de mettre en évidence la non-gaussianité des déplacements, qui ne semblait pas explicitement être le cas pour les déplacements parallèles. En effet, le quatrième cumulants permet de mesurer la déviation de la distribution par rapport à une gaussienne de référence. En effectuant une renormalisation du quatrième cumulants par le carré du DQM, on a pu mesurer la kurtosis normalisée, permettant une mesure quantitative de la non-gaussianité du mouvement brownien confiné et particulièrement d'évaluer le comportement des déplacements qui ne sont plus gaussiens. Nous avons alors conclu qu'aux temps longs, les queues des distributions sont gaussiennes alors que les distributions ne le sont pas. Ceci contraste avec la littérature, qui trouve des queues exponentielles dans des systèmes proches du nôtre. Le quatrième cumulants et la kurtosis normalisée contiennent des informations supplémentaires sur la dynamique du système permettant d'améliorer l'étude des forces et des propriétés de transport local [16]. De plus, le travail numérique a permis de vérifier la théorie développée par nos collaborateurs à des temps longs, qui n'est pas vérifiée par l'expérience, faute de données statistiques. Ceci a été rendu possible grâce à l'accumulation d'histogramme des déplacements, permettant alors de correctement estimer des cumulants d'ordre supérieur, et à l'effort conséquent d'optimisation numérique. Finalement, la simulation numérique que j'ai développée, imite et prolonge même les expériences réelles, de manière robuste, faisant de ces simulations numériques de véritables « expériences numériques » – et est donc un outil privilégié pour l'étude des colloïdes confinés.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Synthèse

Dans ce manuscrit de thèse, on a exploré et étudié numériquement le mouvement brownien confiné, dans le but de comprendre l'influence du confinement et de le comparer au cas classique du milieu infini. Le Chapitre 1 a retracé l'évolution historique du mouvement brownien depuis ses prémisses jusqu'à la formulation de la théorie par A. Einstein. On a constaté que le mouvement brownien classique est un type particulier de marche aléatoire, qui suit une loi de distribution gaussienne. Bien que le mouvement brownien libre soit bien compris de nos jours, il ne correspond pas aux observations d'objets microscopiques confinés que l'on retrouve dans la nature. C'est pourquoi, l'étude du confinement d'une particule brownienne, en particulier près d'une paroi rigide, suscite un grand intérêt de nos jours. En présence du confinement, la particule subit d'une part une force liée à son interaction avec la paroi, et d'autre part une augmentation de la friction ressentie par la particule à mesure qu'elle se rapproche de la paroi. Par conséquent, le processus aléatoire subit des modifications, conduisant à l'apparition d'un bruit multiplicatif.

Dans le Chapitre 2, on a présenté un algorithme accessible, simple et robuste permettant de simuler un mouvement brownien dans un environnement infini ou confiné. Pour ce faire, on a examiné le principe de génération de nombres aléatoires numériques nécessaire à la modélisation de la force aléatoire dans l'équation de Langevin. Puis, on a étudié la discrétisation numérique de cette équation pour simuler une trajectoire brownienne confinée. Le mouvement brownien étant aléatoire, on utilise une importante quantité de données pour l'étudier. Ainsi, dans l'objectif de réduire le temps de calcul et de permettre la simulation d'un grand nombre de trajectoires, j'ai également consacré des efforts significatifs

à l'optimisation de l'algorithme qui simule le mouvement brownien.

Finalemment, dans le Chapitre 3, on a évalué les grandeurs statistiques du mouvement brownien confiné, ainsi que leur convergence. Cela a été réalisé en utilisant les distributions des déplacements issues des trajectoires générées par les méthodes numériques décrites dans le Chapitre 2. On a observé que, bien que les trajectoires soient simulées à l'aide de nombres aléatoires gaussiens, le mouvement brownien confiné ne présente plus de distribution gaussienne de déplacement. Les événements rares, situés aux extrémités des distributions, se manifestent plus fréquemment en présence de parois rigides, en raison du bruit multiplicatif. Cet effet n'affecte pas les déplacements quadratiques moyens, qui restent linéaires en temps. Seul le coefficient directeur de cette loi linéaire est affecté par la présence des parois. Il a été possible de montrer et de quantifier les effets du confinement à l'aide du cumulants d'ordre 4 qui permet de mesurer la déviation de la loi de distribution des déplacements par rapport à une gaussienne de référence. Lorsque la loi de distribution n'est plus gaussienne, le quatrième cumulants n'est pas nul. Les simulations numériques ont permis de confirmer les prédictions théoriques de nos collaborateurs et de poursuivre les mesures expérimentales, sans recourir à des ajustements de paramètres. Cette avancée a été rendue possible grâce à l'optimisation du calcul numérique pour rendre les expériences numériques réalisable temporellement et à la méthode d'analyse permettant de correctement échantillonner les événements rares.

En conclusion, on a bien établi que le confinement d'une particule brownienne modifie la distribution des déplacements. Le mouvement ne suit alors plus une loi de distribution gaussienne. On a identifié une méthode pour quantifier la non-gaussianité, et une technique pour mesurer cet effet subtil qui a permis de valider la théorie.

Spécificité de notre démarche

J'ai opté pour une approche numérique afin de surmonter les limitations temporelles et techniques souvent rencontrées expérimentalement. En effet, dans le cadre expérimental, la particule réelle sort du champ de la caméra à de longues durées d'expérience, rendant difficile, voir impossible, les mesures aux temps longs et donc la détection robuste des événements rares. De plus, on a vu que le quatrième cumulants constitue une mesure précise des non-gaussianités, nécessitant une quantité significative de données. Cette contrainte a pu être contournée grâce à l'approche numérique. L'optimisation de l'algorithme présenté dans ce manuscrit a permis de diminuer le temps de calcul d'une trajectoire et d'effectuer la simulation en parallèle d'un très grand nombre de trajectoires indépendantes. Cela a facilité l'obtention de mesures du quatrième cumulants sur des durées plus étendues.

Par ailleurs, on a délibérément choisi de développer des simulations numériques aussi fidèles que possible à la réalité mesurée expérimentalement, en nous appuyant sur les travaux de M. Lavaud et N. Farès [16, 37, 88, 90]. D'une part, les mesures expérimentales ont confirmé que le modèle numérique choisi et décrit dans la Section 2.2 reflète la réalité ce qui justifie son utilisation. D'autre part, le rayon a de la particule, la constante B d'interaction des charges de surfaces sphère-plan, la longueur de Boltzmann l_B , la longueur de Debye l_D , la hauteur d'une paroi H par rapport au centre de la cellule d'étude, la viscosité η_0 du fluide et la température T du milieu sont mesurés expérimentalement et intégrés en tant que paramètres d'entrée dans l'algorithme de simulation du mouvement brownien confiné. Cette approche nous permet de considérer les simulations numériques comme une extension des expériences, comblant ainsi les limites expérimentales.

Exploitation de l'algorithme et perspectives

J'ai décidé de rendre l'algorithme que j'ai développé au cours de ma thèse accessible en libre accès, disponible en ligne sur la plateforme web *Github* ⁸. L'objectif est de partager mes travaux de thèse avec le public. La science ouverte repose sur l'initiative des chercheurs eux-mêmes, et vise à rendre des hypothèses, des protocoles et des méthodes accessible et ouverts à la critique, à la discussion et à l'amélioration par l'ensemble de la communauté. Elle offre également la possibilité de partager et d'enseigner ses travaux. Ces valeurs revêtent une importance essentielle à mes yeux. Le code que j'ai élaboré constitue une base initiale pouvant susciter de nouvelles idées, servir de point de départ pour le développement d'un nouvel algorithme étudiant d'autres cas de mouvement brownien en interaction et confiné. De plus, l'algorithme est conçu de manière orientée objet dans la perspective qu'il puisse éventuellement être amélioré et proposé sous la forme d'un logiciel ou d'une bibliothèque de simulation du mouvement brownien. Il pourrait également contribuer à l'apprentissage des méthodes numériques en physique et dans le domaine scientifique.

En perspectives, il est envisageable d'utiliser l'algorithme de simulation du mouvement brownien confiné comme une reproduction quasi-parfaite de la configuration expérimentale de mon équipe de thèse. Dans les situations où des questions ou des observations inconnues surgissent, l'utilisation de simulations numériques pourrait s'avérer appropriée. Actuellement, l'algorithme peut être modifié pour changer les types de forces conservatives en jeu et ajuster le coefficient de diffusion au problème souhaité. Cependant, l'implémentation des interactions hydrodynamiques est plus délicate. J'ai eu l'occasion de collaborer

8. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion.

sur un projet avec Alexandre Vilquin et Joshua McGraw visant à élucider l'origine de leurs observations expérimentales à l'ESPCI Paris sur le couplage entre la diffusion et l'advection d'un ensemble de nanoparticules dans un canal en écoulement [96]. En nous inspirant de mon algorithme présenté dans ce manuscrit et du cours du Pr. Ryoichi Yamamoto disponible sur *GitHub*  [97], nous avons simulé un ensemble de particules browniennes en interactions. Nous avons pu montrer qu'en considérant seulement des interactions de type Lennard-Jones, on n'expliquait pas les observations expérimentales. Il faut alors considérer des interactions hydrodynamiques entre les particules. À l'aide des travaux sur le mouvement brownien confiné, nous savons que les interactions hydrodynamiques entre les particules ajoutent dans l'équation de Langevin des forces hydrodynamiques connues. Cependant, les interactions hydrodynamiques altèrent le bruit gaussien présent dans la force stochastique, tout comme la présence de parois étudiée dans ce manuscrit. Il faut alors calculer le bruit créé par l'ensemble des particules voisines, pour chaque situation donnée. Il se trouve que la toolbox *Hoomd blue* [98], qui résout des systèmes à n particules à l'aide de l'équation de Stokes, a récemment implémenté la méthode **Langevin** permettant de résoudre des systèmes dynamiques à n particules browniennes - ce qui constitue donc une piste d'extension de mon travail pour le futur.

Pour finir, il est envisageable d'utiliser ou de s'inspirer de l'algorithme présenté dans ce manuscrit pour des systèmes à une particule plus complexes. D'une part, on peut explorer le cas de particules actives, telles que des bactéries, capables de choisir une direction privilégiée tout en étant soumises au mouvement brownien. L'objectif serait de comprendre le couplage entre la diffusivité de telles particules et leur activité interne, tout en étudiant la gaussianité des déplacements en confinement. D'autre part, il serait intéressant de modifier les propriétés de confinement d'une particule brownienne inerte, par exemple en étudiant le cas de parois molles plus fréquemment rencontrées dans des systèmes naturels. En biologie, les membranes des tissus du vivant sont des objets déformables.

ANNEXES A

COMPLÉMENTS

A.1 Équation de Smoluchowski

L'équation de Smoluchowski est une manière différente d'écrire l'équation de Fokker-Planck. Elle a été introduite par Marian Von Smoluchowski en 1916 lors de ses recherches sur la diffusion et la coagulation [99]. Dans cette section, les vecteurs sont considérés en **gras**. Pour retrouver l'équation de Smoluchowski, considérons la probabilité $P(\mathbf{r}, t)$ avec $\mathbf{r} = (x, y, z)$, dans \mathbb{R}^3 , la trajectoire à trois dimensions d'une particule brownienne. La trajectoire générale s'écrit selon :

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -\gamma\dot{\mathbf{r}} + \mathbf{F}(\mathbf{r}) + A\xi(t) , \quad (\text{A.1.1})$$

avec m la masse de la particule, $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla V(\mathbf{r})$ les forces subies par la particule dérivant du potentiel V et $A = \sqrt{2k_B T \gamma}$, où $\gamma(\mathbf{r})$ dépend de la trajectoire. On admet que l'inertie est négligeable devant la friction et donc $|m\ddot{\mathbf{r}}| \ll |\gamma\dot{\mathbf{r}}|$ (voir Section 1.3.2). L'équation peut alors être simplifiée selon :

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r})}{\gamma} + A\xi(t) , \quad (\text{A.1.2})$$

avec $A = \sqrt{2D(\mathbf{r})}$ et $D(\mathbf{r}) = \frac{k_B T}{\gamma}$. L'équation de Fokker-Planck de la trajectoire s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, t) = \nabla \left[\nabla D(\mathbf{r}) - \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r})}{\gamma(\mathbf{r})} \right] P(\mathbf{r}, t) . \quad (\text{A.1.3})$$

On postule que la distribution de Boltzmann $\mathcal{N} \exp(-\beta V(\mathbf{r}))$; avec \mathcal{N} une constante de normalisation et $\beta = 1/k_B T$; est une solution stationnaire et donc que le champ de force doit satisfaire $\nabla \times \mathbf{F} = 0$, afin de simplifier l'analyse. Dans la suite, on n'explicitera plus la dépendance en \mathbf{r} , sauf cas nécessaire, pour simplifier l'écriture.

Le nombre de particules dans un volume \mathcal{V} se définit en intégrant la densité de probabilité selon :

$$N_V(\mathbf{r}, t) = \iiint_{\mathcal{V}} P(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} , \quad (\text{A.1.4})$$

où $d\mathbf{r} = dx dy dz$ est l'élément de volume.

Théorème A.1 – Théorème de Green-Ostrogradski

Également appelé théorème de flux-divergence, il permet de calculer l'intégrale de la divergence d'un champ de vecteur ϕ quelconque, sur un volume \mathcal{V} . Le théorème dit que cette quantité est égale au flux du champ à travers la frontière du volume, de surface Σ selon :

$$\iiint_{\mathcal{V}} \nabla \cdot \phi \, dV = \iint_{\Sigma} \phi \cdot d\mathbf{S} . \quad (\text{A.1.5})$$

À l'aide des Équations (A.1.3) et (A.1.4), et en appliquant le Théorème ?? sur le flux de probabilité $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ traversant la surface Σ , on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{\Omega}}{\partial t} &= \iiint_{\mathcal{V}} \nabla \left[\nabla D - \frac{\mathbf{F}}{\gamma} \right] P(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r} , \\ &= \iint_{\Sigma} \left[\nabla D - \frac{\mathbf{F}}{\gamma} \right] P(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{s} , \\ &= \iint_{\Sigma} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{s} , \end{aligned} \quad (\text{A.1.6})$$

où $d\mathbf{s}$ est l'élément différentiel de surface de Σ , la frontière de \mathcal{V} . Finalement, le flux de probabilité s'écrit :

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \left[\nabla D - \frac{\mathbf{F}}{\gamma} \right] P(\mathbf{r}, t) . \quad (\text{A.1.7})$$

À l'équilibre, le flux $\mathbf{j}_{\text{eq}}(\mathbf{r})$ s'écrit alors comme :

$$\mathbf{j}_{\text{eq}}(\mathbf{r}) = \left[\nabla D - \frac{\mathbf{F}}{\gamma} \right] \mathcal{N} e^{-\beta V(\mathbf{r})} \equiv 0, \quad (\text{A.1.8})$$

car le flux disparaît à l'équilibre. Notons ici que le terme entre crochet est un opérateur agissant sur $\mathcal{N} e^{-\beta V(\mathbf{r})}$, ainsi en utilisant la dérivée $\nabla [D e^{-\beta V(\mathbf{r})}] = [\nabla D + D\beta\mathbf{F}] e^{-\beta V(\mathbf{r})}$ on obtient :

$$\left[\nabla D + D\beta\mathbf{F} - \frac{\mathbf{F}}{\gamma} \right] e^{-\beta V(\mathbf{r})} \equiv 0, \quad (\text{A.1.9})$$

permettant de trouver :

$$\nabla D = \mathbf{F} \left(\frac{1}{\gamma} - \beta D \right). \quad (\text{A.1.10})$$

La relation Équation (A.1.10) permet de généraliser le théorème de fluctuation-dissipation, dans le cas où la diffusion n'est pas constante, afin d'avoir une relation entre la fluctuation locale quantifiée par D et la force de friction d'amplitude γ de l'équation de Langevin A.1.1. Lorsque D est constant, on retrouve bien $D = \frac{1}{\beta\gamma} = \frac{k_{\text{B}}T}{\gamma}$. Le théorème de fluctuation-dissipation de l'Équation (A.1.10) permet alors de reformuler l'équation de Fokker-Planck de l'Équation (A.1.3). Pour cela, en considérant n'importe quelle fonction $f(\mathbf{r})$, on a :

$$\nabla \cdot \nabla D f = \nabla \cdot D \nabla f + \nabla \cdot f \nabla D = \nabla \cdot D \nabla f + \nabla \cdot \mathbf{F} \left(\frac{1}{\gamma} - \beta D \right) f, \quad (\text{A.1.11})$$

et donc l'équation de Fokker-Planck devient :

$$\boxed{\frac{\partial P(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \{ D [\nabla \cdot + \beta \nabla V(\mathbf{r}) \cdot] \} P(\mathbf{r}, t)}, \quad (\text{A.1.12})$$

avec $\mathbf{F} = -\nabla V$ et que l'on nomme équation de Smoluchowski.

A.2 Automatisation du calcul en parallèle d'une classe *Python*

Les déplacements parallèles n'étant pas contraints par des limites spatiales, on peut calculer directement la distribution des déplacements $P(\Delta X, \tau)$ numériquement dans la fonction calcul comme ci-dessous :

```
List_N_for_tauC4 = np.logspace(np.log(1)/np.log(10), np.log(1000001)/
                               np.log(10), 120).astype(int)
List_N_for_tauC4 = np.unique(List_N_for_tauC4)
List_tau_C4 = np.array(List_N_for_tauC4) * dt

def calcul(_):
    PDFS = np.zeros((len(List_tau_C4), bins))
    simu = DoubleWallsLangevin_Cy(dt=dt, Nt=Nt, a=a, H=H, lD=lD, lB=lB,
                                   B=B, Nt_sub=1)
    Sigma0 = np.sqrt(2 * simu.D0 * List_tau_C4)
    simu.trajectory()
    for n, i in enumerate(List_N_for_tauC4):
        dX = simu.Xn[i:] - simu.Xn[:-i]
        STD = Sigma0[n]
        X, _ = np.histogram(dX, bins = bins, range=[-STD*Nsigma, STD*
                                                    Nsigma])

        PDFS[n, :] = X
    del simu
    return PDFS
```

Afin que la liste des dX (c'est-à-dire ΔX) soit la même pour toutes les trajectoires pour un temps τ (*i.e.* τ), on contraint la fonction `np.histogram` de *Numpy* de la découper en `bins` valeurs constantes et dans une gamme de $\pm \text{STD} * \text{Nsigma}$ où `STD` est la déviation standard d'une gaussienne de référence égale à $\sqrt{2D_0\tau}$. Le nombre `Nsigma` est choisi de telle sorte que la gamme (*i.e.* `range`) des déplacements ΔX encadre bien les données numériques afin d'automatiser l'algorithme. Notons que `calcul(_)` procède un argument muet, qui est obligatoire pour l'utilisation de `multiprocessing`, mais inutilisé dans la fonction. On la note alors `_` pour souligner son caractère muet.

Du fait des limites liées au confinement et plus particulièrement au potentiel $V(z)$ (voir Équation (1.3.2.3)), il se trouve qu'au temps long $\tau \gg \tau_{\text{eq}}$, la distribution des déplacements perpendiculaires $P(\Delta Z, \tau)$ n'évolue plus avec le temps (voir Chapitre 3) et donc il est nécessaire d'ajuster la fonction `calcul` pour le cas perpendiculaire. On définit alors

la fonction `calcul_z` qui permet de choisir une gamme `range` constante au temps long devant le temps d'équilibre du système comme ci-dessous :

```
def calcul_z(_):
    PDFS = np.zeros((len(List_tau), bins))
    simu = DoubleWallsLangevin_Cy(dt=dt, Nt=Nt, a=a, H=H, lD=lD, lB=lB,
                                  B=B, Nt_sub=1)
    Sigma0 = np.sqrt(2 * simu.DO * List_tau) #List of all gaussian STD
                                              in function of lag time tau (order
                                              of magnitude)

    simu.trajectory()
    for n, i in enumerate(list_Ntau):
        dZ = simu.Zn[i:] - simu.Zn[:-i]
        STD = Sigma0[n]
        tau = simu.dt*i
        if tau<50:
            Z, _ = np.histogram(dZ, bins=bins, range=[-STD * Nsigma, STD *
                                                       Nsigma])
        elif tau >=50: # Adapt bins for equilibrium
            Z, _ = np.histogram(dZ, bins=bins, range=[-15e-6, 15e-6])
        PDFS[n,:] = Z
    del simu
    return PDFS
```

Enfin, afin de pouvoir analyser les données ultérieurement, il faut conserver les valeurs de `bins` et `Nsigma` dans le but de pouvoir reconstruire la liste des déplacements ΔX , et du nombre de simulations `Ns` afin d'analyser les données statistiques ultérieurement. Pour cela, on choisit de les noter dans le nom du fichier des données qui est ici automatisé dans `input` prenant le deuxième argument lorsqu'on lance le programme `Multiprocessing.py`¹ sous *Python*.

1. Voir https://github.com/ElodieMillan/Numerical_simulations_of_confined_brownian_motion/blob/main/Optimisations/Parallel_computation/Multiprocessing.py.

ANNEXES **B**

PUBLICATIONS

Non-Gaussian Diffusion Near Surfaces

Arthur Alexandre,^{1,*} Maxime Lavaud^{1,*}, Nicolas Fares^{1,2}, Elodie Millan¹, Yann Louyer,¹ Thomas Salez^{1,†},
Yacine Amarouchene^{1,‡}, Thomas Guérin^{1,§} and David S. Dean^{1,3,¶}

¹Université de Bordeaux, CNRS, LOMA, UMR 5798, F-33400 Talence, France

²Department of Physics, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 69364 Lyon, France

³Team MONC, INRIA Bordeaux Sud Ouest, CNRS UMR 5251, Bordeaux INP, Université de Bordeaux, F-33400 Talence, France



(Received 6 July 2022; accepted 22 December 2022; published 15 February 2023)

We study the diffusion of particles confined close to a single wall and in double-wall planar channel geometries where the local diffusivities depend on the distance to the boundaries. Displacement parallel to the walls is Brownian as characterized by its variance, but it is non-Gaussian having a nonzero fourth cumulant. Establishing a link with Taylor dispersion, we calculate the fourth cumulant and the tails of the displacement distribution for general diffusivity tensors along with potentials generated by either the walls or externally, for instance, gravity. Experimental and numerical studies of the motion of a colloid in the direction parallel to the wall give measured fourth cumulants which are correctly predicted by our theory. Interestingly, contrary to models of Brownian-yet-non-Gaussian diffusion, the tails of the displacement distribution are shown to be Gaussian rather than exponential. All together, our results provide additional tests and constraints for the inference of force maps and local transport properties near surfaces.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.130.077101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.130.077101)

The transport properties of colloidal particles in complex media can be very different from those observed in simple fluids. In the bulk of simple fluids, beyond molecular length and timescales, the motion of a colloidal particle satisfies two important properties: (i) its mean squared displacement (MSD) increases linearly with time (diffusive behavior) and (ii) the probability distribution functions (PDFs) of position increments are Gaussian. In complex media, exhibiting dynamical and spatial heterogeneities, or in the presence of flows or active forces, both properties (i) and (ii) are generally not satisfied. Examples range from non-Gaussian transport in hydrodynamic flows, with consequences for chemical delivery in microfluidic environments [1], to experimental observations of anomalous diffusion in complex fluids and biological media [2–6].

Colloidal dynamics in a large class of complex media can be described as either Fickian-yet-non-Gaussian, anomalous-yet-Brownian, or Brownian-yet-non-Gaussian diffusion (BNGD) [7–12]. These terms all refer to processes with linear-in-time MSDs but non-Gaussian PDFs, usually having exponential tails. A generic explanation for this phenomenon is the diffusing-diffusivity mechanism [13]. In this scenario, BNGD is generated by a fluctuating diffusion constant, arising, for example, from fluctuations of the local density or of the gyration radius of complex macromolecules [14]. The diffusing-diffusivity mechanism has been further explored [15–23], but in most studies the assumptions invoked for the dynamically evolving diffusivity are generic but rather phenomenological. To the best of our knowledge, with the exception of the Brownian

motion of an ellipsoidal particle [24–26], there is currently no experimental realization of a system exhibiting fluctuating diffusivity at all times where the local diffusivity is quantified experimentally, numerically, and theoretically over broad spatial and temporal ranges.

In this Letter, we study the non-Gaussian diffusive motion of a colloidal particle near a hard wall. Hydrodynamic interactions at walls strongly modify the stochastic motion of neighboring objects [27–33]. The local diffusivity parallel to the wall depends on the distance to the wall which itself fluctuates due to diffusion perpendicular to the wall, thus generating the diffusing-diffusivity mechanism. Note that a similar situation was previously considered in Ref. [34], but that study mainly focused on the motion perpendicular to the wall: in this case, the non-Gaussian behavior due to diffusing diffusivity can be observed only at small times, since at long times the presence of an interaction potential with the wall induces non-Gaussian displacements—even for uniform diffusivity. Furthermore, the non-Gaussianity of the motion in the parallel direction could not be resolved in Ref. [34]. Here, we focus on the motion parallel to the wall which is a genuine realization of diffusing diffusivity at all times. Our theoretical analysis identifies a formal link with Taylor dispersion. In particular, we provide a calculation, that we verify experimentally and numerically, of the fourth cumulant of the displacement along the walls, which quantifies non-Gaussianity at all times. We also show that the tails of the PDF are Gaussian rather than exponential.

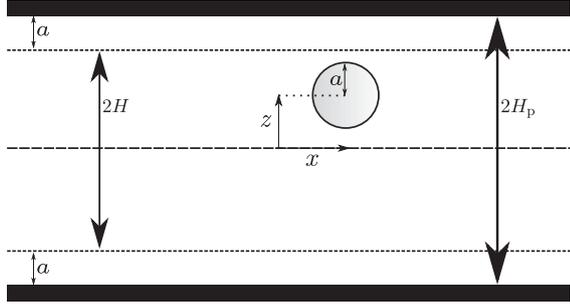


FIG. 1. Schematic. A particle of radius a diffuses in two dimensions, between two walls separated by a distance $2H_p$.

Physical model.—We consider a Brownian particle of radius a that is confined between two walls separated by a distance $2H_p$, as shown in Fig. 1. The particle diffuses along the channel (i.e., the x axis) and perpendicularly to it (i.e., the z axis) with respective height-dependent diffusion coefficients $D_{\parallel}(z)$ and $D_{\perp}(z)$, and is subject to a potential $V(z)$. The probability density $p(z, t)$ about z at time t thus obeys the Fokker-Planck equation $\partial_t p = -\mathcal{H}p(z, t)$, where

$$\mathcal{H} \cdot = -\frac{\partial}{\partial z} \left\{ D_{\perp}(z) \left[\frac{\partial}{\partial z} \cdot + \beta \frac{\partial V(z)}{\partial z} \cdot \right] \right\}, \quad (1)$$

with $\beta = 1/(k_B T)$, where k_B is Boltzmann's constant and T is the temperature. We assume no-flux conditions at the walls. In the longtime limit, the system equilibrates along the z direction and attains a Gibbs-Boltzmann distribution [see Fig. 2(a)]:

$$p_0(z) = \frac{e^{-\beta V(z)}}{\int_{-H}^H e^{-\beta V(z')} dz'}. \quad (2)$$

We denote by $Z_t \in [-H, H]$ the height of the center of the particle, $H = H_p - a$ the effective channel height available to the particle, and X_t the position of the center of the particle along the channel. The second and fourth cumulants,

$$\langle X_t^2 \rangle_c \equiv \langle X_t^2 \rangle, \quad \langle X_t^4 \rangle_c \equiv \langle X_t^4 \rangle - 3\langle X_t^2 \rangle^2, \quad (3)$$

characterize the transport properties of the particle. Here, $\langle \cdot \rangle$ denotes the ensemble average, and the initial condition is $X_{t=0} = 0$, while $Z_{t=0}$ follows the equilibrium distribution p_0 . Note that $\langle X_t^4 \rangle_c$ vanishes if X_t is Gaussian; therefore its evaluation is the simplest way to quantify the non-Gaussian nature of the process X_t . We also define the related non-Gaussianity parameter $\alpha(t) \equiv \langle X_t^4 \rangle_c / \langle X_t^2 \rangle_c^2$.

General theory.—The process X_t obeys the stochastic differential equation:

$$dX_t = \sqrt{2D_{\parallel}(Z_t)} dB_{x,t}, \quad (4)$$

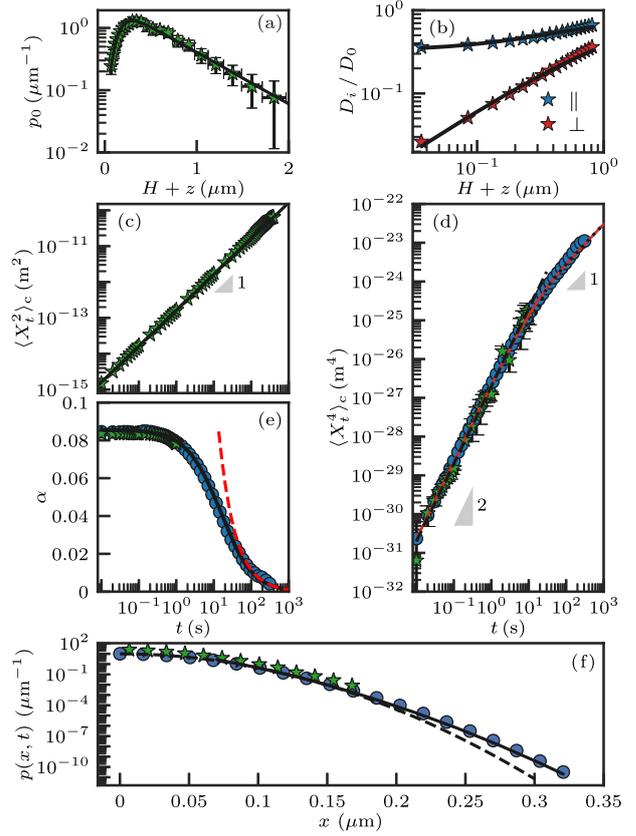


FIG. 2. (a) Experimental longtime PDF p_0 for position z , as a function of the distance $H + z$ to the bottom wall. Solid lines show the best fit to the Gibbs-Boltzmann distribution of Eq. (2), using $V(z)$ in Eq. (16), with $B = 5.0$, $l_D = 88$ nm, and $l_B = 526$ nm at room temperature. Here, $H_p = 40$ μm . Error bars give 95% confidence intervals. (b) Experimentally measured horizontal ($i = \parallel$) and vertical ($i = \perp$) local diffusion coefficients $D_i(z)$, normalized by the bulk value D_0 . Solid lines are theoretical predictions $D_i(z)$ using Eqs. (17) and (18). (c) Experimentally measured second cumulant $\langle X_t^2 \rangle_c$. The solid line corresponds to Eq. (6), with $\langle D_{\parallel} \rangle_0 = 0.58D_0$. The slope triangle indicates an exponent 1. (d) Experimentally measured (green stars) and numerically simulated (blue dots) fourth cumulant $\langle X_t^4 \rangle_c$. The red solid line represents the prediction of Eq. (9), while the black dashed and dotted lines are its short-time and longtime asymptotics of Eqs. (10) and (11), with no adjustable parameter. The slope triangles indicate exponents 2 and 1. (e) Non-Gaussianity parameter $\alpha \equiv \langle X_t^4 \rangle_c / \langle X_t^2 \rangle_c^2$ as a function of time t , computed from the data and theoretical predictions in (c) and (d). The red dashed line shows the predicted $\sim 1/t$ decay (see SM [35]). (f) PDF in horizontal displacement, at time increment $t = 0.01$ s, from experiments (green stars) and numerical simulations (blue dots). The Gaussian tail predicted in Eq. (S45) (see SM [35]) is also shown (solid line), as well as a simple Gaussian distribution (dashed line) with the proper mean and variance of the data.

where the Gaussian increments $dB_{x,t}$ have $\langle dB_{x,t} \rangle = 0$ and $\langle dB_{x,t}^2 \rangle = dt$. In Eq. (4), we use the Ito prescription of the stochastic calculus; however, $D_{\parallel}(Z_t)$ is independent of X_t and so this choice is unimportant. Integrating Eq. (4) gives

$$X_t = \int_0^t \sqrt{2D_{\parallel}(Z_{\tau})} dB_{x,\tau}. \quad (5)$$

Squaring this and using the independence of $dB_{x,t}$ and Z_t , then taking the average yields

$$\langle X_t^2 \rangle_c \equiv \langle X_t^2 \rangle = 2t \int_{-H}^H dz D_{\parallel}(z) p_0(z) = 2\langle D_{\parallel} \rangle_0 t, \quad (6)$$

where $\langle \cdot \rangle_0$ denotes the average with respect to the equilibrium distribution $p_0(z)$. The MSD is purely linear in time, so that X_t is Brownian at all times.

Taking the fourth power of Eq. (5) and using Wick's (or Isserlis's) theorem [41] gives [35]

$$\frac{\langle X_t^4 \rangle_c}{12} = \int_0^t ds \int_0^t ds' [\langle D_{\parallel}(Z_s) D_{\parallel}(Z_{s'}) \rangle - \langle D_{\parallel} \rangle_0^2]. \quad (7)$$

Here, we draw an analogy with Taylor dispersion, for the dispersion of particles in channels in the presence of hydrodynamic flows. We imagine the same process Z_t , but consider the convective displacement given along the channel by $Y_t = \int_0^t ds u(Z_s)$, where $u(z)$ is an arbitrary imposed flow field along the channel. The first two cumulants of Y_t in this problem are

$$\begin{aligned} \langle Y_t \rangle_c &= \langle u \rangle_0 t, \\ \langle Y_t^2 \rangle_c &= \int_0^t ds \int_0^t ds' [\langle u(Z_s) u(Z_{s'}) \rangle - \langle u \rangle_0^2]. \end{aligned} \quad (8)$$

Comparing the above expressions with Eqs. (6) and (7) we see that the second and fourth cumulants of X_t are proportional to the average and the variance of Y_t in a Taylor dispersion problem with the formal correspondence $u(z) = D_{\parallel}(z)$. Taylor dispersion has been widely studied [42–54], and we can exploit existing results for the MSD at all times from Ref. [54], yielding the explicit expression:

$$\begin{aligned} \langle X_t^4 \rangle_c &= 24 \int_{-H}^H dz \int_{-H}^H dz' D_{\parallel}(z) D_{\parallel}(z') p_0(z) \\ &\quad \times \sum_{\lambda>0} \left[\frac{t}{\lambda} - \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda^2} \right] \psi_{R\lambda}(z) \psi_{L\lambda}(z'), \end{aligned} \quad (9)$$

where $\psi_{R\lambda}(z)$ and $\psi_{L\lambda}(z)$, respectively, denote the right and left eigenfunctions of \mathcal{H} , with eigenvalue λ , and the normalization $\int_{-H}^H dz \psi_{L\lambda}(z) \psi_{R\lambda}(z) = 1$. In practice, this general expression can be evaluated by numerically computing the eigenfunctions after discretizing the operator \mathcal{H} . This formula simplifies at short times into [see Supplemental Material (SM) [35]]

$$\langle X_t^4 \rangle_c \underset{t \rightarrow 0}{\simeq} 12t^2 [\langle D_{\parallel}^2 \rangle_0 - \langle D_{\parallel} \rangle_0^2]. \quad (10)$$

We see that the initial non-Gaussianity parameter $\alpha(t=0)$ is finite and is proportional to the variance of $D_{\parallel}(z)$ with

respect to the equilibrium distribution, as in Ref. [13]. The late-time behavior is (see SM [35])

$$\langle X_t^4 \rangle_c \underset{t \rightarrow +\infty}{\simeq} 24(D_4 t - C_4), \quad (11)$$

where the explicit expression of C_4 is given in the Supplemental Material [35], and where

$$D_4 = \left\langle \frac{[J(z) e^{\beta V(z)}]^2}{D_{\perp}(z)} \right\rangle_0, \quad (12)$$

with

$$J(z) = \int_{-H}^z dz' e^{-\beta V(z')} [D_{\parallel}(z') - \langle D_{\parallel} \rangle_0]. \quad (13)$$

From the above we see that the non-Gaussianity parameter satisfies $\alpha(t) \propto 1/t$, for large t .

Analytic strong confinement theory.—We consider the case of a narrow channel where we approximate the local diffusion coefficients by the quadratic expressions [35,55,56]:

$$D_{\perp}(z) \approx D_{\perp 0} \left(1 - \frac{z^2}{H^2} \right), \quad D_{\parallel}(z) \approx D_{\parallel 0} \left(1 - \frac{z^2}{H_s^2} \right), \quad (14)$$

where H_s is a characteristic distance that can be considered as a sliplike length if $H_s > H$. The coefficients $D_{\perp 0}$ and $D_{\parallel 0}$ depend on the effective channel height H and on the particle radius a . In principle, the no-slip boundary condition must impose that $D_{\parallel}(z)$ is zero at the walls, which would imply that $H_s = H$. However, numerically, $D_{\parallel}(z)$ is found to be quadratic near the channel center and decays rapidly to zero near the walls [35,56]. Here, Eq. (9) can be evaluated by noting that the eigenfunctions are the Legendre polynomials $P_n(z/H)$ of degree n , leading to

$$\frac{\langle X_t^4 \rangle_c}{24} = \frac{2D_{\parallel 0}^2 H^6 t}{135D_{\perp 0} H_s^4} - \frac{D_{\parallel 0}^2 H^8 [1 - e^{-6D_{\perp 0} t / H^2}]}{405D_{\perp 0}^2 H_s^4}. \quad (15)$$

In this model, there is only one relaxation time, equal to the time for the particle to diffuse perpendicularly. This result can be generalized to arbitrary $D_{\parallel}(z)$, keeping the same form of D_{\perp} , in which case many relaxation times appear (see SM [35]). The non-Gaussianity is such that $\alpha(0) = (12H^4)/[5(3H_s^2 - H^2)^2]$ and is thus of order one. At short times, if one takes $H_s = H$, then $\alpha(0) = 3/5$.

Experimental system.—A polystyrene bead, with radius $a = 1.519 \pm 0.009 \mu\text{m}$ diffuses in an aqueous NaCl solution confined between two glass walls. Its trajectory is tracked in three dimensions using Mie holography [57]. Here, $H_p = 40 \mu\text{m}$, so that $H_p \gg a$. The density mismatch of the particle is chosen such that the particle is visibly localized near the lower wall due to gravity [see Fig. 2(a)]. So, the effect of the upper wall is negligible in terms of both

hydrodynamic and conservative forces. The bead is submitted to a potential:

$$\beta V(z) = B e^{-(H+z)/l_D} + B e^{-(H-z)/l_D} + \frac{z}{l_B}. \quad (16)$$

The first two terms of the right-hand side are the screened electrostatic interactions between the negatively charged surfaces of the walls and the bead, as given mean-field theory [58], where l_D is the Debye length and B is a dimensionless number depending in particular on the wall and bead surface charges. We have used the superposition approximation, valid for gaps large compared to l_D so that the two potentials can be simply summed. The third term accounts for gravity: $l_B = k_B T / (\frac{4}{3} \pi a^3 \Delta \rho g)$ is the Boltzmann length, with g the gravitational acceleration and $\Delta \rho$ the density mismatch between the polystyrene bead and the solution. Equations (2) and (16) are used to fit the experimentally measured equilibrium distribution $p_0(z)$. The agreement is good with $B = 5.0 \pm 0.3$, $l_D = 88 \pm 2$ nm, and $l_B = 526 \pm 5$ nm, as shown in Fig. 2(a). Assuming a perfect sphere, the value of l_B gives a density mismatch $\Delta \rho = 53$ kg/m³, which is within 5% error of the tabulated value of 50 kg/m³.

Moving on to hydrodynamic interactions, D_{\parallel} and D_{\perp} are inferred from the experimentally observed trajectories [35,57] and are shown in Fig. 2(b). The results agree with the Stokes-Einstein relations $D_i(z) = k_B T / [6\pi a \mu_i(z)]$, where $i \in \{\parallel, \perp\}$ and where μ_i are the components of the effective viscosity tensor [59]. The transverse component reads [60]:

$$\mu_{\parallel}(z) = \mu_0 \left(1 - \frac{9}{16} \zeta + \frac{1}{8} \zeta^3 - \frac{45}{256} \zeta^4 - \frac{1}{16} \zeta^5 \right)^{-1}, \quad (17)$$

with $\zeta = a/(z + H_p)$, and where μ_0 is the bulk viscosity. The normal component was derived in Ref. [59] as an infinite sum, which can be Padé approximated to within 1% numerical accuracy by [61]

$$\mu_{\perp}(z) = \mu_0 \frac{6(z+H)^2 + 9a(z+H) + 2a^2}{6(z+H)^2 + 2a(z+H)}. \quad (18)$$

These expressions, through the associated diffusion coefficients, are in agreement with the experimental data at room temperature and with $\mu_0 = 1$ mPas for water, as shown in Fig. 2(b). Combined with the previously mentioned equilibrium properties [see Eq. (16)], they can thus be used as inputs to compute the theoretical values of the fourth cumulant of X_t .

Comparison with theory.—Experimentally, the displacements X_t are used to estimate $\langle X_t^2 \rangle_c$ and $\langle X_t^4 \rangle_c$, computed using the method of sliding averages described in SM [35] and leading to Figs. 2(c) and 2(d). First, the effective diffusion constant, $\langle D_{\parallel} \rangle_0$ defined in Eq. (6), is

given numerically by $\langle D_{\parallel} \rangle_0 = 0.58 D_0$, where $D_0 = k_B T / (6\pi a \mu_0)$ is the bulk diffusion constant. This is in agreement with the experimental data shown in Fig. 2(c). Second, the short-time theoretical prediction in Eq. (10) correctly predicts the experimental data for $\langle X_t^4 \rangle_c$, with no adjustable parameter [see Fig. 2(d)]. Lack of data at long times makes it difficult to check the late-time prediction given by Eq. (11). This result can however be verified through numerical simulations, as shown in Fig. 2(d), where the simulation details are given in SM [35]. The whole range of experimental and numerical data can be reproduced, up to error bars, by the exact prediction of Eq. (9), where the eigenfunctions and eigenvalues of \mathcal{H} are computed numerically. We thus have a well-controlled experimental system with a MSD that is linear in time, at all times, as well as non-Gaussian statistics.

Distribution of displacements.—We now study the PDF $p(x, t)$ of the displacement x at time t , in order to determine in particular whether or not it displays apparent exponential tails, as often observed in BNGD [7,8,12,15,22,62–66] and other contexts [67]. We consider a class of systems bounded in the z direction, with a single maximum in $D_{\parallel}(z)$, as is the case in our simulations, experiments, and the simple channel model. First, at short times, it is well known [13,15,24,57] that

$$p(x, t) \simeq \int_{-H}^H dz p_0(z) \frac{e^{-x^2/[4D_{\parallel}(z)t]}}{\sqrt{4\pi D_{\parallel}(z)t}}. \quad (19)$$

An analysis of this expression shows that, for large x , one has $p(x, t) \simeq A e^{-x^2/4D_{\parallel}(z^*)t}$, where z^* is the point where $D_{\parallel}(z)$ is maximal. In SM [35], we compute A , and we show in Fig. 2(f) that such a Gaussian tail is quantitatively recovered in the numerical simulations and experiments.

At late times, the PDF can be analyzed using its moment-generating function $g(q, t) = \langle e^{qX_t} \rangle$, which reads:

$$g(q, t) = \left\langle e^{q \int_0^t dB_{x,s} \sqrt{2D_{\parallel}(Z_s)}} \right\rangle = \left\langle e^{q^2 \int_0^t ds D_{\parallel}(Z_s)} \right\rangle, \quad (20)$$

where the last equality is obtained by averaging over the Gaussian noise $dB_{x,s}$. Interestingly, $g(q, t) = \langle e^{q^2 Y_t} \rangle$ is related to the moment-generating function for the above-mentioned Taylor dispersion problem. We can thus use the tools introduced in the context of Taylor dispersion [68–70] to obtain the extreme tails of $p(x, t)$ at long times, with $p(x, t) \sim e^{-t f(x/t)}$. By extreme tails, we mean that $\xi = x/t$ is $\mathcal{O}(1)$, thus far from the diffusive scaling limit at late times where x/\sqrt{t} is $\mathcal{O}(1)$. In SM [35], we show that for large ξ ,

$$f(\xi) = \frac{1}{4D_{\parallel}(z^*)} \left[\xi + \operatorname{sgn}(\xi) \sqrt{\frac{D_{\parallel}''(z^*) |D_{\perp}(z^*)}{2}} \right]^2. \quad (21)$$

The paths contributing to $f(\xi)$ in this regime stay close to the region of maximal diffusivity, but they are rare and are exponentially suppressed with respect to paths which scale diffusively.

The presence of Gaussian tails is thus generic for the class of problems studied here, and the exponential tails seen in other diffusing-diffusivity models [13] are absent. The fact that $D_{\parallel}(z)$ has a maximal value is the main difference between our system and those considered in Ref. [13], where the diffusion constant is unbounded. In fact, it was already noted in Ref. [13] that the PDF tails are generally not strictly exponential, depending on the local diffusivity distribution. The Gaussian tails in our system contrast with the case of continuous time random walks [71], and diffusion in confined disordered media [12,64,65] or glassy [62,63] systems, where exponential tails are present. These situations tend to involve trapping, hopping, or caging mechanisms (possibly due to heterogeneities) which are absent in our system.

The late-time corrections to Gaussianity in the diffusive-scaling region are dominated by the fourth-order cumulant, which gives a correction to the PDF that decays as $\sim 1/t$ (see SM [35]). Finally, replacing $q = -ik$ in Eq. (20) gives the Fourier transform $\hat{p}(k, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} p(x, t)$. This can be computed numerically (see SM [35]). Taking the inverse Fourier transform gives a numerical evaluation of $p(x, t)$ in good agreement with the numerical and experimental PDFs (see Fig. S2 in SM [35]). We have also examined the case where the channel width is much smaller ($H_p = 5.5 \mu\text{m}$). Similar effects are seen, but the asymptotic regime of linear temporal growth of the fourth cumulant is attained much more quickly.

Conclusion.—We have addressed a physical realization of diffusing-diffusivity motion based on confined colloids by establishing a mapping onto Taylor dispersion, where the diffusivity formally corresponds to a flow field. This analogy gives quantitative predictions for the diffusion along the channel, which agree with experimental and numerical data with no additional fitting parameter apart from the physical ones obtained independently in the experiments. We have also shown that the tails of the PDF are not exponential but modified Gaussian in this generic class of models, both at short and long times. One should note that the effective diffusion constant along the channel only depends on the equilibrium properties of the process normal to the wall, and is otherwise independent of its dynamics. The fourth cumulant, however, depends on the precise details of the dynamics via the two-point probability density functions. The fourth cumulant thus carries extra information on the dynamics, and, as such, appears to be a key statistical observable that can further contribute to improve the experimental resolution for the inference of force maps and local transport properties in heterogeneous environments [72,73] and near surfaces [57].

The authors thank Joshua McGraw and Maxence Arutkin for interesting discussions. We acknowledge financial support from the European Union through the European Research Council under EMetBrown (ERC-CoG-101039103) grant. Views and opinions expressed are those of the authors only and do not necessarily reflect those of the European Union or the European Research Council. Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them. The authors also acknowledge financial support from the Agence Nationale de la Recherche under EMetBrown (ANR-21-ERCC-0010-01), Softer (ANR-21-CE06-0029), Fricolas (ANR-21-CE06-0039), and ComplexEncounters (ANR-21-CE30-0020) grants. Finally, we thank the Soft Matter Collaborative Research Unit, Frontier Research Center for Advanced Material and Life Science, Faculty of Advanced Life Science at Hokkaido University, Sapporo, Japan.

A. A. and M. L. contributed equally to this work.

*These authors contributed equally to this work.

†thomas.salez@cnsr.fr

‡yacine.amarouchene@u-bordeaux.fr

§thomas.guerin@u-bordeaux.fr

¶david.dean@u-bordeaux.fr

- [1] M. Aminian, F. Bernardi, R. Camassa, D. M. Harris, and R. M. McLaughlin, How boundaries shape chemical delivery in microfluidics, *Science* **354**, 1252 (2016).
- [2] P. C. Bressloff and J. M. Newby, Stochastic models of intracellular transport, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 135 (2013).
- [3] F. Höfling and T. Franosch, Anomalous transport in the crowded world of biological cells, *Rep. Prog. Phys.* **76**, 046602 (2013).
- [4] D. Ernst, M. Hellmann, J. Köhler, and M. Weiss, Fractional Brownian motion in crowded fluids, *Soft Matter* **8**, 4886 (2012).
- [5] I. M. Tolić-Nørrelykke, E. L. Munteanu, G. Thon, L. Oddershede, and K. Berg-Sørensen, Anomalous Diffusion in Living Yeast Cells, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 078102 (2004).
- [6] H. Shen, L. J. Tauzin, R. Baiyasi, W. Wang, N. Moringo, B. Shuang, and C. F. Landes, Single particle tracking: From theory to biophysical applications, *Chem. Rev.* **117**, 7331 (2017).
- [7] B. Wang, S. M. Anthony, S. C. Bae, and S. Granick, Anomalous yet Brownian, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106**, 15160 (2009).
- [8] B. Wang, J. Kuo, S. C. Bae, and S. Granick, When Brownian diffusion is not Gaussian, *Nat. Mater.* **11**, 481 (2012).
- [9] M. J. Skaug, J. Mabry, and D. K. Schwartz, Intermittent Molecular Hopping at the Solid-Liquid Interface, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 256101 (2013).
- [10] K. C. Leptos, J. S. Guasto, J. P. Gollub, A. I. Pesci, and R. E. Goldstein, Dynamics of Enhanced Tracer Diffusion in Suspensions of Swimming Eukaryotic Microorganisms, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 198103 (2009).

- [11] J. Guan, B. Wang, and S. Granick, Even hard-sphere colloidal suspensions display Fickian yet non-Gaussian diffusion, *ACS Nano* **8**, 3331 (2014).
- [12] I. Chakraborty and Y. Roichman, Disorder-induced Fickian, yet non-Gaussian diffusion in heterogeneous media, *Phys. Rev. Res.* **2**, 022020(R) (2020).
- [13] M. V. Chubynsky and G. W. Slater, Diffusing Diffusivity: A Model for Anomalous, yet Brownian, Diffusion, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 098302 (2014).
- [14] E. Yamamoto, T. Akimoto, A. Mitsutake, and R. Metzler, Universal Relation between Instantaneous Diffusivity and Radius of Gyration of Proteins in Aqueous Solution, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 128101 (2021).
- [15] A. V. Chechkin, F. Seno, R. Metzler, and I. M. Sokolov, Brownian yet Non-Gaussian Diffusion: From Superstatistics to Subordination of Diffusing Diffusivities, *Phys. Rev. X* **7**, 021002 (2017).
- [16] V. Sposini, A. Chechkin, and R. Metzler, First passage statistics for diffusing diffusivity, *J. Phys. A* **52**, 04LT01 (2018).
- [17] Y. Lanoiselée, N. Moutal, and D. S. Grebenkov, Diffusion-limited reactions in dynamic heterogeneous media, *Nat. Commun.* **9**, 4398 (2018).
- [18] Y. Lanoiselée and D. S. Grebenkov, A model of non-Gaussian diffusion in heterogeneous media, *J. Phys. A* **51**, 145602 (2018).
- [19] R. Jain and K. L. Sebastian, Diffusion in a crowded, rearranging environment, *J. Phys. Chem. B* **120**, 3988 (2016).
- [20] R. Jain and K. L. Sebastian, Diffusing diffusivity: Survival in a crowded rearranging and bounded domain, *J. Phys. Chem. B* **120**, 9215 (2016).
- [21] Q. Yin, Y. Li, F. Marchesoni, S. Nayak, and P. K. Ghosh, Non-Gaussian normal diffusion in low dimensional systems, *Front. Phys.* **16**, 33203 (2021).
- [22] J. M. Miotto, S. Pigolotti, A. V. Chechkin, and S. Roldán-Vargas, Length Scales in Brownian yet Non-Gaussian Dynamics, *Phys. Rev. X* **11**, 031002 (2021).
- [23] M. Hidalgo-Soria and E. Barkai, Hitchhiker model for Laplace diffusion processes, *Phys. Rev. E* **102**, 012109 (2020).
- [24] Y. Han, A. M. Alsayed, M. Nobili, J. Zhang, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh, Brownian motion of an ellipsoid, *Science* **314**, 626 (2006).
- [25] T. Munk, F. Höfling, E. Frey, and T. Franosch, Effective Perrin theory for the anisotropic diffusion of a strongly hindered rod, *Europhys. Lett.* **85**, 30003 (2009).
- [26] P. Czajka, J. M. Antosiewicz, and M. Długosz, Effects of hydrodynamic interactions on the near-surface diffusion of spheroidal molecules, *ACS Omega* **4**, 17016 (2019).
- [27] B. Felderhof, Effect of the wall on the velocity autocorrelation function and long-time tail of Brownian motion, *J. Phys. Chem. B* **109**, 21406 (2005).
- [28] J. Elgeti, R. G. Winkler, and G. Gompper, Physics of microswimmers—Single particle motion and collective behavior: A review, *Rep. Prog. Phys.* **78**, 056601 (2015).
- [29] S. Jeney, B. Lukić, J. A. Kraus, T. Franosch, and L. Forró, Anisotropic Memory Effects in Confined Colloidal Diffusion, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 240604 (2008).
- [30] K. Huang and I. Szlufarska, Effect of interfaces on the nearby Brownian motion, *Nat. Commun.* **6**, 1 (2015).
- [31] U. Choudhury, A. V. Straube, P. Fischer, J. G. Gibbs, and F. Höfling, Active colloidal propulsion over a crystalline surface, *New J. Phys.* **19**, 125010 (2017).
- [32] C. Hertlein, L. Helden, A. Gambassi, S. Dietrich, and C. Bechinger, Direct measurement of critical Casimir forces, *Nature (London)* **451**, 172 (2008).
- [33] L. Helden, R. Eichhorn, and C. Bechinger, Direct measurement of thermophoretic forces, *Soft Matter* **11**, 2379 (2015).
- [34] M. Matse, M. V. Chubynsky, and J. Bechhoefer, Test of the diffusing-diffusivity mechanism using near-wall colloidal dynamics, *Phys. Rev. E* **96**, 042604 (2017).
- [35] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.130.077101> for further experimental, numerical, and analytical details, which includes Refs. [36–40].
- [36] C. W. Gardiner, *Stochastic Methods for Physics, and Handbook for the Natural and Social Sciences*, Springer Series in Synergetics (Springer, New York, 2009).
- [37] B. Øksendal, *Stochastic Differential Equations* (Springer, New York, 2003).
- [38] C. Kurzthaler, S. Leitmann, and T. Franosch, Intermediate scattering function of an anisotropic active Brownian particle, *Sci. Rep.* **6**, 36702 (2016).
- [39] H. Cramér, *Mathematical Methods of Statistics* (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1946).
- [40] H. Touchette, The large deviation approach to statistical mechanics, *Phys. Rep.* **478**, 1 (2009).
- [41] W. Coffey and Y. P. Kalmykov, *The Langevin Equation: With Applications to Stochastic Problems in Physics, Chemistry and Electrical Engineering* (World Scientific, Singapore, 2012), Vol. 27.
- [42] N. Barton, On the method of moments for solute dispersion, *J. Fluid Mech.* **126**, 205 (1983).
- [43] R. R. Biswas and P. N. Sen, Taylor Dispersion with Absorbing Boundaries: A Stochastic Approach, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 164501 (2007).
- [44] S. Vedel, E. Hovad, and H. Bruus, Time-dependent Taylor–Aris dispersion of an initial point concentration, *J. Fluid Mech.* **752**, 107 (2014).
- [45] Z. Li, L. D’eramo, C. Lee, F. Monti, M. Yonger, P. Tabeling, B. Chollet, B. Bresson, and Y. Tran, Near-wall nanovelocimetry based on total internal reflection fluorescence with continuous tracking, *J. Fluid Mech.* **766**, 147 (2015).
- [46] T. Guérin and D. S. Dean, Force-Induced Dispersion in Heterogeneous Media, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 020601 (2015).
- [47] T. Guérin and D. S. Dean, Kubo formulas for dispersion in heterogeneous periodic nonequilibrium systems, *Phys. Rev. E* **92**, 062103 (2015).
- [48] A. Vilquin, V. Bertin, P. Souillard, G. Guyard, E. Raphaël, F. Restagno, T. Salez, and J. D. McGraw, Time dependence of advection-diffusion coupling for nanoparticle ensembles, *Phys. Rev. Fluids* **6**, 064201 (2021).
- [49] H. Brenner and D. A. Edwards, *Macrotransport Processes* (Butterworth-Heinemann, Boston, 1993).
- [50] G. Mercer and A. Roberts, A complete model of shear dispersion in pipes, *Jpn. J. Ind. Appl. Math.* **11**, 499 (1994).

- [51] V. Balakotaiah, H.-c. Chang, and F. Smith, Dispersion of chemical solutes in chromatographs and reactors, *Phil. Trans. R. Soc. A* **351**, 39 (1995), <http://www.jstor.org/stable/54461>.
- [52] S. Marbach and K. Alim, Active control of dispersion within a channel with flow and pulsating walls, *Phys. Rev. Fluids* **4**, 114202 (2019).
- [53] S.D. Watt and A.J. Roberts, The accurate dynamic modelling of contaminant dispersion in channels, *SIAM J. Appl. Math.* **55**, 1016 (1995).
- [54] A. Alexandre, T. Guérin, and D.S. Dean, Generalized Taylor dispersion for translationally invariant microfluidic systems, *Phys. Fluids* **33**, 082004 (2021).
- [55] A. W. Lau and T. C. Lubensky, State-dependent diffusion: Thermodynamic consistency and its path integral formulation, *Phys. Rev. E* **76**, 011123 (2007).
- [56] Y. Avni, S. Komura, and D. Andelman, Brownian motion of a charged colloid in restricted confinement, *Phys. Rev. E* **103**, 042607 (2021).
- [57] M. Lavaud, T. Salez, Y. Louyer, and Y. Amarouchene, Stochastic inference of surface-induced effects using Brownian motion, *Phys. Rev. Res.* **3**, L032011 (2021).
- [58] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1991).
- [59] H. Brenner, The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface, *Chem. Eng. Sci.* **16**, 242 (1961).
- [60] H. Faxen, Die Bewegung einer starren Kugel längs der Achse eines mit zäher Flüssigkeit gefüllten Rohres, *Arkiv Mat. Astron. Fys.* **17**, 1 (1923).
- [61] M. A. Bevan and D. C. Prieve, Hindered diffusion of colloidal particles very near to a wall: Revisited, *J. Chem. Phys.* **113**, 1228 (2000).
- [62] P. Chaudhuri, L. Berthier, and W. Kob, Universal Nature of Particle Displacements Close to Glass and Jamming Transitions, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 060604 (2007).
- [63] F. Rusciano, R. Pastore, and F. Greco, Fickian Non-Gaussian Diffusion in Glass-Forming Liquids, *Phys. Rev. Lett.* **128**, 168001 (2022).
- [64] C. Xue, X. Zheng, K. Chen, Y. Tian, and G. Hu, Probing non-Gaussianity in confined diffusion of nanoparticles, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 514 (2016).
- [65] C. Xue, X. Shi, Y. Tian, X. Zheng, and G. Hu, Diffusion of nanoparticles with activated hopping in crowded polymer solutions, *Nano Lett.* **20**, 3895 (2020).
- [66] R. Pastore, A. Ciarlo, G. Pesce, F. Greco, and A. Sasso, Rapid Fickian yet Non-Gaussian Diffusion after Subdiffusion, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 158003 (2021).
- [67] A. C. Silva, R. E. Prange, and V. M. Yakovenko, Exponential distribution of financial returns at mesoscopic time lags: A new stylized fact, *Physica (Amsterdam)* **344A**, 227 (2004).
- [68] P. Haynes and J. Vanneste, Dispersion in the large-deviation regime. Part 2. Cellular flow at large Péclet number, *J. Fluid Mech.* **745**, 351 (2014).
- [69] P. Haynes and J. Vanneste, Dispersion in the large-deviation regime. Part 1: Shear flows and periodic flows, *J. Fluid Mech.* **745**, 321 (2014).
- [70] M. Kahlen, A. Engel, and C. Van den Broeck, Large deviations in Taylor dispersion, *Phys. Rev. E* **95**, 012144 (2017).
- [71] E. Barkai and S. Burov, Packets of Diffusing Particles Exhibit Universal Exponential Tails, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 060603 (2020).
- [72] A. S. Serov, F. Laurent, C. Floderer, K. Perronet, C. Favard, D. Muriaux, N. Westbrook, C. L. Vestergaard, and J.-B. Masson, Statistical tests for force inference in heterogeneous environments, *Sci. Rep.* **10**, 3783 (2020).
- [73] A. Frishman and P. Ronceray, Learning force fields from stochastic trajectories, *Phys. Rev. X* **10**, 021009 (2020).

Supplementary Information for Non-Gaussian diffusion near surfaces

A. Alexandre, M. Lavaud, N. Fares, E. Millan, Y. Louyer, T. Salez, Y. Amarouchene, T. Gu erin and D. S. Dean

I. THEORETICAL FORMALISM

A. Cumulants of the horizontal displacement

The fourth cumulant is obtained by direct computation:

$$\langle X_t^4 \rangle_c \equiv \langle X_t^4 \rangle - 3\langle X_t^2 \rangle^2 = 12 \int_0^t ds \int_0^t ds' [\langle D_{\parallel}(Z_s)D_{\parallel}(Z_{s'}) \rangle - \langle D_{\parallel}(Z_s) \rangle \langle D_{\parallel}(Z_{s'}) \rangle], \quad (\text{S1})$$

where we have used Wick's theorem. The translational invariance in the x direction means that all odd cumulants are zero. The cumulant can be rewritten as

$$\begin{aligned} \langle X_t^4 \rangle_c &= 12 \int_0^t ds \int_0^t ds' \langle [D_{\parallel}(Z_s) - \langle D_{\parallel}(Z_s) \rangle] [D_{\parallel}(Z_{s'}) - \langle D_{\parallel}(Z_{s'}) \rangle] \rangle, \\ &= 12 \left\langle \left\{ \int_0^t ds [D_{\parallel}(Z_s) - \langle D_{\parallel}(Z_s) \rangle] \right\}^2 \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{S2})$$

The latter equation has the same Kubo-type structure as the second cumulant in the Taylor dispersion problem [1]. Interestingly, from the last expression in Eq. (S2), we see that $\langle X_t^4 \rangle_c$ takes always positive values, regardless of the expression of $D_{\parallel}(z)$.

To proceed, we introduce the propagator $p(z|z'; t)$, *i.e.* the probability to go from z' at time zero to z at time t , for the process Z_t . The propagator obeys:

$$\frac{\partial p(z|z'; t)}{\partial t} = -\mathcal{H} p(z|z'; t), \quad (\text{S3})$$

where the operator \mathcal{H} acts on the variable z , and is given by Eq. (1) of the main text, with the initial condition $p(z|z'; 0) = \delta(z - z')$. In this framework, for the process X_t , when Z_t starts from equilibrium, one has:

$$\langle X_t^4 \rangle_c = 24 \int_0^t ds \int_0^s ds' \int_{-H}^H dz D_{\parallel}(z) \int_{-H}^H dz' D_{\parallel}(z') [p(z|z'; s - s') - p_0(z)] p_0(z'). \quad (\text{S4})$$

We now introduce the left and right eigenfunctions, respectively $\psi_{L\lambda}$ and $\psi_{R\lambda}$, of \mathcal{H} which obey:

$$\mathcal{H}^\dagger \psi_{L\lambda} = \lambda \psi_{L\lambda}, \quad \mathcal{H} \psi_{R\lambda} = \lambda \psi_{R\lambda}, \quad (\text{S5})$$

with λ the associated eigenvalue and \mathcal{H}^\dagger the adjoint operator of \mathcal{H} , which is in general not self-adjoint. The solution of Eq. (S3) for $p(z|z'; t)$ then has the decomposition:

$$p(z|z'; t) = \sum_{\lambda} \psi_{R\lambda}(z) \psi_{L\lambda}(z') \exp(-\lambda t). \quad (\text{S6})$$

The right eigenfunctions satisfy the no-flux boundary condition:

$$\left\{ D_{\perp}(z) \left[\frac{d\psi_{R\lambda}}{dz} + \beta V'(z) \psi_{R\lambda}(z) \right] \right\}_{z=\pm H} = 0, \quad (\text{S7})$$

and one can show [2] that the left eigenfunctions satisfy the Neumann condition: $\frac{d}{dz} \psi_{L\lambda}(z)|_{z=\pm H} = 0$. The eigenfunctions corresponding to $\lambda = 0$ can be written as: $\psi_{R0}(z) = p_0(z)$ and $\psi_{L0}(z) = 1$, so that they respect the normalization condition $\int dz \psi_{R0}(z) \psi_{L0}(z) = 1$. Using this representation of $p(z|z'; t)$ in the Kubo formula of Eq. (S4), the fourth cumulant can be rewritten as:

$$\langle X_t^4 \rangle_c = 24 \int_{-H}^H dz \int_{-H}^H dz' D_{\parallel}(z) D_{\parallel}(z') p_0(z') \sum_{\lambda > 0} \left[\frac{t}{\lambda} - \frac{1}{\lambda^2} + \frac{\exp(-\lambda t)}{\lambda^2} \right] \psi_{R\lambda}(z) \psi_{L\lambda}(z'), \quad (\text{S8})$$

which is Eq. (9) of the main text. In principle, Eq. (S8) can be computed explicitly if the relevant eigenfunctions and eigenvalues are known, however in most cases, they are not known explicitly. Nevertheless, they can still be computed numerically using standard numerical packages and thus used to predict the full temporal behavior of $\langle X_t^4 \rangle_c$. In contrast, the short-time and long-time behaviors can be extracted analytically from Eq. (S8), as explained in the following subsection.

B. Asymptotic behavior of the fourth cumulant

In the limit where $t \rightarrow 0$, Eq. (S8) simplifies to:

$$\langle X_t^4 \rangle_c \underset{t \rightarrow 0}{\simeq} 12 t^2 \int_{-H}^H dz \int_{-H}^H dz' D_{\parallel}(z) D_{\parallel}(z') p_0(z') \sum_{\lambda > 0} \psi_{R\lambda}(z) \psi_{L\lambda}(z'). \quad (\text{S9})$$

Furthermore, the completeness relation leads to:

$$\sum_{\lambda > 0} \psi_{R\lambda}(z) \psi_{L\lambda}(z') = \delta(z - z') - p_0(z). \quad (\text{S10})$$

Then, Eq. (S9) becomes:

$$\langle X_t^4 \rangle_c \underset{t \rightarrow 0}{\simeq} 12 t^2 \left[\langle D_{\parallel}^2 \rangle_0 - \langle D_{\parallel} \rangle_0^2 \right]. \quad (\text{S11})$$

The short-time behavior of the fourth cumulant is thus quadratic in time, and is proportional to the variance of D_{\parallel} with respect to the equilibrium measure.

The fourth cumulant can also be computed in the limit where $t \rightarrow \infty$, *i.e.* for $t \gg \lambda_1^{-1}$, where λ_1 is the first non-zero eigenvalue of \mathcal{H} . This is done by using a formulation in terms of Green's functions [3, 4], which can be shown to be intimately linked to the macro-transport theory [5]. In this case, Eq. (S8) simplifies to:

$$\langle X_t^4 \rangle_c \underset{t \rightarrow +\infty}{\simeq} 24 (D_4 t - C_4), \quad (\text{S12})$$

with

$$D_4 = \int_{-H}^H dz \int_{-H}^H dz' D_{\parallel}(z) D_{\parallel}(z') p_0(z') \sum_{\lambda > 0} \frac{\psi_{R\lambda}(z) \psi_{L\lambda}(z')}{\lambda}, \quad (\text{S13})$$

and

$$C_4 = \int_{-H}^H dz \int_{-H}^H dz' D_{\parallel}(z) D_{\parallel}(z') p_0(z') \sum_{\lambda > 0} \frac{\psi_{R\lambda}(z) \psi_{L\lambda}(z')}{\lambda^2}. \quad (\text{S14})$$

Using the method described in [1] (see Section III. A therein), we obtain:

$$D_4 = \left\langle \frac{[J(z) e^{\beta V(z)}]^2}{D_{\perp}(z)} \right\rangle_0, \quad J(z) = \int_{-H}^z dz' \exp[-\beta V(z')] [D_{\parallel}(z') - \langle D_{\parallel} \rangle_0]. \quad (\text{S15})$$

This form is particularly useful to carry out numerical computations with arbitrary potentials and diffusion tensors. One can also show that:

$$C_4 = \langle R^2 \rangle_0 - \langle R \rangle_0^2, \quad R(z) = \int_{-H}^z dz' \frac{J(z') \exp[\beta V(z')]}{D_{\perp}(z')}. \quad (\text{S16})$$

C. Analytical solutions for narrow channels

In this part, we consider the simple case where there is no potential and where the channel has a sufficiently narrow width with respect to the particle size so that the diffusion constant can be taken to vary quadratically within the channel:

$$D_{\perp}(z) = D_{\perp 0} \left(1 - \frac{z^2}{H^2} \right), \quad D_{\parallel}(z) = D_{\parallel 0} \left(1 - \frac{z^2}{H_s^2} \right), \quad (\text{S17})$$

where H_s a characteristic length that can be considered as a diffusive slip length when $H_s > H$ and D_{\perp} vanishes at $z = \pm H$. The coefficients $D_{\perp 0}$ and $D_{\parallel 0}$ depend on the effective channel height H and a . The quadratic model of the diffusion constant in the height direction has been proposed in a theoretical context by a number of authors [6, 7]. In Fig. S1(b), we have compared the superposition approximation for the local components of the diffusion tensor to simple quadratic fits for a narrow channel. As one might expect, due to the narrowness of the channel, this approximation works fairly well.

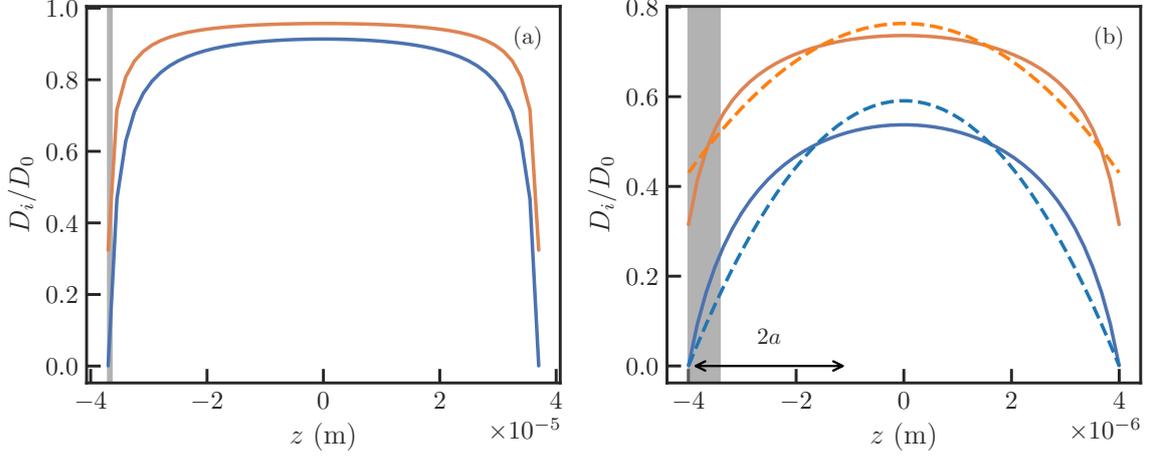


FIG. S1. (a) Perpendicular and parallel diffusion coefficients, D_{\perp} (blue) and D_{\parallel} (orange), as functions of vertical coordinate z , for a channel width $H_p = H + a = 40 \mu\text{m}$, in the superposition approximation (see Eq. (S57)), using the parameters of the experiment. The grey region has width l_B and represents the region where the particle remains typically localized due to gravity. (b) Same as previous panel, apart from the value of the width, which is $H_p = H + a = 5.5 \mu\text{m}$. We also show here the quadratic approximations to D_{\perp} and D_{\parallel} (dashed orange and blue lines). The arrow represents the diameter $2a$ of the bead.

In the absence of an external potential, one has $p_0(z) = (2H)^{-1}$ and the effective longitudinal diffusion constant is given by:

$$\langle D_{\parallel} \rangle_0 = D_{\parallel 0} \left(1 - \frac{H^2}{3H_s^2} \right). \quad (\text{S18})$$

Using Eqs. (S15,S16), we find:

$$D_4 = \frac{2D_{\parallel 0}^2 H^6}{135D_{\perp 0} H_s^4}, \quad C_4 = \frac{D_{\parallel 0}^2 H^8}{405D_{\perp 0}^2 H_s^4}. \quad (\text{S19})$$

Since the diffusivities show quadratic profiles, a more detailed analysis, involving full time dependence is available. In fact, here the operator \mathcal{H} (see Eq. (1)) is self adjoint and its eigenvalues and normalized eigenfunctions are given by:

$$\psi_n(z) = \sqrt{\frac{2n+1}{2H}} P_n\left(\frac{z}{H}\right), \quad \lambda_n = \frac{D_{\parallel 0}}{H^2} n(n+1), \quad (\text{S20})$$

where P_n denotes the n^{th} degree Legendre polynomial.

If we write $D_{\parallel}(z)$ in terms of Legendre polynomials, we get:

$$\frac{D_{\parallel}(z)}{D_{\parallel 0}} = \left(1 - \frac{H^2}{3H_s^2} \right) P_0\left(\frac{z}{H}\right) - \frac{2H^2}{3H_s^2} P_2\left(\frac{z}{H}\right). \quad (\text{S21})$$

From Eq. (S8), the full time dependent behavior of the fourth cumulant is then given by:

$$\frac{\langle X_t^4 \rangle_c}{24} = \frac{2D_{\parallel 0}^2 H^6}{135D_{\perp 0} H_s^4} t - \frac{D_{\parallel 0}^2 H^8}{405D_{\perp 0}^2 H_s^4} \left[1 - \exp\left(-\frac{6D_{\perp 0} t}{H^2}\right) \right], \quad (\text{S22})$$

which is Eq. (15) in the main text. From the latter, one can recover the late time corrections given in Eq. (S19). This solution of the fourth cumulant can be extended to arbitrary expressions of D_{\parallel} as long as it can be expressed on the basis of Legendre polynomials:

$$D_{\parallel}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} d_n P_n\left(\frac{z}{H}\right), \quad d_n = \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^1 d\zeta P_n(\zeta) D_{\parallel}(\zeta H). \quad (\text{S23})$$

The fourth cumulant reads in this general case:

$$\frac{\langle X_t^4 \rangle_c}{24} = \sum_{n \geq 1} \left[\frac{H^2}{D_{\perp 0} n(n+1)} t - \frac{H^4}{D_{\perp 0}^2 n^2(n+1)^2} + \frac{H^4 e^{-\frac{D_{\perp 0}}{H^2} n(n+1)t}}{D_{\perp 0}^2 n^2(n+1)^2} \right] \frac{d_n^2}{2n+1}. \quad (\text{S24})$$

D. Probability distribution function of lateral displacement

The probability distribution function (PDF) of the displacement X_t can be analysed by considering the corresponding cumulant generating function:

$$g(q, t) = \langle e^{qX_t} \rangle = \left\langle e^{q \int_0^t \sqrt{2D_{\parallel}(Z_s)} dB_{x,s}} \right\rangle = \left\langle e^{q^2 \int_0^t D_{\parallel}(Z_s) ds} \right\rangle, \quad (\text{S25})$$

where in the last equality we have averaged over the Brownian increments $dB_{x,s}$ which are independent of Z_s . This has the form of a functional of the process Z_s :

$$g(\mu, t) = \left\langle e^{\mu \int_0^t u(Z_s) ds} \right\rangle, \quad (\text{S26})$$

where $\mu = q^2$ and $u(z) = D_{\parallel}(z)$. Written this way, we see the mathematical resemblance between the diffusing diffusivity problem and Taylor dispersion in a velocity field $u(z)$:

$$Y_t = \int_0^t u(Z_s) ds, \quad (\text{S27})$$

at the level of the generating functions of the two processes. The cumulant generating function, by definition, yields the cumulants of Y_t via

$$g(\mu, t) = \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu^n}{n!} \langle Y_t^n \rangle_c \right]. \quad (\text{S28})$$

The functional $g(\mu, t)$ can be evaluated by using the Feynman-Kac formula [8] as $g(\mu, t) = \langle G(\mu, t, z) \rangle_0$, where G satisfies the equation:

$$\frac{\partial G(\mu, t, z)}{\partial t} = [-\mathcal{H}^\dagger + \mu D_{\parallel}(z)] G(\mu, t, z), \quad G(\mu, t=0, z) = 1. \quad (\text{S29})$$

Similar equations appear for the diffusion of anisotropic objects [9, 10]. If one determines the eigenvalues $\lambda(\mu)$ of $\mathcal{H}^\dagger - \mu D_{\parallel}(z)$, then we obtain:

$$g(\mu, t) = \sum_{\lambda(\mu)} e^{-\lambda(\mu)t} \int_{-H}^H dz p_0(z) \phi_{R,\lambda}(z) \int_{-H}^H dz' \phi_{L,\lambda}(z'), \quad (\text{S30})$$

where $\phi_{R,\lambda}, \phi_{L,\lambda}$ are respectively the right and left eigenfunctions of $\mathcal{H}^\dagger - \mu D_{\parallel}(z)$.

At late times, the solution is dominated by the smallest eigenvalue $\lambda_0(\mu)$ of the operator $\mathcal{H}^\dagger - \mu D_{\parallel}(z)$:

$$g(\mu, t) = e^{-\lambda_0(\mu)t} \int_{-H}^H dz p_0(z) \phi_{R,0}(z) \int_{-H}^H dz' \phi_{L,0}(z'), \quad (\text{S31})$$

where

$$\mathcal{H}^\dagger \phi_{R,0}(z) - \mu D_{\parallel}(z) \phi_{R,0}(z) = \lambda_0(\mu) \phi_{R,0}(z). \quad (\text{S32})$$

Note that the prefactor is obtained from the initial condition $g(\mu, t = 0) = 1$. Comparing with the definition (S28) of the cumulants via the generating function, this result then implies that at late times:

$$-\lambda_0(\mu)t = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu^n}{n!} \langle Y_t^n \rangle_c. \quad (\text{S33})$$

This formula means that all cumulants of Y_t (and also all cumulants of X_t) scale as t for large times:

$$\langle Y_t^n \rangle_c \underset{t \rightarrow \infty}{\simeq} u_n t, \quad (\text{S34})$$

and the coefficients u_n are found by considering the series expansion of $\lambda_0(\mu)$ near $\mu = 0$, hence $u_n = -(\partial_\mu^n \lambda_0)_{\mu=0}$. This gives an alternative method of computing the late time behavior of the cumulants using perturbation theory and one can check that it agrees with the Kubo formula used in the Letter for the second and fourth cumulants.

E. Convergence to Gaussian statistics in the diffusive scaling regime.

The goal of this section is to establish how the PDF $p(x, t)$ converges to a Gaussian when $x = \xi\sqrt{t}$ (this, in the diffusive regime), in the large time limit. We notice that the Fourier transform of $p(x, t)$ written $\hat{p}(k, t)$ is obtained by setting $q = -ik$ in the moment generating function [$g(q, t) = \hat{p}(k, t)$]. Thus, p can be recovered by taking the inverse Fourier transform of g :

$$p(x = \xi\sqrt{t}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik\xi\sqrt{t}} \hat{p}(k, t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{t}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{k} e^{i\tilde{k}\xi} g\left(-i\frac{\tilde{k}}{\sqrt{t}}, t\right), \quad (\text{S35})$$

where we have set $\tilde{k} = k\sqrt{t}$ in the second equality. Now, we may formally use Eq.(S28) to write:

$$p(x = \xi\sqrt{t}, t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{t}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{k} \exp\left[i\tilde{k}\xi + \sum_{n=1}^{\infty} (-\tilde{k}^2)^n \frac{\langle Y_t^n \rangle_c}{t^n n!}\right] \quad (\text{S36})$$

$$\underset{t \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{1}{2\pi\sqrt{t}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{k} \exp\left[i\tilde{k}\xi + \sum_{n=1}^{\infty} (-\tilde{k}^2)^n \frac{u_n t}{t^n n!}\right], \quad (\text{S37})$$

where we have used the previously determined behavior $\langle Y_t^n \rangle_c \simeq u_n t$ at large times. We see that all terms with $n \geq 2$ in this expansion are proportional to t^{1-n} and can thus be treated as perturbative terms when $t \rightarrow \infty$. In particular, keeping only the term $n = 2$ leads to:

$$p(x = \xi\sqrt{t}, t) \underset{t \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{1}{2\pi\sqrt{t}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{k} e^{i\tilde{k}\xi - u_1 \tilde{k}^2} \left(1 + \frac{u_2 \tilde{k}^4}{2t}\right). \quad (\text{S38})$$

Using $u_1 = \langle D_{||} \rangle_0$ and $u_2 = 2D_4$ and performing the integral leads to:

$$p(x = \xi\sqrt{t}, t) \underset{t \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{1}{\sqrt{4\pi t \langle D_{||} \rangle_0}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\langle D_{||} \rangle_0}\right) \left\{1 + \frac{D_4}{16 t \langle D_{||} \rangle_0^4} [12\langle D_{||} \rangle_0^2 (1 - \xi^2) + \xi^4]\right\}. \quad (\text{S39})$$

The above derivation basically recovers the first terms of the Gram Charlier series of type A used in the analysis of non-Gaussian [11] random variables. We thus see that in the diffusive scaling regime, non-Gaussian statistics decay with time. This is of course compatible with the observation, made in the main text, that the non-Gaussianity parameter $\alpha(t) = \langle X_t^4 \rangle_c / \langle X_t^2 \rangle_c^2 \sim 1/t$ at late times. In the next section, we will see that the only trace of non-Gaussian statistics at very late times is in the extreme value statistics where the central limit theorem does not apply.

F. Gaussian tail of the displacement PDF at short times

At short times, where one ignores the change in the height Z_t and so treat it as a constant, the displacement PDF reads:[12–15]

$$p(x, t) = \int_{-H}^H dz \frac{1}{Z} e^{-\beta V(z)} \times \frac{e^{-\frac{x^2}{4D_{||}(z)t}}}{\sqrt{4\pi D_{||}(z)t}}, \quad (\text{S40})$$

where $\mathcal{Z} = \int_{-H}^H dz e^{-\beta V(z)}$. In this section, we analyze the tails of $p(x, t)$ given by the above expression for the parameters of the experiment. To make analytical calculations easier, we use a simplified form for $D_{\parallel}(z)$ which is correct both near the wall (at leading order) and far from the wall (at next-to-leading order when $z \rightarrow \infty$)

$$D_{\parallel}(\tilde{z}) \simeq D_0 \frac{\nu + 2\tilde{z}}{2\tilde{z} + 3\nu}, \quad \nu = \frac{9a}{16}, \quad (\text{S41})$$

with $\tilde{z} = z + H$, so that $\tilde{z} = 0$ corresponds to the situation where the particle touches the wall. This simplified expression differs by less than 8% from Eq. (17) in the main text. Next, we note that in our experiment the length l_B is much smaller than the distance between the plates of the channel, so that we can ignore the presence of the upper-wall. Most of the contribution to p for large x comes from the regions where the local diffusivity is largest, hence for large z , where $\beta V \simeq \tilde{z}/l_B$.

We now write p as

$$p(x, t) = \int_0^{\infty} d\tilde{z} \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{e^{-f(\tilde{z})}}{\sqrt{4\pi D_{\parallel}(\tilde{z})t}}, \quad f(\tilde{z}) = \frac{x^2}{4D_{\parallel}(\tilde{z})t} + \frac{\tilde{z}}{l_B}. \quad (\text{S42})$$

Let us define z^* the value of \tilde{z} for which $f'(\tilde{z}) = 0$. A simple calculation shows that

$$f(z^*) = \frac{x^2}{4D_0 t} + x \sqrt{\frac{\nu}{l_B D_0 t}} - \frac{\nu}{2l_B}, \quad (\text{S43})$$

$$f''(z^*) = 4 \frac{\sqrt{D_0 t}}{l_B^{3/2} \sqrt{\nu} x}, \quad D_{\parallel}(z^*) = \frac{D_0 \sqrt{l_B} x}{2\sqrt{D_0 \nu t} + \sqrt{l_B} x}. \quad (\text{S44})$$

We now evaluate p in Eq. (S42) with the saddle-point method:

$$p(x, t) \simeq \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{1}{\sqrt{2D_{\parallel}(z^*)t f''(z^*)}} e^{-f(z^*)}. \quad (\text{S45})$$

We note that $f(z^*)$, given by Eq. (S43), is quadratic in x , so that the tail of p is clearly of Gaussian form for large x . This expression is in excellent agreement at large x with the experimental and numerical results, see Fig. 2(f) in the main text.

G. Extreme value statistics

Here, we consider contributions to the PDF at large values of x corresponding to trajectories which diffuse much further than the typical (diffusive) ones. The probability of these rare events can be computed using large deviation theory. The reader is referred to [16] for a standard introduction written for physicists. If we consider the moment generating function in the form of Eq. (S25), we see that for q large, paths which are highly dispersed dominate the functional. The large deviation analysis for Taylor dispersion was carried out in Refs. [17–19] and we adapt the analysis there to study the diffusing diffusivity model under consideration here.

The tails of the displacement PDF are obtained by analyzing the limit $q \rightarrow \infty$ in the moment generating function. We are sampling the large dispersion regime where Z_t stays close to z^* where $D_{\parallel}(z)$ attains its maximum. We make the physically relevant assumption that that z^* is not located at the wall. We thus look for an eigenfunction $\phi_{R,0}$ that is localized near $z = z^*$. Writing $z = z^* + \frac{\zeta}{|q|^\alpha}$, for some $\alpha > 0$, the eigenvalue equation for $\phi_{R,0}(z) = \psi_0(\zeta)$ simplifies at leading order in $q \rightarrow \infty$:

$$\left\{ |q|^{2\alpha} D_{\perp}(z^*) \frac{d^2}{d\zeta^2} + \lambda_0(q) + q^2 \left[D_{\parallel}(z^*) - \frac{1}{2} |D_{\parallel}''(z^*)| \frac{\zeta^2}{|q|^{2\alpha}} \right] \right\} \psi(\zeta) = 0. \quad (\text{S46})$$

We see that we have to take $\alpha = 1/2$ so that ψ does not depend on q . We recognize the quantum harmonic oscillator problem, so that we directly write the lowest eigenvalue solution:

$$\psi_0(\zeta) \propto \exp \left[-\sqrt{\frac{|D_{\parallel}''(z^*)|}{8D_{\perp}(z^*)}} \zeta^2 \right], \quad \lambda_0(q) = |q| \sqrt{\frac{|D_{\parallel}''(z^*)| D_{\perp}(z^*)}{2}} - q^2 D_{\parallel}(z^*). \quad (\text{S47})$$

If we assume the large deviation form of $p(x, t) \sim e^{-tf(x/t)}$ (up to exponential prefactors), we find that

$$g(q, t) \sim \int dx e^{-tf(\frac{x}{t})+qx} \sim \int d\xi e^{t[q\xi - f(\xi)]} \sim \exp \left\{ \max_{\xi} [q\xi - f(\xi)]t \right\}, \quad (\text{S48})$$

where we have used the saddle point method and the notation $\xi = x/t$. Since we already know that $g(q, t) \propto \exp[-t\lambda_0(q)]$, we see that

$$-\lambda_0(q) = \max_{\xi} [q\xi - f(\xi)]. \quad (\text{S49})$$

Hence, the minimal eigenvalue $-\lambda_0(q)$ is the Legendre transform of the large deviation function f [17–19]. Inverting the Legendre transform we obtain:

$$f(\xi) = \max_q [q\xi + \lambda_0(q)]. \quad (\text{S50})$$

The behavior of f for large x is obtained by taking the Legendre transform of $\lambda_0(q)$ for large $|q|$ given by Eq. (S47), this leads to:

$$f(\xi) \underset{|\xi| \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{4D_{\parallel}(z^*)} \left[\xi + \text{sign}(\xi) \sqrt{\frac{|D_{\parallel}''(z^*)|D_{\perp}(z^*)}{2}} \right]^2 + \mathcal{O}(1), \quad (\text{S51})$$

which is Eq. (21) in the main text. This means that the PDF of the displacement $p(x, t) \sim e^{-tf(x/t)}$ has the form of a shifted Gaussian, with a diffusivity given by the maximal value $D_{\parallel}(z^*)$, however the weight of these paths is strongly suppressed by the way the Gaussian is centered.

Finally, the large deviation function for small ξ can be simply computed from the second moment and reads:

$$f(\xi) = \frac{\xi^2}{4\langle D_{\parallel} \rangle_0}, \quad (\text{S52})$$

which matches with the result in the diffusive regime where $x = \mathcal{O}(\sqrt{t})$.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The experimental data presented in the main text corresponds to spherical polystyrene colloids of nominal radius $1.5 \mu\text{m}$ purchased from Polybead[®]. The ensemble of particles that are tracked have reached their equilibrium distribution due to the lag time between the insertion of the particles and the beginning of the measurement protocol. In the latter, a single sphere is three-dimensionally tracked using a self-calibrated interferometric method based on Mie Holography [15].

A previously-calibrated plane wave (wavelength 532 nm) illuminates a dilute colloidal suspension. The light scattered by a given particle interferes with the incident beam in the focal plane of a $\times 100$ -objective and the interference pattern, called hologram, is magnified toward a CCD camera. Then, the strong dependencies of a hologram on both the physical properties and the position of the sphere lead to the precise measurement of the aforementioned characteristics. The first 10000 holograms are fitted to determine the physical properties of the sphere, namely its radius and optical index. Those physical properties are then set and all the holograms are fitted, leading to the trajectory of the sphere, and, after its statistical analysis, to the observables depicted in the main text.

The experimental equilibrium PDF p_0 shown in Fig. 2(a) of the main text is obtained by binning the z position of the sphere on a logarithmic normal grid.

The ensemble averages required in the computation of the experimental second and fourth cumulants (see Eqs. (6) and (7)) depicted in Fig. 2(c,d) of the main text, are obtained through sliding temporal averages, assuming ergodicity:

$$\langle X_t^n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} [x(t+t_j) - x(t_j)]^n \equiv \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} [\Delta x(t|t_j)]^n, \quad (\text{S53})$$

where $n, N \in \mathbb{N}$, $x(t)$ is the x position of the sphere at time t , and where $t_j = j f_a^{-1}$ with the frame rate $f_a = 100 \text{ Hz}$ of the acquisition.

The experimental local diffusion coefficients depicted in Fig. 2(b) of the main text are obtained by a stochastic force inference algorithm [20]. An unbiased estimator \hat{d} of the local diffusion coefficient in the x direction (the adaptation to the z direction being straightforward) is built as follows:

$$\hat{d}(t_j) = \frac{[\Delta x(\delta t | t_{j-1}) + \Delta x(\delta t | t_j)]^2}{4\delta t} + \frac{\Delta x(\delta t | t_{j-1})\Delta x(\delta t | t_j)}{2\delta t}, \quad (\text{S54})$$

where δt is a chosen multiple of f_a^{-1} and $\Delta x(\delta t | t_j)$ is the distance travelled by the sphere over a time δt and starting at t_j . Each of the above values of \hat{d} corresponds to a given height $H + z$ and their distribution is estimated on a normal grid $\{\tilde{z}\}$ with a polynomial function basis of order 3: $\sum a_k(\tilde{z})(H + z)^k$, in which the a_k are real functions. The accuracy of the method is confirmed *a posteriori* by the agreement with the theoretical predictions, as shown in Fig. 2. We also note that the first term on the right-hand side of Eq. (S54) arises from the temporal linearity of the MSD (see Eq. (6) of the main text) while the second one is a correction that allows us to estimate accurately the local diffusion coefficients close to the surface ($H + z \leq 100$ nm) where the experimental data is scarce.

Finally, several observables that stem from the sphere's trajectory – which include the ones described above – depend on the physical parameters of the system, namely B , l_D and l_B defined in Eq. (16) of the main text. These parameters are thus fitted simultaneously to increase the method's precision.

III. NUMERICAL SIMULATIONS

We consider hereafter the three overdamped Langevin equations:

$$\begin{cases} dX_t = \sqrt{2D_{\parallel}(Z_t)} dB_{x,t} \\ dY_t = \sqrt{2D_{\parallel}(Z_t)} dB_{y,t} \\ dZ_t = D'_{\perp}(Z_t)dt - \beta D_{\perp}(Z_t)V'(Z_t)dt + \sqrt{2D_{\perp}(Z_t)} dB_{z,t}, \end{cases} \quad (\text{S55})$$

where the first right-hand-side term of the last equation corresponds to the spurious force in the Ito convention, and where $dB_{x,t}$, $dB_{y,t}$ and $dB_{z,t}$ are independent Brownian increments. The simulation takes into account the bottom and top walls positioned at $\pm H_p$. The potential $V(z)$ is given by Eq. (16) of the main text.

The effective viscosity perpendicular to a single wall is given by Eq. (18) of the main text. In the case of the relatively wide channel studied experimentally, we can use the superposition approximation and estimate the excess drag forces with respect to the bulk ones as the sum of the corresponding contributions from the individual surfaces. The total effective viscosities are thus given by:

$$\mu_i^T(z) - \mu_0 \simeq \mu_i^+(z) - \mu_0 + \mu_i^-(z) - \mu_0, \quad (\text{S56})$$

with $i \in \{\parallel, \perp\}$, and where $\mu_i^{\pm}(z)$ denote the individual effective viscosities near both walls. The Stokes-Einstein relation then gives:

$$D_i(z) \simeq \frac{k_B T}{6\pi a [\mu_i^+(z) + \mu_i^-(z) - \mu_0]}. \quad (\text{S57})$$

We plot $D_{\parallel}(z)$ and $D_{\perp}(z)$ for $H_p = 40\mu\text{m}$ in Fig. S1(a), and for $H_p = 5.5\mu\text{m}$ in Fig. S1(b). Also shown for comparison are the parabolic approximations for the narrow-channel case.

We discretize Eq. (S55) by using an Euler scheme where solutions are approximated by $X_t(t) \approx X_n(t_n)$, $Y_t(t) \approx Y_n(t_n)$ and $Z_t(t) \approx Z_n(t_n)$, with $t_n = n\Delta t$, Δt being the simulation time step. The increments $dB_{k,t}$ ($k \in \{x, y, z\}$) are approximated by $\Delta B_{k,n} = W_{k,n}$, where $W_{k,n}$ are independent Gaussian-distributed random variables of zero mean and unit variance. This leads to the discrete stochastic equations:

$$\begin{cases} X_{n+1} = X_n + \sqrt{2D_{\parallel}(Z_n)} W_{x,n} \sqrt{\Delta t} \\ Y_{n+1} = Y_n + \sqrt{2D_{\parallel}(Z_n)} W_{y,n} \sqrt{\Delta t} \\ Z_{n+1} = Z_n + D'_{\perp}(Z_n)\Delta t - \beta D_{\perp}(Z_n)V'(Z_n)\Delta t + \sqrt{2D_{\perp}(Z_n)} W_{z,n} \sqrt{\Delta t}. \end{cases} \quad (\text{S58})$$

We numerically integrate (S58) with $\Delta t = 0.01$ s, for a total time of 1000 s, with identical physical parameters as the experimental ones. The system is allowed to first equilibrate in the vertical direction. From approximately 12 million

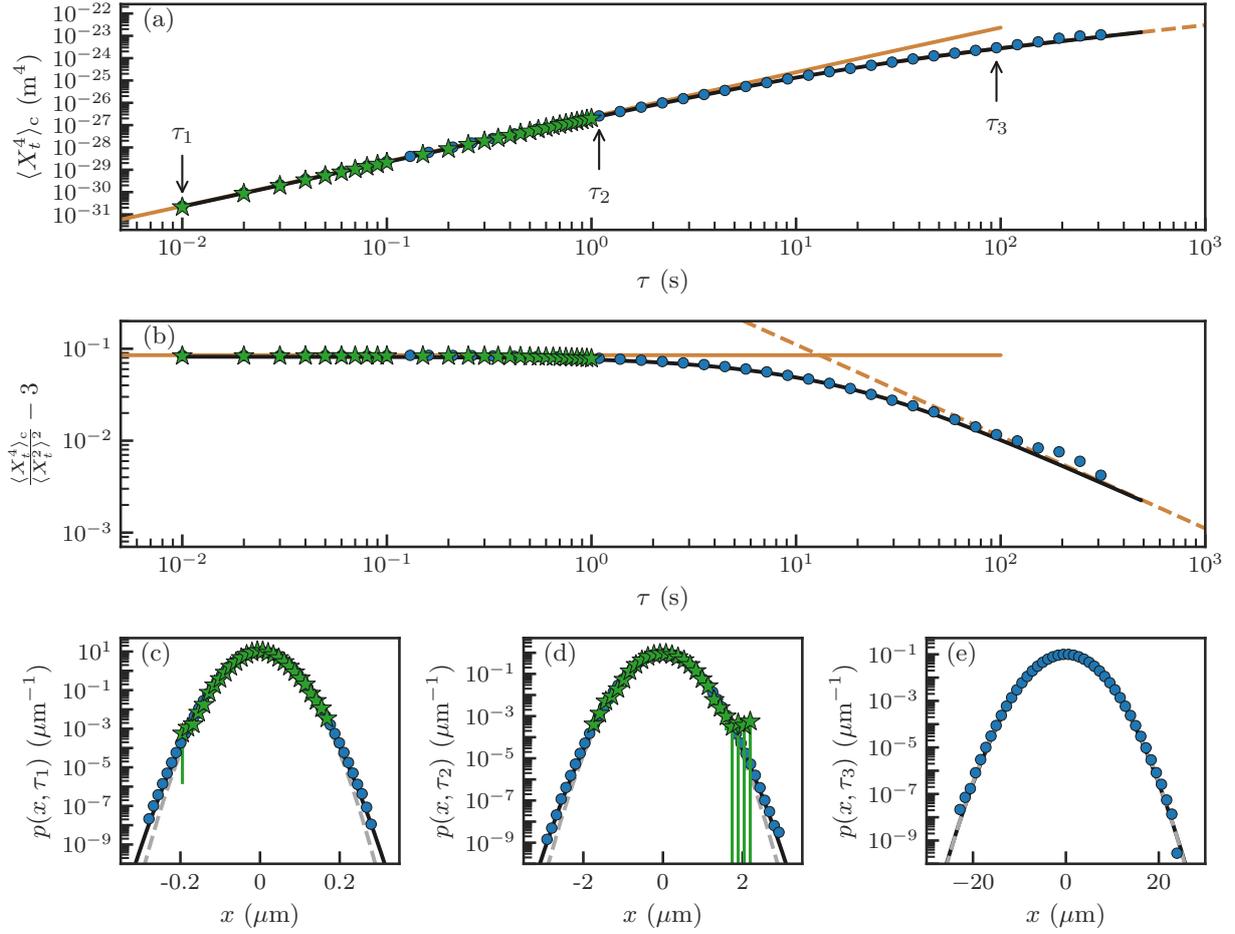


FIG. S2. Fourth cumulant (a), and rescaled fourth cumulant (b) as functions of time, for $H_p = 40 \mu\text{m}$. Green stars: experimental data. Blue dots: simulation data. Orange solid and dashed lines: asymptotic predictions (see main text). Solid black lines: exact theory at all times (see main text). The three last panels correspond to the PDF $p(x, t)$ for (c) $t = \tau_1 = 0.01$ s, (d) $t = \tau_2 = 1.09$ s and (e) $t = \tau_3 = 95.4$ s. Green stars: experimental data. Blue dots: simulation data. Grey dashed lines: late time Gaussian distribution given by the first term of Eq. (S39). Solid black lines: exact prediction obtained by numerically inverting the Fourier transform $\hat{p}(k, t) = g(q = -ik, t)$ given by Eq. (S31).

trajectories, we extract the numerical fourth cumulant $\langle X_t^4 \rangle_c$ at all times using the PDF $p(x, \tau)$ of displacements $x = X_{t+\tau} - X_t$ generated from sliding temporal averaging. Specifically, the fourth cumulant is numerically calculated from:

$$\langle X_{t=\Delta\tau}^4 \rangle_c = \int_{-\infty}^{+\infty} u^4 P(u, \Delta\tau) du - 3 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} u^2 P(u, \Delta\tau) du \right]^2. \quad (\text{S59})$$

Finally, as shown in Fig. 2(d) of the main text and in Fig. S2, the numerical results are in good agreement with both theoretical and experimental results, for a channel with $H_p = 40 \mu\text{m}$. We have also carried out numerical simulations for a much narrower channel, *i.e.* with $H_p = 5.5 \mu\text{m}$, but otherwise using the same parameters as the ones in the experimental setup. The results are shown in Fig. S3.

-
- [1] Alexandre, A., Guérin, T. & Dean, D. S. Generalized Taylor dispersion for translationally invariant microfluidic systems. *Phys. Fluids* **33**, 082004 (2021).
 [2] Gardiner, C. W. *Stochastic methods for physics, and handbook for the natural and social sciences* (Springer Series in Synergetics, 2009).

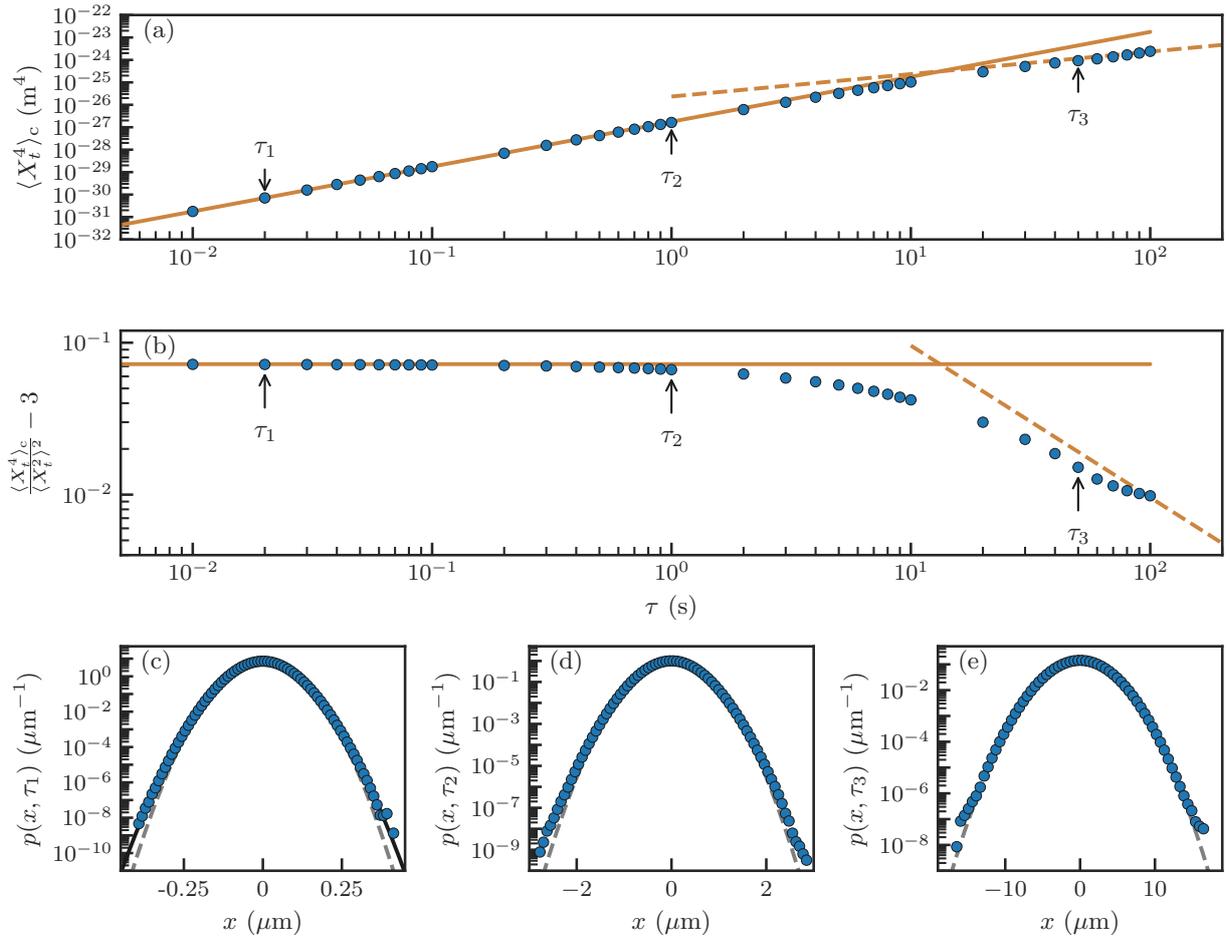


FIG. S3. Fourth cumulant (a), and rescaled fourth cumulant (b) as functions of time, for $H_p = 5.5 \mu\text{m}$. Blue dots: simulation data. Orange solid and dashed lines: asymptotic predictions (see main text). Solid black lines: exact theory at all times (see main text). The three last panels correspond to the PDF $p(x, t)$ for (c) $t = \tau_1 = 0.01\text{s}$, (d) $t = \tau_2 = 1.09\text{s}$ and (e) $t = \tau_3 = 95.4\text{s}$. Blue circles: simulation data. Grey dashed lines: late time Gaussian distribution given by the first term of Eq. (S39). Solid black lines: exact prediction obtained by numerically evaluating the expression of p at short-times given by Eq. (S40).

- [3] Guérin, T. & Dean, D. S. Force-induced dispersion in heterogeneous media. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 020601 (2015).
- [4] Guérin, T. & Dean, D. S. Kubo formulas for dispersion in heterogeneous periodic nonequilibrium systems. *Phys. Rev. E* **92**, 062103 (2015).
- [5] Brenner, H. & Edwards, D. A. *Macrotransport Processes* (Butterworth-Heinemann, 1993).
- [6] Lau, A. W. & Lubensky, T. C. State-dependent diffusion: Thermodynamic consistency and its path integral formulation. *Phys. Rev. E* **76**, 011123 (2007).
- [7] Avni, Y., Komura, S. & Andelman, D. Brownian motion of a charged colloid in restricted confinement. *Phys. Rev. E* **103**, 042607 (2021).
- [8] Øksendal, B. *Stochastic differential equations* (Springer, New-York, 2003).
- [9] Munk, T., Höfling, F., Frey, E. & Franosch, T. Effective perren theory for the anisotropic diffusion of a strongly hindered rod. *EPL (Europhysics Letters)* **85**, 30003 (2009).
- [10] Kurzthaler, C., Leitmann, S. & Franosch, T. Intermediate scattering function of an anisotropic active brownian particle. *Scientific reports* **6**, 1–11 (2016).
- [11] Cramér, H. *Mathematical methods of statistics* (Princeton university press, 1946).
- [12] Chubynsky, M. V. & Slater, G. W. Diffusing diffusivity: A model for anomalous, yet brownian, diffusion. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 098302 (2014).
- [13] Han, Y. *et al.* Brownian motion of an ellipsoid. *Science* **314**, 626–630 (2006).
- [14] Chechkin, A. V., Seno, F., Metzler, R. & Sokolov, I. M. Brownian yet non-gaussian diffusion: from superstatistics to subordination of diffusing diffusivities. *Phys. Rev. X* **7**, 021002 (2017).
- [15] Lavaud, M., Salez, T., Louyer, Y. & Amarouchene, Y. Stochastic inference of surface-induced effects using brownian

- motion. *Phys. Rev. Res.* L032011 (2021). Publisher: APS.
- [16] Touchette, H. The large deviation approach to statistical mechanics. *Phys. Rep.* **478**, 1–69 (2009).
- [17] Haynes, P. & Vanneste, J. Dispersion in the large-deviation regime. part 2. cellular flow at large pécelet number. *J. Fluid Mech.* **745**, 351–377 (2014).
- [18] Haynes, P. & Vanneste, J. Dispersion in the large-deviation regime. part 1: shear flows and periodic flows. *J. Fluid Mech.* **745**, 321–350 (2014).
- [19] Kahlen, M., Engel, A. & Van den Broeck, C. Large deviations in taylor dispersion. *Phys. Rev. E* **95**, 012144 (2017).
- [20] Frishman, A. & Ronceray, P. Learning force fields from stochastic trajectories. *Phys. Rev. X* **10**, 021009 (2020).



Numerical simulations of confined Brownian-yet-non-Gaussian motion

Elodie Millan^a, Maxime Lavaud^b, Yacine Amarouchene^a, and Thomas Salez^b

Univ. Bordeaux, CNRS, LOMA, UMR 5798, 33400 Talence, France

Received 4 November 2022 / Accepted 20 March 2023

© The Author(s), under exclusive licence to EDP Sciences, SIF and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

Abstract Brownian motion is a central scientific paradigm. Recently, due to increasing efforts and interests towards miniaturization and small-scale physics or biology, the effects of confinement on such a motion have become a key topic of investigation. Essentially, when confined near a wall, a particle moves much slower than in the bulk due to friction at the boundaries. The mobility is therefore locally hindered and space-dependent, which in turn leads to the apparition of so-called multiplicative noises, and associated non-Gaussianities which remain difficult to resolve at all times. Here, we exploit simple, optimized and efficient numerical simulations to address Brownian motion in confinement in a broad range and quantitative way. To do so, we integrate the overdamped Langevin equation governing the thermal dynamics of a negatively-buoyant single spherical colloid within a viscous fluid confined by two rigid walls, including surface charges. From the produced large set of long random trajectories, we perform a complete statistical analysis and extract all the key quantities, such as the probability distributions in displacements and their main moments. In particular, we propose a novel method to compute high-order cumulants by reducing convergence problems, and employ it to efficiently characterize the inherent non-Gaussianity of the confined process.

1 Introduction

Brownian motion is the random movement of a microparticle due to thermal agitation. This name was given in reference to Robert Brown, a botanist, who observed in 1828 for the first time the erratic trajectories of pollen grains, using a microscope [1]. He concluded that this motion was not from a living source since he observed the same phenomenon with grains of inorganic matter, like minute fragments of window glass or mineral substances. In 1905, Albert Einstein [2], William Sutherland [3] and Marian Von Smoluchowski [4], physically modelled Brownian motion, and independently calculated the diffusion coefficient of a single particle, assuming that matter is discontinuous. In 1909, Jean Perrin [5] validated Einstein's theory by studying both the distribution and the agitation of microparticles in suspension. Moreover, doing so, he experimentally measured the Avogadro number, proving the atomic nature of matter, and was thus awarded the Nobel Prize in 1926. Besides, from this work, it then became clear that Brownian motion can be a probe of conservative forces.

In 1908, Paul Langevin [6] developed the equation that governs Brownian trajectories using the fundamental principle of dynamics, and taking into account both the viscous Stokes force and a new stochastic force representing the effect of momentum transfer from collisions with solvent molecules. It is worth stressing that many variations and applications around Brownian motion in the bulk are continuously explored nowadays, and some of the key underlying hypotheses and concepts remain at the heart of epistemological discussions [7, 8].

In the second half of the 20th century, the rise of miniaturization triggered the need for a further understanding of interfacial and confinement effects on colloidal mobility [9–11]. Almost ninety years after the Einstein-Sutherland-Smoluchowski theory, a seminal study of Brownian motion near rigid walls was performed [12]. In the latter, the space-dependent wall-friction-induced reduction in the average planar diffusion coefficient of confined colloids was revealed. This result triggered a novel research activity on Brownian motion in confinement [13–20], with implications in single-molecule force spectroscopy [21, 22], and surface-force measurements [23, 24]. Random and active motion of microalgae near boundaries may also be impacted by the existence of an altered mobility in confinement [25]. A key feature of confined Brownian motion is the emergence of multiplicative noises due to the space-dependent diffusion constants near walls. A direct

E. Millan and M. Lavaud have equally contributed to this work.

^a e-mail: yacine.amarouchene@u-bordeaux.fr

^b e-mail: thomas.salez@cnrs.fr (corresponding author)

implication of such noises is the non-Gaussianity of the particle's displacement distributions [26–45], despite the mean-square displacements (MSDs) remain linear in time (as expected for a classical Brownian process). Moving beyond rigid confinement at equilibrium, the influence of fluctuating interfaces on Brownian point-like tracers was investigated theoretically [46], and experimentally [47], as well as the effects of wall adhesion [48–50]. Besides, fluid and soft boundaries were considered [51–54], and Taylor dispersion in confinement was investigated [55–57].

While simple Brownian motion has been numerically modelled in the bulk (see Ref. [58] for a tutorial), as well as in more complicated cases involving confinement and interactions [59–63], an efficient and quantitative numerical approach allowing for a broad-range characterization of non-Gaussianities, is lacking to date. In this article, we aim at filling this gap. We describe how one can model the thermal dynamics of a negatively-buoyant spherical colloidal particle between two rigid walls, including surface charges. After recalling the overdamped Langevin equation including spurious forces, we solve it using an optimized numerical scheme, and investigate the full displacement statistics. As a central outcome of our work, we show in particular that special care needs to be taken in order to avoid convergence issues when computing high-order cumulants from Brownian realizations.

2 Model

2.1 Bulk Langevin equation

We consider a colloidal particle of radius a , immersed in a fluid of dynamic shear viscosity η_0 . In the bulk, the particle motion is described by the Langevin equation [6]:

$$m\ddot{\vec{r}}(t) = -\gamma\dot{\vec{r}}(t) + \vec{F}(\vec{r}(t)) + \sqrt{2k_B T \gamma} \vec{w}(t), \quad (1)$$

where $\vec{r}(t) = [r_x(t), r_y(t), r_z(t)]$ is the particle center of mass position at time t , $m = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho$ is the particle mass, ρ is the particle density, $\gamma = 6\pi\eta_0 a$ is the bulk Stokes drag coefficient, k_B is the Boltzmann constant, T is the temperature, $\vec{F} = -\vec{\nabla}V$ is the total conservative force deriving from the potential $V[\vec{r}(t)]$, and $\sqrt{2k_B T \gamma} \vec{w}(t)$ is the stochastic Langevin force accounting for the random impacts of surrounding fluid molecules. In the following, the projected equations along x and y being independent and similar, we only consider the x axis. The two relevant spatial directions are thus indexed by $i = x, z$, corresponding to the coordinates $r_x(t) = x_t$ and $r_z(t) = z_t$. We model $\vec{w}(t) = [w_x(t), w_y(t), w_z(t)]$ as a Gaussian white noise of zero mean $\langle w_i(t) \rangle = 0$, and delta-correlated variance $\langle w_i(t)w_j(t') \rangle = \delta_{ij}\delta(t-t')$, where $\langle \cdot \rangle$ indicates the ensemble average, δ_{ij} the Kronecker symbol and δ the Dirac distribution.

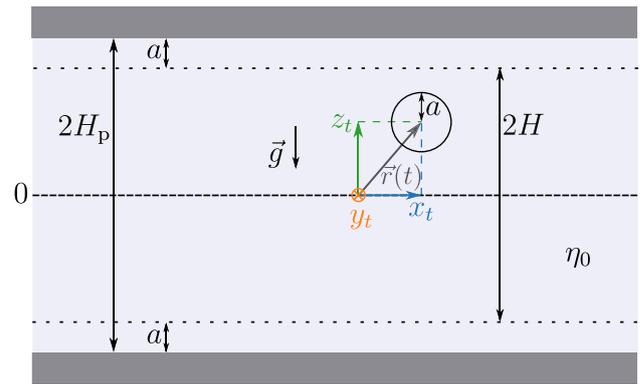


Fig. 1 Schematic of the system in the (x, y) plane. A particle of radius a diffuses in three dimensions in a fluid of viscosity η_0 , between two rigid and flat walls separated by a distance $2H_p = 2H + 2a$. Besides, and in addition to gravity, we consider specific repulsive screened electrostatic potentials induced by surface charges on the particle and the walls, which are common in experiments [24] but do not affect the generality of the numerical approach developed here

The inertial term $m\ddot{\vec{r}}$ can be further neglected in the overdamped regime, which is reached when considering times greater than the inertial time scale $m/\gamma \approx 50$ ns, for $a = 1.5 \mu\text{m}$, $\rho = 1050 \text{ kg m}^{-3}$ and $\eta_0 = 1 \text{ mPas}$. We note that, for a colloidal particle in a solvent, the underdamped Langevin equation is anyway not necessarily appropriate since there is no clear separation of time scales between hydrodynamic back flow and momentum relaxation [64].

2.2 Overdamped Langevin equation in confinement

We now consider that the particle is confined between two rigid and flat walls separated by a distance $2H_p$, as shown in Fig. 1. The gravitational acceleration \vec{g} is oriented along $-z$. We further suppose that the particle and walls are negatively charged in water, inducing electrostatic interactions. Due to the presence of a surface-charged particle between two surface-charged planes in a dielectric medium, field reflections on the walls are expected [65]. These reflections can be seen as electric fields created by the image charges of the particle on the top and bottom walls. Here, we simplify the problem by considering a large-enough gap, so that we can ignore the contribution of such reflections. In addition, the Coulombian electrostatic interactions are screened by the ions present in water. Taking into account gravity and assuming a linear superposition of the Debye-Hückel screened electrostatic interactions from each wall, the total potential energy $V(z)$ reads:

$$\frac{V(z)}{k_B T} = B \left[e^{-(H+z)/l_D} + e^{-(H-z)/l_D} \right] + \frac{H+z}{l_B}, \quad (2)$$

where B is a dimensionless electrostatic magnitude related to the particle and wall surface-charge densi-

ties [66], l_D is the Debye length, $l_B = k_B T / (g \Delta m)$ is the Boltzmann length, and $\Delta m = m - \frac{4}{3} \pi a^3 \rho_f$ is the particle buoyant mass with ρ_f the fluid density.

Moreover, the presence of the walls modifies the particle mobilities in both the x and z directions, in an anisotropic fashion. Therefore, the Stokes drag coefficients now become space and direction dependent, and we note them $\gamma_i(z) = 6\pi a \eta_i(z)$, with $\eta_i(z)$ the local effective viscosities. Assuming a linear superposition of the contributions of each wall, one has [12, 67]:

$$\eta_i(z) \simeq \eta_i^{(1)}(H+z) + \eta_i^{(1)}(H-z) - \eta_0, \quad (3)$$

where we invoked the single-wall expressions $\eta_i^{(1)}$. When neglecting slippage at the wall [68], the latter are given by the functional forms [9]:

$$\eta_x^{(1)}(u) = \eta_0 \frac{1}{1 - \frac{9}{16}\xi + \frac{1}{8}\xi^3 - \frac{45}{256}\xi^4 - \frac{1}{16}\xi^5}, \quad (4)$$

with $\xi = a/(u+a)$, and:

$$\eta_z^{(1)}(u) = \eta_0 \frac{6u^2 + 9au + 2a^2}{6u^2 + 2au}, \quad (5)$$

where the last expression is a Padé approximation [69] of the complete formula [9, 70], valid with less than 1% error. We note that, in the horizontal direction x , we have omitted the supplementary logarithmic correction for the mobility in the very near vicinity of the wall [71], as this region is typically not accessed in practice due to the electrostatic repulsion between the particle and the walls [24].

Invoking the Stokes-Einstein relation, we then construct the local diffusion coefficients, as:

$$D_i(z) = \frac{k_B T}{\gamma_i(z)}. \quad (6)$$

For illustration, typical diffusion-coefficient profiles are show in Fig. 2a near the bottom rigid wall, and in Fig. 2b for two rigid walls.

We can then rewrite Eq. (1) in the overdamped regime for a particle between two rigid walls, as:

$$\begin{cases} \frac{dx_t}{dt} = \sqrt{2D_x(z_t)} w_x(t), \\ \frac{dz_t}{dt} = \sqrt{2D_z(z_t)} w_z(t) + \frac{\mathcal{F}_z(z_t)}{\gamma_z(z_t)}, \end{cases} \quad (7)$$

with $\mathcal{F}_z(z_t) = -V'(z_t)$, where the prime indicates one derivative with respect to the argument. We stress that, since we consider the overdamped regime, we need to specify further the interpretation of the noise. We adopt the Itô convention, and there is thus an additional spurious drift to consider, as explained in details in Sect. 2.3. Eventually, at long time scales, the system

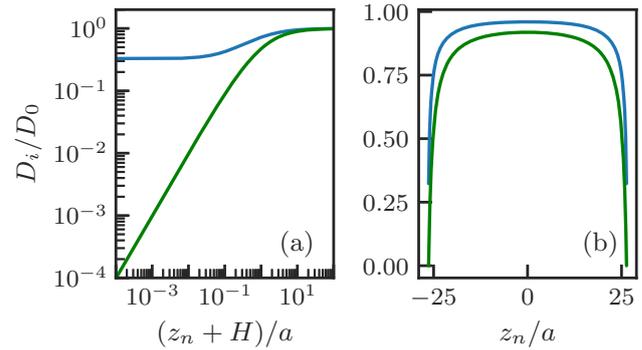


Fig. 2 Diffusion coefficients D_i along x (blue) and z (green), normalized by the bulk value $D_0 = k_B T / (6\pi a \eta_0)$ [2], as functions of the rescaled discrete vertical coordinate z_n/a , as obtained from Eqs. (3), (4), (5), (6), with $z_n = z_t$ for $t = n\delta t$. Two typical situations are considered: **a** near the bottom rigid wall, with the particle-wall contact point shifted here to correspond to $z_n = 0$; **b** between two rigid walls

must reach equilibrium, and one should recover the canonical Gibbs-Boltzmann distribution in position:

$$P_{eq}(z) = \frac{e^{-\beta V(z)}}{\int_{-H}^{+H} dz' e^{-\beta V(z')}} \quad (8)$$

with $\beta = 1/(k_B T)$, and using $V(z)$ from Eq. (2).

2.3 Spurious drift

One can observe that the noise magnitude $\sqrt{2D_i(z_t)}$ in Eq. (7) depends on the random variable z_t itself – a feature which is thus usually referred to as “multiplicative noise”. It requires a specific treatment in stochastic calculus, the basics of which being recalled hereafter. Let us rewrite the vertical projection of Eq. (7) in a differential form, as:

$$dz_t = [U(z_t) + A(z_t)w_z(t)]dt, \quad (9)$$

with $A(z_t) = \sqrt{2D_z(z_t)}$, and where $U(z_t)$ is an unknown drift velocity at this stage. For integration, we consider a small time interval between t and $t + \tau$. Since there is an intrinsic ambiguity in the evaluation of A on this interval, we introduce a parameter $\alpha \in [0, 1]$ that characterizes the chosen evaluation instant $t + \alpha\tau$. Note that there are two common conventions: i) $\alpha = 0$, i.e. the Itô convention; and ii) $\alpha = 1/2$, i.e. the Stratonovich convention. Imposing the steady state of the associated Fokker-Planck equation to be given by the Gibbs-Boltzmann distribution (see Eq. (8) for the marginal in position), one eventually gets for all conventions [72, 73]:

$$z_{t+\tau} = z_t + \left[\frac{\mathcal{F}_z(z_t)}{\gamma_z(z_t)} + (1 - \alpha)A(z_t)A'(z_t) + A(z_t)w_z(t) \right] \tau, \quad (10)$$

where we have identified $U(z_t) = \mathcal{F}_z(z_t)/\gamma_z(z_t) + (1 - \alpha)A(z_t)A'(z_t)$. By comparison with Eq. 7, we see the

appearance of a convention-dependent spurious drift velocity $(1 - \alpha)A(z_t)A'(z_t) = (1 - \alpha)D'_z(z_t)$. Without this correction brought to the discretized overdamped Langevin equation, the simulated z_t realizations would not satisfy the Gibbs-Boltzmann distribution at long times, which is a necessary condition. In the following, we choose the Itô convention ($\alpha = 0$) for the practical numerical integration.

2.4 Numerical simulations

We discretize the problem through an Euler scheme, by considering a discrete time $t = n\delta t$, with n a positive integer and δt the numerical time step. We write $r_i(t)$ as $r_{i,n}$, (x_t, z_t) as (x_n, z_n) , and $w_i(t)$ as $w_{i,n}$. The discrete noises $w_{i,n}$ are chosen as independent Gaussian noises, each with zero mean and $1/\delta t$ variance. Specifically, to generate $w_{i,n}$, we first generate a pair of uniformly-distributed random numbers using the Mersenne-Twister generator [74]. Then, we transform the latter pair into a Gaussian-distributed random variable using the Box-Muller algorithm [75, 76]. From the discretization of the horizontal projection of Eq. (7), and from Eq. (10) for the vertical projection, we get the discrete overdamped Langevin equation in the Itô convention:

$$\begin{cases} x_{n+1} = x_n + \sqrt{2D_x(z_n)}w_{x,n}\delta t \\ z_{n+1} = z_n + [D'_z(z_n) - \beta D_z(z_n)V'(z_n) \\ \quad + \sqrt{2D_z(z_n)}w_{z,n}]\delta t. \end{cases} \quad (11)$$

To ensure thermalization in the vertical direction, and avoid unnecessary equilibration delays, we enforce the initial conditions $(x_0, z_0) = (0, z_0)$, with z_0 randomly sampled from the Gibbs-Boltzmann distribution of Eq. (8), using an inverse transformation sampling [77]. In the following, each particle trajectory is simulated with $\delta t = 0.01$ s, $a = 1.5$ μm , $\eta_0 = 1$ mPa.s, $B = 5.0$, $l_B = 526$ nm, and $l_D = 88$ nm, in order to reproduce a realistic experimental situation [24]. A typical trajectory is shown in Fig. 3a, for the 1000 first seconds. To make sure that the equilibrium along the vertical direction is reached, we verify that the Gibbs-Boltzmann distribution of Eq. (8) is reached, without any free parameter, as shown in Fig. 3b. This distribution, together with Eq. (2), provides a direct feeling of the electrostatic depletion near the bottom wall. Without such an electrostatic contribution, the probability of presence would just be a single exponential function, that would be maximal at the wall, as in the historical Perrin's experiments [5].

We run N_s simulations. Each simulation produces a trajectory of N_t points in time. The simulations are performed using *Python* [78], and each of these can take several seconds of real computation time for $N_t = 10^6$, as shown in Fig. 4. For $N_s = 2 \cdot 10^6$ trajectories with $N_t = 10^6$, we would need several months of real computation time. To reduce the computational time, we use *Cython* [79], which allows to keep the flexibility and

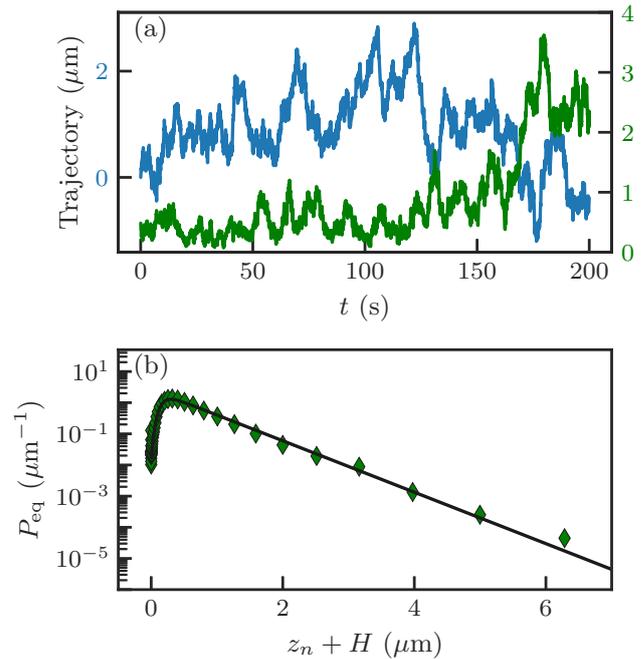


Fig. 3 **a** Typical numerically-simulated trajectory of a Brownian particle confined by two rigid walls, in presence of gravity and surface charges. The blue and green lines respectively represent x_n and $z_n + H$, for the first 10^4 points over a total of $N_t = 10^6$ points, using a time step $\delta t = 0.01$ s. **b** Long-term distribution of the wall-particle distance $z_n + H$. The solid line corresponds to Eqs. (2) and (8), with $a = 1.5$ μm , $B = 5.0$, $l_B = 526$ nm, $l_D = 88$ nm, and $H_p = 40$ μm

ease of use of *Python*. As shown in Fig. 4, for $N_t > 10^4$, simulations using *Cython* are a hundred times faster than the ones using *Python*.

3 Results

3.1 Mean square displacements

After having verified above that the simulated system reaches equilibrium properly, one can now turn to the investigation of the dynamical properties of interest. Let us start with the canonical and well-documented quantities, i.e. the Mean Squared Displacements (MSDs), which are defined as [80]:

$$\langle \Delta r_i^2 \rangle(\tau) = \langle [r_i(t + \tau) - r_i(t)]^2 \rangle, \quad (12)$$

where the ensemble average $\langle \cdot \rangle$ is computed in practice from an average $\langle \cdot \rangle_t$ over time t . At all time lags τ for the horizontal direction, and at small time lags for the vertical one, the MSDs are linear in τ , as shown in Fig. 5. Indeed, the absence of a preliminary ballistic regime is expected for the governing overdamped Langevin equation (see Eq. (11)). In the bulk, one would have $\langle \Delta r_i^2 \rangle(\tau) = 2D_0\tau$. However, in the confine-

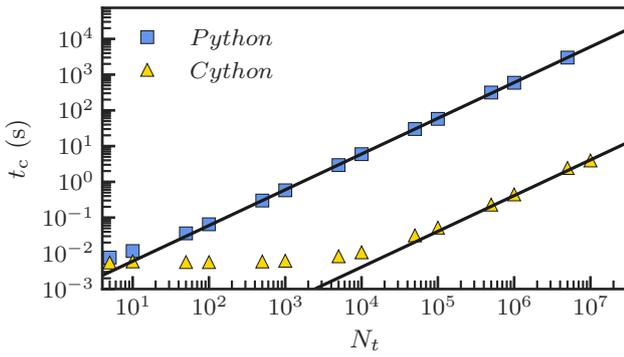


Fig. 4 Real computational times t_c as functions of the total number N_t of points in a given simulated trajectory, using both *Python* and *Cython*, as indicated. The solid lines correspond to the best linear regressions, from which we find $t_c(s) = 6 \cdot 10^{-4}N_t$ for *Python*, and $t_c(s) = 4 \cdot 10^{-7}N_t$ for *Cython*

ment situation at stake here, the prefactor is modified. One may expect instead:

$$\langle \Delta r_i^2 \rangle (\tau) = 2 \langle D_i \rangle_0 \tau, \tag{13}$$

where $\langle \cdot \rangle_0 = \int_{-H}^{+H} dz (\cdot) P_{\text{eq}}(z)$ is the spatial average over the Gibbs-Boltzmann distribution (see Eq. 8).

Moreover, in Fig. 5b, one observes that the vertical MSD eventually reaches a plateau at large time lags with a value close to l_B^2 . This saturation corresponds to the fact that the vertical range is limited by gravity, which effectively traps the particle near the bottom wall. The plateau value can be computed from:

$$\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \langle \Delta z_t^2 \rangle = \int_{-2H}^{+2H} d(\Delta z_t) \Delta z_t^2 P(\Delta z_t, \tau_\infty), \tag{14}$$

where $P(\Delta z_t, \tau)$ is the Probability Density Function (PDF) of the vertical displacement Δz_t at time lag τ , that tends to $P(\Delta z_t, \tau_\infty)$ when $\tau \rightarrow +\infty$ (see Eq. 20) as discussed in the corresponding section. As shown in Fig. 5, Eqs. (13) and (14) capture well the numerical data, with no free parameter.

3.2 Fourth-order cumulants in displacements

Beyond the MSDs studied in the previous section, i.e. the second-order cumulants of the displacements, one can study higher-order cumulants. Such higher-order cumulants – and especially the horizontal one – are particularly interesting in order to characterize the inherent non-Gaussianity of the confined Brownian process. The third cumulants $\langle \Delta r_i^3 \rangle_c$ are zero, since there is no external drift and $\langle \Delta r_i \rangle = 0$. Therefore, we focus on the fourth cumulants of the displacements:

$$\langle \Delta r_i^4 \rangle_c = \langle \Delta r_i^4 \rangle - 3 \langle \Delta r_i^2 \rangle^2. \tag{15}$$

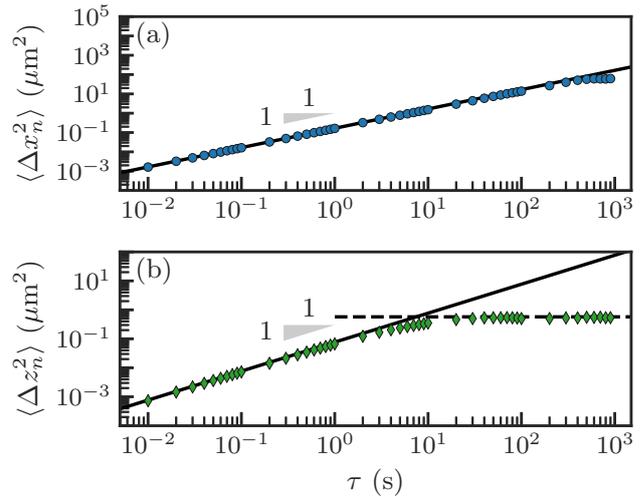


Fig. 5 Mean square horizontal (a) and vertical (b) displacements $\langle \Delta r_{i,n}^2 \rangle$ (see Eq. (12)) as functions of time lag τ , for one simulated trajectory of $N_t = 10^6$ points, with a numerical time step $\delta t = 0.01$ s. The physical parameters are $a = 1.5 \mu\text{m}$, $B = 5.0$, $l_B = 526$ nm, $l_D = 88$ nm and $H_p = 40 \mu\text{m}$. The solid lines correspond to Eq. (13), and the dashed line to Eq. (14)

For our class of confined systems (see Fig. 1), in addition to a formal general expression valid at all time lags in the horizontal direction [45], one can derive the short-term and long-term asymptotic behaviors of Eq. (15). At small time lags, one has [45]:

$$\langle \Delta r_i^4 \rangle_c \underset{\tau \rightarrow 0}{\simeq} 12 [\langle D_i^2 \rangle_0 - \langle D_i \rangle_0^2] \tau^2, \tag{16}$$

where the demonstration for the vertical direction is equivalent to the one for the horizontal direction. We however stress that the non-Gaussianity in the vertical direction is a direct result of vertical confinement, and, as such, is not as profound and interesting as its horizontal counterpart for which the motion is unbounded. At large time lags, in the horizontal direction, one has [45]:

$$\langle \Delta x_i^4 \rangle_c \underset{\tau \rightarrow +\infty}{\simeq} 24 (\mathcal{D}_4 \tau - \mathcal{C}_4), \tag{17}$$

where \mathcal{D}_4 and \mathcal{C}_4 are two known constants depending on V and $\{D_i\}$. At large time lags, in the vertical direction, one expects a plateau given by:

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \langle \Delta z_t^4 \rangle &= \int_{-2H}^{+2H} d(\Delta z_t) \Delta z_t^4 P(\Delta z_t, \tau_\infty) \\ &\quad - 3 \left[\int_{-2H}^{+2H} d(\Delta z_t) \Delta z_t^2 P(\Delta z_t, \tau_\infty) \right]^2, \end{aligned} \tag{18}$$

where $P(\Delta z_t, \tau_\infty)$ is defined in Eq. (20), as discussed in the next section.

As shown in Fig. 6, the fourth cumulants in displacements obtained from the numerical simulations are in agreement with the asymptotic expressions of Eqs. (16)

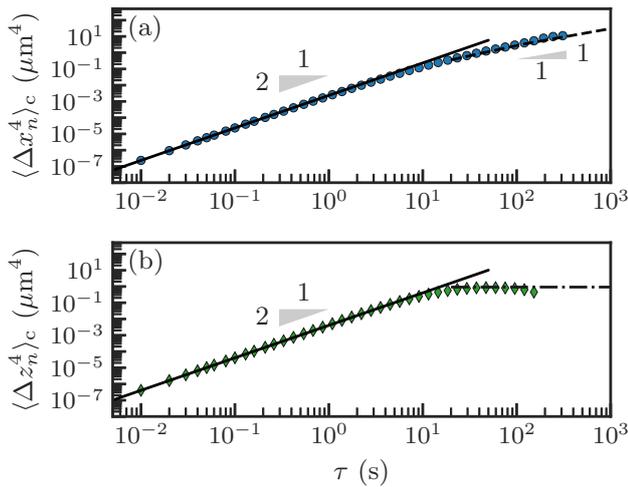


Fig. 6 Fourth cumulants $\langle \Delta r_{i,n}^4 \rangle_c$ (see Eq. (15)) in horizontal **a** and vertical **b** displacements as functions of time lag τ , for $N_s = 2 \cdot 10^6$ simulated trajectory of $N_t = 10^6$ points, with a numerical time step $\delta t = 0.01$ s. The physical parameters are $a = 1.5 \mu\text{m}$, $B = 5.0$, $l_B = 526$ nm, $l_D = 88$ nm and $H_p = 40 \mu\text{m}$. The solid lines correspond to Eq. (16), the dashed line to Eq. (17), and the dash-dotted line to Eq. (18)

and (18), with no adjustable parameter. Moreover, we stress that the fourth cumulant in horizontal displacement depends on both $D_x(z)$ and $D_z(z)$ at long times [45]. As such, there is a subtle information coupling between the vertical and horizontal motions, in spite of the fact that the respective noises are not correlated. This is a potentially relevant feature towards the practical extraction of vertical quantities from simple horizontal statistics in actual experimental systems. Note that this idea was already exploited for the second cumulant in a different class of confined systems [21].

3.3 Displacement distributions

Having discussed the second and fourth cumulants of displacements in the two previous sections, we now turn to the full PDFs $P(\Delta r_i, \tau)$ of displacements $\Delta r_i = r_i(t + \tau) - r_i(t)$, at time lag τ . Note that, in the discretized version for numerical simulations, we denote these quantities $P(\Delta r_{i,n}, \tau)$, $\Delta r_{i,n}$, and $\tau = n\delta t$, respectively, with n a positive integer. In the bulk, such PDFs obey the diffusion equation and are classically given by Gaussian distributions, each of zero mean and $2D_0\tau$ variance.

In our confined case, the presence of the walls modifies the Brownian motion to a so-called Brownian-yet-non-Gaussian motion [26–45]. We still have a Wiener process, because only the amplitude of the noise is modified by the presence of the walls, but not the Gaussian white noise $w_i(t)$ itself. The MSDs are linear in time like for the bulk case (see Eq. (13)). However, the PDFs of displacements are not Gaussian (i.e. with zero mean and $2\langle D_i(z) \rangle_0$ variance) anymore, in sharp contrast to the bulk case. They depart from Gaussian distributions

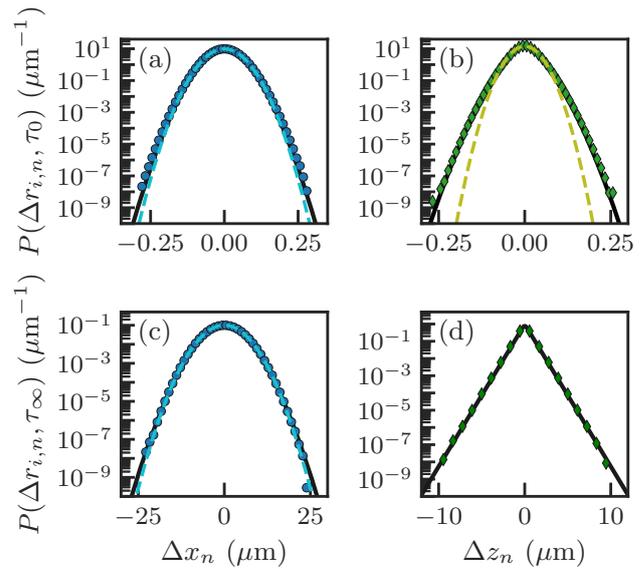


Fig. 7 **a, c** Probability density functions $P(\Delta x_n, \tau)$ in horizontal displacement Δx_n , obtained from numerical simulations (blue dots), at small time lag $\tau_0 = 0.01$ s and large time lag $\tau_\infty = 95.4$ s, respectively. The solid black lines correspond to Eq. (19), and the dashed blue lines correspond to Gaussian distributions of zero means and $2\langle D_x \rangle \tau$ variances. **(b, d)** Probability density functions $P(\Delta z_n, \tau)$ in vertical displacement Δz_n , obtained from numerical simulations (green diamonds), at small time lag $\tau_0 = 0.01$ s and large time lag $\tau_\infty = 95.4$ s, respectively. The solid black lines correspond to Eq. (19), and the dashed green line to a Gaussian distribution of zero mean and $2\langle D_z \rangle \tau$ variance. In all panels, the PDFs are constructed from $N_s = 2.1 \times 10^6$ trajectories of $N_t = 10^6$ points each, using a numerical time step $\delta t = 0.01$ s, and the physical parameters: $a = 1.5 \mu\text{m}$, $B = 5.0$, $l_B = 526$ nm, $l_D = 88$ nm, and $H_p = 40 \mu\text{m}$. In all panels, the statistical error bars are smaller than the data symbols

for large displacements, in particular. At all time lags τ for the horizontal direction, and at small time lags for the vertical one, the PDFs of displacements can be obtained from spatial averages $\langle \cdot \rangle_0$ of the local diffusion Green's functions over the Gibbs-Boltzmann distribution [19, 24]:

$$P(\Delta r_i, \tau) = \int_{-2H}^{+2H} dz \frac{P_{\text{eq}}(z)}{\sqrt{4\pi D_i(z)\tau}} e^{-\frac{\Delta r_i^2}{4D_i(z)\tau}}. \quad (19)$$

As shown in Fig. 7a–c, the PDFs in displacements obtained from the numerical simulations are in agreement with Eq. (19) with no adjustable parameter, at all time lags for the horizontal direction, and at small time lags for the vertical one. Moreover, we observe a departure from the classical bulk Gaussian distributions, that is more pronounced in the vertical direction. Interestingly, even though these three displacement distributions are non-Gaussian, the corresponding MSDs are still linear in time lag (see Fig. 5), as expected for a Brownian-yet-non-Gaussian process.

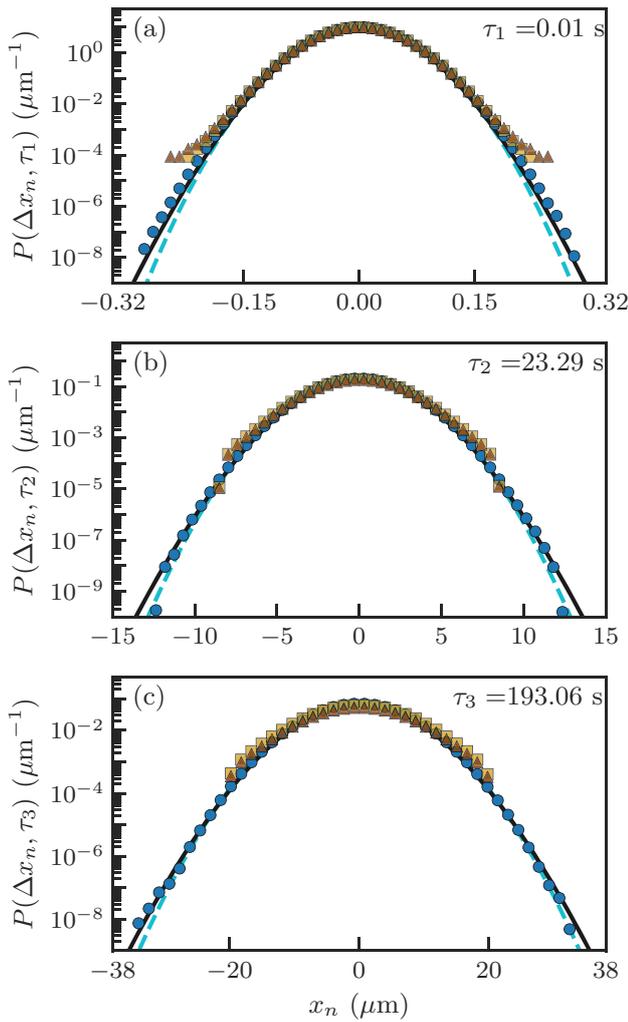


Fig. 8 Probability density functions $P(\Delta x_n, \tau)$ in horizontal displacement Δx_n , obtained from numerical simulations (blue dots) by averaging the individual PDFs of the $N_s = 2.1 \times 10^6$ trajectories. Three lag times are considered here: **a** $\tau_1 = 0.01$ s, **b** $\tau_2 = 1.09$ s and **c** $\tau_3 = 193.06$ s. For comparison, are shown the data restricted to within the 90th (yellow squares) and 99th (brown triangles) quantiles. The solid black lines correspond to Eq. (19), and the dashed blue lines correspond to Gaussian distributions of zero means and $2(D_x)\tau$ variances. In all panels, the PDFs are constructed from trajectories of $N_t = 10^6$ points each, using a numerical time step $\delta t = 0.01$ s, and the physical parameters: $a = 1.5 \mu\text{m}$, $B = 5.0$, $l_B = 526$ nm, $l_D = 88$ nm, and $H_p = 40 \mu\text{m}$

Let us now turn to the long-term behaviour of the PDF in vertical displacement. As already observed in Figs. 5 and 6, the second and first cumulants of the vertical displacement reach plateau values at long times. This saturation indicates that equilibrium is reached in the vertical direction. Therefore, one can derive the long-term distribution $P(\Delta z_t, \tau_\infty) \equiv \lim_{\tau \rightarrow +\infty} P(\Delta z_t, \tau)$ from the Gibbs-Boltzmann distri-

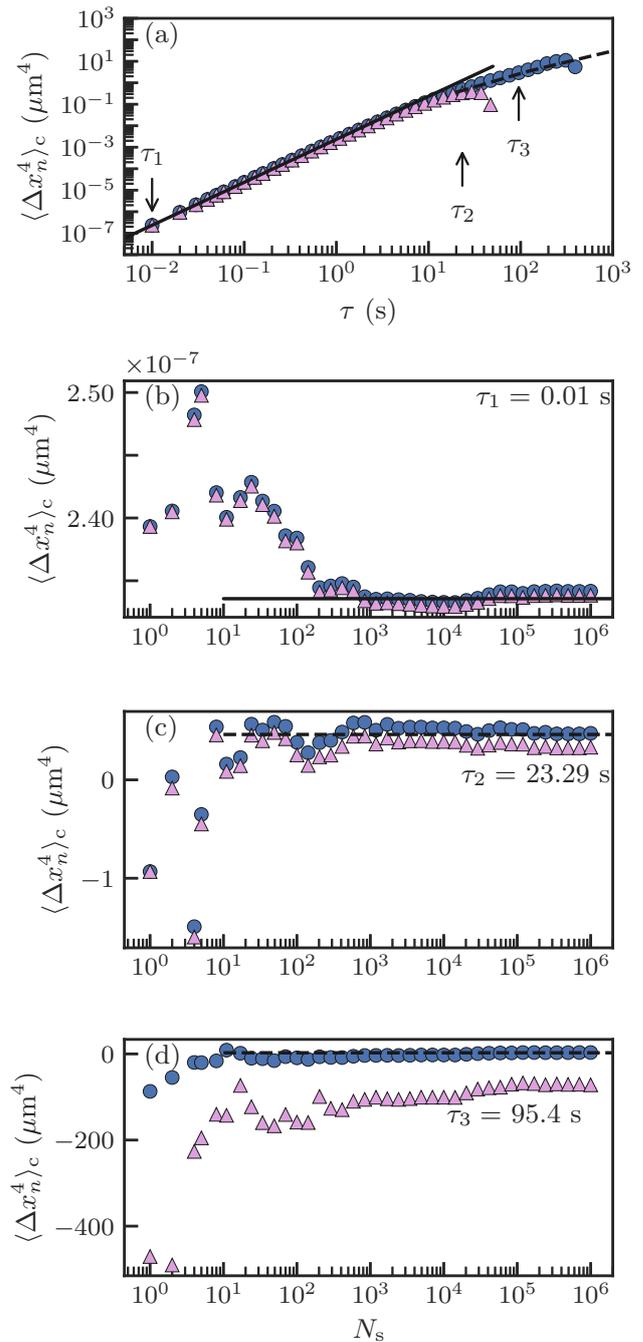


Fig. 9 **a** Fourth cumulant $\langle \Delta x_n^4 \rangle_c$ in horizontal displacement Δx_n as a function of time lag τ , as obtained from the distribution method of Eqs. (21) and (22) (blue circles). For comparison, we also show simple averages (pink triangles) of the fourth cumulants in horizontal displacement obtained from the individual trajectories. **b–d** Fourth cumulants $\langle \Delta x_n^4 \rangle_c$ as functions of the number N_s of simulations, for three different time lags as indicated. In all panels, the solid lines correspond to the short-term asymptotic expression of Eq. (16), and the dashed lines to the long-term asymptotic expression of Eq. (17). The trajectories have $N_t = 10^6$ points each, and the numerical time step is $\delta t = 0.01$ s. The physical parameters in the simulation are: $a = 1.5 \mu\text{m}$, $B = 5.0$, $l_B = 526$ nm, $l_D = 88$ nm, and $H_p = 40 \mu\text{m}$

bution (see Eq. 8), as [19,24]:

$$P(\Delta z_t, \tau_\infty) = \int_{-2H}^{+2H} dz P_{\text{eq}}(z) P_{\text{eq}}(z + \Delta z_t) . \quad (20)$$

Stated simply, at equilibrium, a certain displacement Δz_t corresponds to having a certain starting point z and the arrival one $z + \Delta z_t$, both being independently distributed according to the Gibbs-Boltzmann distribution, and with a summation over all possible starting points. As shown in Fig. 7d, the long-term PDF in vertical displacement obtained from the numerical simulations is in agreement with Eq. (20), with no adjustable parameter. Moreover, we observe a marked departure from the classical bulk Gaussian distribution.

3.4 Rare events and convergence

As seen in Fig. 7a, c, resolving the non-Gaussianities in the distribution of the horizontal displacement implies to measure large displacements, which are rare events, and thus require a lot of numerical data. This is illustrated in Fig. 8, where we see that the non-Gaussian data of interest lies outside the 99th quantiles. As a direct consequence, a single short trajectory does not allow one to resolve the horizontal non-Gaussianities, and thus the fourth cumulant in horizontal displacement (see Supplementary Material of Ref. [81] for a similar convergence problem). One possible strategy to overcome this issue would be to generate a much longer trajectory, e.g. of $N_t = 10^8$ points, but this would be at the expense of accumulating important numerical errors on the rare events. In order to circumvent such an error accumulation, we instead simulate $N_s = 2.1 \times 10^6$ shorter trajectories of $N_t = 10^6$ points each. Note that such an issue is however unimportant for the MSD (see Fig. 5) which is dominated by frequent Gaussian-like events. Therefore, the horizontal MSD can be calculated with a single trajectory of $N_t = 10^6$ points, as in Fig. 5.

Another important practical point to consider is the difficulty in registering $N_s \times N_t$ points, in order to produce the fourth cumulants at large time lags in Fig. 6. To circumvent this issue, we invoke the equivalent expression of the fourth cumulant:

$$\langle \Delta x_t^4 \rangle_c = \int_{-2H}^{+2H} d(\Delta x_t) \Delta x_t^4 P(\Delta x_t, \tau) - 3 \left[\int_{-2H}^{+2H} d(\Delta x_t) \Delta x_t^2 P(\Delta x_t, \tau) \right]^2 . \quad (21)$$

From this expression, we see that one just needs to construct $P(\Delta x_n, \tau)$ from all the numerical trajectories, in order to evaluate $\langle \Delta x_t^4 \rangle_c$. The construction of $P(\Delta x_n, \tau)$ is performed by averaging the PDFs $P^{(k)}(\Delta x_n, \tau)$ of horizontal displacements for the indi-

vidual trajectories (indexed by the integer k), as:

$$P(\Delta x_n, \tau) = \frac{1}{N_s} \sum_{k=1}^{N_s} P^{(k)}(\Delta x_n, \tau) . \quad (22)$$

In Fig. 9a, we plot the fourth cumulant in horizontal displacement as a function of time lag, as obtained from this distribution method. For comparison, we also plot the fourth cumulant in horizontal displacement estimated by a naive method, which consists in simply averaging the fourth cumulants in horizontal displacement obtained from the individual trajectories. At small time lags, where single trajectories are sufficient, both methods work properly. At large time lags, the distribution method is still robust, while the naive method underestimates the fourth cumulant. This is intimately rooted in the fact that, as τ increases, single trajectories do not register enough rare events, which are however essential for measuring non-Gaussianities, as discussed above. As shown in Fig. 9b–d, increasing N_s does not solve the problem with the naive method, which fails in converging to the good value at large time lags. In contrast, the distribution method converges properly in the considered N_s and τ ranges, and is thus more robust.

4 Conclusion

We have numerically investigated the Brownian motion of a negatively-buoyant colloidal particle confined between two flat rigid walls, in presence of surface charges. Specifically, we have solved the discretized overdamped Langevin equation, with an appropriate spurious drift. From the generated trajectories, and with specific care provided regarding the slow convergence of high-order cumulants, we have constructed all the relevant statistical observables. From these, we have in particular checked the convergence to equilibrium, and have quantitatively addressed the non-Gaussianity of the process. As such, our method provides efficient, broadrange and quantitative numerical simulations of Brownian motion in confinement, with potential interest for nanophysics and biophysics.

Acknowledgements The authors thank Arthur Alexandre, Nicolas Fares, Yann Louyer, Thomas Guérin and David Dean, for interesting discussions. They acknowledge financial support from the European Union through the European Research Council under EMeTBrown (ERC-CoG-101039103) grant. Views and opinions expressed are however those of the authors only and do not necessarily reflect those of the European Union or the European Research Council. Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them. The authors also acknowledge financial support from the Agence Nationale de la Recherche under EMeTBrown (ANR-21-ERCC-0010-01), Softer (ANR-21-CE06-0029), and Fricolas (ANR-21-CE06-0039) grants. Finally, they thank the Soft Matter Collaborative Research Unit, Frontier Research Center for Advanced

Material and Life Science, Faculty of Advanced Life Science at Hokkaido University, Sapporo, Japan.

Author contribution statement

Y.A. and T.S. conceived the study. E.M. and M.L. performed the research. E.M. wrote the first draft of the manuscript. All the authors discussed the data and contributed to the writing of the manuscript.

Data availability statement Data produced for this article are available upon reasonable request to the authors.

References

1. R. Brown, A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Philosop. Mag.* **4**(21), 161–173 (1828)
2. A. Einstein, über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik* **4**, 549–560 (1905)
3. W. Sutherland, A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin. *Lond. Edinb. Dublin Philosop. Mag. J. Sci.* **9**(54), 781–785 (1905)
4. M. von Smoluchowski, Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Annalen der Physik* **326**(14), 756–780 (1906)
5. J. Perrin, Mouvement brownien et grandeurs moléculaires. *Le Radium* **6**(12), 353–360 (1909)
6. P. Langevin, Sur la théorie du mouvement brownien. *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **146**, 530–533 (1908)
7. A. Genthon, The concept of velocity in the history of Brownian motion. *Eur. Phys. J. H* **45**, 49 (2020)
8. V. Ardourel, Brownian motion from a deterministic system of particles. *Synthese* **200**, 0–1 (2022)
9. H. Brenner, The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface. *Chem. Eng. Sci.* **16**(3–4), 242–251 (1961)
10. G.K. Batchelor, Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction. *J. Fluid Mech.* **74**(1), 1–29 (1976)
11. X. Bian, C. Kim, G.E. Karniadakis, 111 years of Brownian motion. *Soft Matter* **12**, 6331 (2016)
12. L.P. Faucheux, A.J. Libchaber, Confined Brownian motion. *Phys. Rev. E* **49**(6), 5158–5163 (1994)
13. E.R. Dufresne, T.M. Squires, M.P. Brenner, D.G. Grier, Hydrodynamic coupling of two Brownian spheres to a planar surface. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3317 (2000)
14. B.U. Felderhof, Effect of the wall on the velocity autocorrelation function and long-time tail of Brownian motion. *J. Phys. Chem. B* **109**, 21406 (2005)
15. L. Joly, C. Ybert, L. Bocquet, Probing the nanohydrodynamics at liquid-solid interfaces using thermal motion. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 046101 (2006)
16. H.B. Eral, J.M. Oh, D. van den Ende, F. Mugele, M.H.G. Duits, Anisotropic and hindered diffusion of colloidal particles in a closed cylinder. *Langmuir* **26**, 16722 (2010)
17. O. Bénichou, A. Bodrova, D. Chakraborty, P. Illien, A. Law, C. Mejia-Monasterio, G. Oshanin, R. Voituriez, Geometry-induced superdiffusion in driven crowded systems. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 260601 (2013)
18. J. Mo, A. Simha, M.G. Raizen, Broadband boundary effects on Brownian motion. *Phys. Rev. E* **92**, 062106 (2015)
19. M. Matse, M.V. Chubynsky, J. Bechhoefer, Test of the diffusing-diffusivity mechanism using near-wall colloidal dynamics. *Phys. Rev. E* **96**(4), 042604 (2017)
20. A. Gubbio, M. Chinappi, C.M. Casciola, Confinement effects on the dynamics of a rigid particle in a nanochannel. *Phys. Rev. E* **100**, 053307 (2019)
21. T.R. Strick, J.-F. Allemand, D. Bensimon, A. Bensimon, V. Croquette, The elasticity of a single supercoiled DNA molecule. *Science* **271**(5257), 1835–1837 (1996)
22. U. Bockelmann, P. Thomen, B. Essevez-Roulet, V. Viasnoff, F. Heslot, Unzipping DNA with optical tweezers: high sequence sensitivity and force flips. *Biophys J* **82**(3), 1537–1553 (2002)
23. S.K. Sainis, V. Germain, E.R. Dufresne, Statistics of particle trajectories at short time intervals reveal FN-scale colloidal forces. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 018303 (2007)
24. M. Lavaud, T. Salez, Y. Louyer, Y. Amarouchene, Stochastic inference of surface-induced effects using Brownian motion. *Phys. Rev. Res.* **3**, L032011 (2021)
25. M. Rieu, T. Vieille, G. Radou, R. Jeanneret, N. Ruiz-Gutierrez, B. Ducos, J.-F. Allemand, V. Croquette, Parallel, linear, and subnanometric 3d tracking of microparticles with stereo darkfield interferometry. *Sci. Adv.* **7**(6), eabe3902 (2021)
26. Y. Han, A.M. Alsayed, M. Nobili, J. Zhang, T.C. Lubensky, A.G. Yodh, Brownian motion of an ellipsoid. *Science* **314**(5799), 626–630 (2006)
27. T. Munk, F. Höfling, E. Frey, T. Franosch, Effective Perrin theory for the anisotropic diffusion of a strongly hindered rod. *EPL (Europhys. Lett.)* **85**(3), 30003 (2009)
28. B. Wang, S.M. Anthony, S.C. Bae, S. Granick, Anomalous yet Brownian. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **106**(36), 15160–15164 (2009)
29. K.C. Leptos, J.S. Guasto, J.P. Gollub, A.I. Pesci, R.E. Goldstein, Dynamics of enhanced tracer diffusion in suspensions of swimming eukaryotic microorganisms. *Phys. Rev. Lett.* **103**(19), 198103 (2009)
30. B. Wang, J. Kuo, S.C. Bae, S. Granick, When Brownian diffusion is not gaussian. *Nature Mater.* **11**(6), 481–485 (2012)
31. M.J. Skaug, J. Mabry, D.K. Schwartz, Intermittent molecular hopping at the solid-liquid interface. *Phys. Rev. Lett.* **110**(25), 256101 (2013)
32. M.V. Chubynsky, G.W. Slater, Diffusing diffusivity: a model for anomalous, yet Brownian, diffusion. *Phys. Rev. Lett.* **113**(9), 098302 (2014)
33. J. Guan, B. Wang, S. Granick, Even hard-sphere colloidal suspensions display Fickian yet non-gaussian diffusion. *ACS Nano* **8**(4), 3331–3336 (2014)
34. R. Jain, K.L. Sebastian, Diffusion in a crowded, rearranging environment. *J. Phys. Chem. B* **120**(16), 3988–3992 (2016)

35. R. Jain, K.L. Sebastian, Diffusing diffusivity: survival in a crowded rearranging and bounded domain. *J. Phys. Chem. B* **120**(34), 9215–9222 (2016)
36. A.V. Chechkin, F. Seno, R. Metzler, I.M. Sokolov, Brownian yet non-gaussian diffusion: from superstatistics to subordination of diffusing diffusivities. *Phys. Rev. X* **7**(2), 021002 (2017)
37. V. Sposini, A. Chechkin, R. Metzler, First passage statistics for diffusing diffusivity. *J. Phys. A: Math Theor* **52**(4), 04LT01 (2018)
38. Y. Lanoiselée, N. Moutal, D.S. Grebenkov, Diffusion-limited reactions in dynamic heterogeneous media. *Nat. Commun.* **9**(1), 4398 (2018)
39. Y. Lanoiselée, D.S. Grebenkov, A model of non-gaussian diffusion in heterogeneous media. *J. Phys. A Math. Theor* **51**(14), 145602 (2018)
40. P. Czajka, J.M. Antosiewicz, M. Długosz, Effects of hydrodynamic interactions on the near-surface diffusion of spheroidal molecules. *ACS Omega* **4**(16), 17016–17030 (2019)
41. I. Chakraborty, Y. Roichman, Disorder-induced Fickian, yet non-gaussian diffusion in heterogeneous media. *Phys. Rev. Res.* **2**(2), 022020 (2020)
42. M. Hidalgo-Soria, E. Barkai, Hitchhiker model for Laplace diffusion processes. *Phys. Rev. E* **102**(1), 012109 (2020)
43. Q. Yin, Y. Li, F. Marchesoni, S. Nayak, P.K. Ghosh, Non-gaussian normal diffusion in low dimensional systems. *Front. Phys.* **16**(3), 1–14 (2021)
44. J.M. Miotto, S. Pigolotti, A.V. Chechkin, S. Roldán-Vargas, Length scales in Brownian yet non-gaussian dynamics. *Phys. Rev. X* **11**(3), 031002 (2021)
45. A. Alexandre, M. Lavaud, N. Fares, E. Millan, Y. Louyer, T. Salez, Y. Amarouchene, T. Guérin, D.S. Dean, Non-Gaussian diffusion near surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **130**(7), 077101 (2023)
46. S. Marbach, D.S. Dean, L. Bocquet, Transport and dispersion across wiggling nanopores. *Nature Phys.* **14**, 1108 (2018)
47. R. Sarfati, C.P. Calderon, D.K. Schwartz, Enhanced diffusive transport in fluctuating porous media. *ACS Nano* **15**, 7392 (2021)
48. O. Bénichou, C. Loverdo, M. Moreau, R. Voituriez, Optimizing intermittent reaction paths. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 7059 (2008)
49. G. Boniello, C. Tribet, E. Marie, V. Croquette, D. Zanchi, Rolling and aging in temperature-ramp soft adhesion. *Phys. Rev. E* **97**, 012609 (2018)
50. A. Alexandre, M. Mangeat, T. Guérin, D.S. Dean, How stickiness can speed up diffusion in confined systems. *Phys. Rev. Lett.* **128**, 210601 (2022)
51. T. Bickel, Brownian motion near a liquid-like membrane. *Eur. Phys. J. E* **20**, 379 (2006)
52. G.M. Wang, R. Prabhakar, E.M. Sevick, Hydrodynamic mobility of an optically trapped colloidal particle near fluid-fluid interfaces. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 248303 (2009)
53. A. Daddi-Moussa-Ider, A. Guckenberg, S. Gekle, Particle mobility between two planar elastic membranes: Brownian motion and membrane deformation. *Phys. Fluids* **28**, 071903 (2016)
54. C. Bar-Haim, H. Diamant, Correlations in suspensions confined between viscoelastic surfaces: noncontact microrheology. *Phys. Rev. E* **96**, 022607 (2017)
55. C.M. Cejas, F. Monti, M. Truchet, J.-P. Burnouf, P. Tabeling, Particle deposition kinetics of colloidal suspensions in microchannels at high ionic strength. *Langmuir* **33**, 6471 (2017)
56. A. Vilquin, V. Bertin, P. Souillard, G. Guyard, E. Raphaël, F. Restagno, T. Salez, J.D. McGraw, Time dependence of advection-diffusion coupling for nanoparticle ensembles. *Phys. Rev. Fluids* **6**, 064201 (2021)
57. A. Vilquin, V. Bertin, E. Raphaël, D.S. Dean, T. Salez, J.D. McGraw, Nanoparticle Taylor dispersion near charged surfaces with an open boundary. *Phys. Rev. Lett.* **130**, 038201 (2023)
58. G. Volpe, G. Volpe, Simulation of a Brownian particle in an optical trap. *Am. J. Phys.* **81**(3), 224–230 (2013)
59. E.A.J.F. Peters, T.M.A.O.M. Barenbrug, Efficient Brownian dynamics simulation of particles near walls. I. Reflecting and absorbing walls. *Phys. Rev. E* **66**, 056701 (2002)
60. Pauline Simonnin, Benoît Noetinger, Carlos Nieto-Draghi, Virginie Marry, Benjamin Rotenberg, Diffusion under confinement: hydrodynamic finite-size effects in simulation. *J. Chem. Theory Comput.* **13**(6), 2881–2889 (2017). Publisher: American Chemical Society
61. B. Sprinkle, E.B. van der Wee, Y. Luo, M.M. Driscoll, A. Donev, Driven dynamics in dense suspensions of microrollers. *Soft Matter* **16**(34), 7982–8001 (2020). (Publisher: Royal Society of Chemistry)
62. S.F. Knowles, N.E. Weckman, J.-Y. Lim, Vincent, D.J. Bonthuis, U.F. Keyser, A.L. Thorneywork, Current fluctuations in nanopores reveal the polymer-wall adsorption potential. *Phys. Rev. Lett.* **127**(13), 137801 (2021). (Publisher: American Physical Society)
63. S. Marbach, Intrinsic fractional noise in nanopores: the effect of reservoirs. *J. Chem. Phys.* **154**(17), 171101 (2021). (Publisher: American Institute of Physics)
64. T. Franosch, M. Grimm, M. Belushkin, F.M. Mor, G. Foffi, L. Forró, S. Jeney, Resonances arising from hydrodynamic memory in Brownian motion. *Nature* **478**(7367), 85–88 (2011). (Number: 7367 Publisher: Nature Publishing Group)
65. O. Maxian, R.P. Peláez, L. Greengard, A. Donev, A fast spectral method for electrostatics in doubly periodic slit channels. *J. Chem. Phys.* **154**(20), 204107 (2021)
66. S.H. Behrens, D.G. Grier, The charge of glass and silica surfaces. *J. Chem. Phys.* **115**(14), 6716–6721 (2001)
67. M.I.M. Feitosa, O.N. Mesquita, Wall-drag effect on diffusion of colloidal particles near surfaces: a photon correlation study. *Phys. Rev. A* **44**(10), 6677–6685 (1991)
68. D. Duque-Zumajo, J.A. de la Torre, D. Camargo, P. Español, Discrete hydrodynamics near solid walls: Non-Markovian effects and the slip boundary condition. *Phys. Rev. E* **100**(6), 062133 (2019). (Publisher: American Physical Society)
69. M.A. Bevan, D.C. Prieve, Hindered diffusion of colloidal particles very near to a wall: revisited. *J. Chem. Phys.* **113**(3), 1228–1236 (2000)
70. H. Faxen, Die Bewegung einer starren Kugel langs der Achse eines mit zäher Flüssigkeit gefüllten Rohres. *Arkiv for Matematik Astronomi och Fysik* **17**, 1–28 (1923)

71. A.J. Goldman, R.G. Cox, H. Brenner, Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall-II Couette flow. *Chem. Eng. Sci.* **22**(4), 653–660 (1967)
72. R. Mannella, P.V.E. McClintock, Itô versus stratonovich: 30 years later. *Fluct. Noise Lett.* **11**(01), 1240010 (2012)
73. J.M. Sancho, Brownian colloidal particles: ito, stratonovich, or a different stochastic interpretation. *Phys. Rev. E* **84**(6), 062102 (2011)
74. M. Matsumoto, T. Nishimura, Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator. *ACM Trans. Model. Comput. Simul.* **8**(1), 3–30 (1998)
75. W. David, Scott. Box-Muller transformation. *WIREs. Comput. Stat.* **3**(2), 177–179 (2011)
76. D.-U. Lee, J.D. Villasenor, W. Luk, P.H.W. Leong, A hardware Gaussian noise generator using the Box-Muller method and its error analysis. *IEEE Trans. Comput.* **55**(6), 659–671 (2006)
77. L. Devroye, *Non-Uniform Random Variate Generation* (Springer, New York, 1986)
78. G. Van Rossum, F.L. Drake Jr., *Python Tutorial* (Centrum voor Wiskunde en Informatica, Amsterdam, 1995)
79. S. Behnel, R. Bradshaw, C. Citro, L. Dalcin, D.S. Seljebotn, K. Smith, Cython: the best of both worlds. *Comput. Sci. Eng.* **13**(2), 31–39 (2011)
80. C.L. Vestergaard, J.N. Pedersen, K.I. Mortensen, H. Flyvbjerg, Estimation of motility parameters from trajectory data. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **224**(7), 1151–1168 (2015)
81. J.-F. Rupprecht, A. Singh Vishen, G.V. Shivashankar, M. Rao, J. Prost, Maximal fluctuations of confined actomyosin gels: dynamics of the cell nucleus. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 098001 (2018)

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. D. ASTUMIAN et P. HÄNGGI, « Brownian Motors », *Physics Today*, t. 55, n° 11, p. 33-39, nov. 2002, ISSN : 0031-9228. DOI : [10.1063/1.1535005](https://doi.org/10.1063/1.1535005). eprint : https://pubs.aip.org/physicstoday/article-pdf/55/11/33/9875442/33_1_online.pdf.
- [2] J. LIEBLER, « The Inner Life of the Cell », 2006, <https://youtu.be/MZ47-G4XKdW?si=mXaTh2N-o489G55Q>.
- [3] M. RUIZ, « Scheme facilitated diffusion in cell membrane », 2007, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Scheme_facilitated_diffusion_in_cell_membrane-fr.svg.
- [4] L. P. FAUCHEUX et A. J. LIBCHABER, « Confined Brownian motion », *Phys. Rev. E*, t. 49, p. 5158-5163, 6 1994. DOI : [10.1103/PhysRevE.49.5158](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.49.5158).
- [5] E. R. DUFRESNE, T. M. SQUIRES, M. P. BRENNER et D. G. GRIER, « Hydrodynamic Coupling of Two Brownian Spheres to a Planar Surface », *Phys. Rev. Lett.*, t. 85, p. 3317-3320, 15 2000. DOI : [10.1103/PhysRevLett.85.3317](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.3317).
- [6] B. U. FELDERHOF, « Effect of the Wall on the Velocity Autocorrelation Function and Long-Time Tail of Brownian Motion », *The Journal of Physical Chemistry B*, t. 109, n° 45, p. 21 406-21 412, 2005, ISSN : 1520-6106. DOI : [10.1021/jp051335b](https://doi.org/10.1021/jp051335b).
- [7] L. JOLY, C. YBERT et L. BOCQUET, « Probing the Nanohydrodynamics at Liquid-Solid Interfaces Using Thermal Motion », *Phys. Rev. Lett.*, t. 96, p. 046 101, 4 2006. DOI : [10.1103/PhysRevLett.96.046101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.046101).

-
- [8] H. B. ERAL, J. M. OH, D. van den ENDE, F. MUGELE et M. H. G. DUIJS, « Anisotropic and Hindered Diffusion of Colloidal Particles in a Closed Cylinder », *Langmuir*, t. 26, n° 22, p. 16 722-16 729, 2010, ISSN : 0743-7463. DOI : [10.1021/la102273n](https://doi.org/10.1021/la102273n).
- [9] O. BÉNICHOU et al., « Geometry-Induced Superdiffusion in Driven Crowded Systems », *Phys. Rev. Lett.*, t. 111, p. 260 601, 26 2013. DOI : [10.1103/PhysRevLett.111.260601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.260601).
- [10] J. MO, A. SIMHA et M. G. RAIZEN, « Broadband boundary effects on Brownian motion », *Phys. Rev. E*, t. 92, p. 062 106, 6 2015. DOI : [10.1103/PhysRevE.92.062106](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.062106).
- [11] M. MATSE, M. CHUBYNSKY et J. BECHHOEFER, « Test of the diffusing-diffusivity mechanism using near-wall colloidal dynamics », *Physical Review E*, t. 96, p. 042 604, 4 2017. DOI : [10.1103/PhysRevE.96.042604](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.042604).
- [12] A. GUBBIOTTI, M. CHINAPPI et C. M. CASCIOLA, « Confinement effects on the dynamics of a rigid particle in a nanochannel », *Physical Review E*, t. 100, p. 053 307, 5 2019. DOI : [10.1103/PhysRevE.100.053307](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.100.053307).
- [13] T. R. STRICK, J.-F. ALLEMAND, D. BENSIMON, A. BENSIMON et V. CROQUETTE, « The Elasticity of a Single Supercoiled DNA Molecule », *Science*, t. 271, p. 1835-1837, 5257 1996. DOI : [10.1126/science.271.5257.1835](https://doi.org/10.1126/science.271.5257.1835).
- [14] U. BOCKELMANN, P. THOMEN, B. ESSEVAZ-ROULET, V. VIASNOFF et F. HESLOT, « Unzipping DNA with Optical Tweezers: High Sequence Sensitivity and Force Flips », *Biophysical Journal*, t. 82, p. 1537-1553, 3 2002, ISSN : 00063495. DOI : [10.1016/S0006-3495\(02\)75506-9](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(02)75506-9).
- [15] S. K. SAINIS, V. GERMAIN et E. R. DUFRESNE, « Statistics of Particle Trajectories at Short Time Intervals Reveal fN-Scale Colloidal Forces », *Physical Review Letters*, t. 99, p. 018 303, 1 2007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.99.018303](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.018303).
- [16] M. LAVAUD, T. SALEZ, Y. LOUYER et Y. AMAROUCHENE, « Stochastic inference of surface-induced effects using Brownian motion », *Phys. Rev. Research*, t. 3, p. L032011, 3 2021. DOI : [10.1103/PhysRevResearch.3.L032011](https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.3.L032011).
- [17] M. RIEU et al., « Parallel, linear, and subnanometric 3D tracking of microparticles with Stereo Darkfield Interferometry », *Science Advances*, t. 7, n° 6, eabe3902, 2021. DOI : [10.1126/sciadv.abe3902](https://doi.org/10.1126/sciadv.abe3902). eprint : <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/sciadv.abe3902>.

-
- [18] Y. HAN, g.-i. FAMILY=ALSAYED given=AM, M. NOBILI, J. ZHANG, T. C. LUBENSKY et A. G. YODH, « Brownian Motion of an Ellipsoid », *Science*, t. 314, n° 5799, p. 626-630, 2006.
- [19] T. MUNK, F. HÖFLING, E. FREY et T. FRANOSCH, « Effective Perrin Theory for the Anisotropic Diffusion of a Strongly Hindered Rod », *Europhysics Letters*, t. 85, n° 3, p. 30 003, fév. 2009, ISSN : 0295-5075. DOI : [10.1209/0295-5075/85/30003](https://doi.org/10.1209/0295-5075/85/30003).
- [20] B. WANG, S. M. ANTHONY, S. C. BAE et S. GRANICK, « Anomalous yet Brownian », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, t. 106, n° 36, p. 15 160-15 164, 8 sept. 2009, ISSN : 0027-8424, 1091-6490. DOI : [10.1073/pnas.0903554106](https://doi.org/10.1073/pnas.0903554106). pmid : [19666495](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19666495/).
- [21] K. C. LEPTOS, J. S. GUASTO, J. P. GOLLUB, A. I. PESCI et R. E. GOLDSTEIN, « Dynamics of Enhanced Tracer Diffusion in Suspensions of Swimming Eukaryotic Microorganisms », *Phys. Rev. Lett.*, t. 103, p. 198 103, 19 2009. DOI : [10.1103/PhysRevLett.103.198103](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.198103).
- [22] B. WANG, J. KUO, S. C. BAE et S. GRANICK, « When Brownian Diffusion Is Not Gaussian », *Nature Materials*, t. 11, n° 6, p. 481-485, 6 juin 2012, ISSN : 1476-4660. DOI : [10.1038/nmat3308](https://doi.org/10.1038/nmat3308).
- [23] M. J. SKAUG, J. MABRY et D. K. SCHWARTZ, « Intermittent Molecular Hopping at the Solid-Liquid Interface », *Phys. Rev. Lett.*, t. 110, n° 25, p. 256 101, 2013.
- [24] M. V. CHUBYNSKY et G. W. SLATER, « Diffusing Diffusivity: A Model for Anomalous, yet Brownian, Diffusion », *Physical Review Letters*, t. 113, p. 098 302, 9 2014. DOI : [10.1103/PhysRevLett.113.098302](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.098302).
- [25] J. GUAN, B. WANG et S. GRANICK, « Even Hard-Sphere Colloidal Suspensions Display Fickian Yet Non-Gaussian Diffusion », *ACS Nano*, t. 8, n° 4, p. 3331-3336, 22 avr. 2014, ISSN : 1936-0851. DOI : [10.1021/nn405476t](https://doi.org/10.1021/nn405476t).
- [26] R. JAIN et K. L. SEBASTIAN, « Diffusion in a Crowded, Rearranging Environment », *The Journal of Physical Chemistry B*, t. 120, n° 16, p. 3988-3992, 28 avr. 2016, ISSN : 1520-6106. DOI : [10.1021/acs.jpcc.6b01527](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01527).
- [27] R. JAIN et K. L. SEBASTIAN, « Diffusing Diffusivity: Survival in a Crowded Rearranging and Bounded Domain », *The Journal of Physical Chemistry B*, t. 120, n° 34, p. 9215-9222, 1^{er} sept. 2016, ISSN : 1520-6106. DOI : [10.1021/acs.jpcc.6b06094](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06094).

-
- [28] A. V. CHECHKIN, F. SENO, R. METZLER et I. M. SOKOLOV, « Brownian yet Non-Gaussian Diffusion: From Superstatistics to Subordination of Diffusing Diffusivities », *Physical Review X*, t. 7, n° 2, p. 021002, 5 avr. 2017. DOI : [10.1103/PhysRevX.7.021002](https://doi.org/10.1103/PhysRevX.7.021002).
- [29] V. SPOSINI, A. CHECHKIN et R. METZLER, « First Passage Statistics for Diffusing Diffusivity », *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, t. 52, n° 4, 04LT01, déc. 2018, ISSN : 1751-8121. DOI : [10.1088/1751-8121/aaf6ff](https://doi.org/10.1088/1751-8121/aaf6ff).
- [30] Y. LANOISELÉE, N. MOUTAL et D. S. GREBENKOV, « Diffusion-Limited Reactions in Dynamic Heterogeneous Media », *Nature communications*, t. 9, n° 1, p. 4398, 2018.
- [31] Y. LANOISELÉE et D. S. GREBENKOV, « A Model of Non-Gaussian Diffusion in Heterogeneous Media », *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, t. 51, n° 14, p. 145602, mars 2018, ISSN : 1751-8121. DOI : [10.1088/1751-8121/aab15f](https://doi.org/10.1088/1751-8121/aab15f).
- [32] P. CZAJKA, J. M. ANTOSIEWICZ et M. DŁUGOSZ, « Effects of Hydrodynamic Interactions on the Near-Surface Diffusion of Spheroidal Molecules », *ACS Omega*, t. 4, n° 16, p. 17016-17030, 15 oct. 2019. DOI : [10.1021/acsomega.9b02618](https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02618).
- [33] I. CHAKRABORTY et Y. ROICHMAN, « Disorder-induced Fickian, yet non-Gaussian diffusion in heterogeneous media », *Phys. Rev. Res.*, t. 2, p. 022020, 2 2020. DOI : [10.1103/PhysRevResearch.2.022020](https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.022020).
- [34] M. HIDALGO-SORIA et E. BARKAI, « Hitchhiker model for Laplace diffusion processes », *Phys. Rev. E*, t. 102, p. 012109, 1 2020. DOI : [10.1103/PhysRevE.102.012109](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.102.012109).
- [35] Q. YIN, Y. LI, F. MARCHESONI, S. NAYAK et P. K. GHOSH, « Non-Gaussian Normal Diffusion in Low Dimensional Systems », *Frontiers of Physics*, t. 16, n° 3, p. 33203, 5 fév. 2021, ISSN : 2095-0470. DOI : [10.1007/s11467-020-1022-0](https://doi.org/10.1007/s11467-020-1022-0).
- [36] J. M. MIOTTO, S. PIGOLOTTI, A. V. CHECHKIN et S. ROLDÁN-VARGAS, « Length Scales in Brownian yet Non-Gaussian Dynamics », *Phys. Rev. X*, t. 11, p. 031002, 3 2021. DOI : [10.1103/PhysRevX.11.031002](https://doi.org/10.1103/PhysRevX.11.031002).
- [37] A. ALEXANDRE et al., « Non-Gaussian Diffusion near Surfaces », *Physical Review Letters*, t. 130, p. 077101, 7 2023. DOI : [10.1103/PhysRevLett.130.077101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.130.077101).

-
- [38] G. VOLPE et G. VOLPE, « Simulation of a Brownian particle in an optical trap », *American Journal of Physics*, t. 81, p. 224-230, 2013, ISSN : 0002-9505. DOI : [10.1119/1.4772632](https://doi.org/10.1119/1.4772632).
- [39] E. a. J. F. PETERS et T. M. A. O. M. BARENBRUG, « Efficient Brownian Dynamics Simulation of Particles near Walls. I. Reflecting and Absorbing Walls », *Physical Review. E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, t. 66, p. 056701, nov. 2002, ISSN : 1539-3755. DOI : [10.1103/PhysRevE.66.056701](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.056701). pmid : [12513631](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12513631/).
- [40] E. a. J. F. PETERS et T. M. A. O. M. BARENBRUG, « Efficient Brownian Dynamics Simulation of Particles near Walls. II. Sticky Walls », *Physical Review. E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, t. 66, p. 056702, nov. 2002, ISSN : 1539-3755. DOI : [10.1103/PhysRevE.66.056702](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.056702). pmid : [12513632](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12513632/).
- [41] P. SIMONNIN, B. NOETINGER, C. NIETO-DRAGHI, V. MARRY et B. ROTENBERG, « Diffusion under Confinement: Hydrodynamic Finite-Size Effects in Simulation », *Journal of Chemical Theory and Computation*, t. 13, n° 6, p. 2881-2889, 13 juin 2017, ISSN : 1549-9618. DOI : [10.1021/acs.jctc.7b00342](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00342).
- [42] B. SPRINKLE, p. d. u. FAMILY=WEE given=Ernest B., Y. LUO, M. M. DRISCOLL et A. DONEV, « Driven Dynamics in Dense Suspensions of Microrollers », *Soft Matter*, t. 16, n° 34, p. 7982-8001, 2020. DOI : [10.1039/D0SM00879F](https://doi.org/10.1039/D0SM00879F).
- [43] S. F. KNOWLES, N. E. WECKMAN, V. J. Y. LIM, D. J. BONTHUIS, U. F. KEYSER et A. L. THORNEYWORK, « Current Fluctuations in Nanopores Reveal the Polymer-Wall Adsorption Potential », *Physical Review Letters*, t. 127, n° 13, p. 137801, 23 sept. 2021. DOI : [10.1103/PhysRevLett.127.137801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.127.137801).
- [44] S. MARBACH, « Intrinsic Fractional Noise in Nanopores: The Effect of Reservoirs », *The Journal of Chemical Physics*, t. 154, n° 17, p. 171101, 7 mai 2021, ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/5.0047380](https://doi.org/10.1063/5.0047380).
- [45] .
- [46] M. LE BELLAC et F. MORTESSAGNE, *Thermodynamique statistique : équilibre et hors équilibre : cours, exercices et problèmes résolus*. Paris, Dunod, 2001.
- [47] .
- [48] A. LEFÈVRE, « Lucrèce, De la nature des choses (De rerum natura), traduction complète en vers français », *Wikisources*, 1899.

- [49] R. BROWN, « A Brief Account of Microscopical Observations Made in the Months of June, July and August 1827, on the Particles Contained in the Pollen of Plants; and on the General Existence of Active Molecules in Organic and Inorganic Bodies », *The Philosophical Magazine*, t. 4, n° 21, p. 161-173, 1828, ISSN : 1941-5850. DOI : [10.1080/14786442808674769](https://doi.org/10.1080/14786442808674769).
- [50] R. BROWN, « Additional Remarks on Active Molecules. », *The Philosophical Magazine*, t. 6, n° 33, p. 161-66, 1829. DOI : [10.1080/14786442908675115](https://doi.org/10.1080/14786442908675115).
- [51] J. DELSAULX, « Thermo-Dynamic Origin of the Brownian Motions. », *The Monthly Microscopical Journal*, t. 18, n° 1, p. 1-7, 1877. DOI : [10.1111/j.1365-2818.1877.tb00093.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1877.tb00093.x).
- [52] L. G. GOUY, « Note sur le mouvement brownien. », *Journal de physique*, t. 7, n° 1, p. 561-564, 1888. DOI : [10.1051/jphystap:018880070056101](https://doi.org/10.1051/jphystap:018880070056101).
- [53] L. BACHELIER, « Théorie de la spéculation. », *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, t. 17, p. 21-86, 1900. DOI : [10.24033/asens.476](https://doi.org/10.24033/asens.476).
- [54] A. EINSTEIN, « Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. », *Annalen der Physik*, t. 4, 1905.
- [55] W. SUTHERLAND, « A Dynamical Theory of Diffusion for Non-Electrolytes and the Molecular Mass of Albumin », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, t. 9, n° 54, p. 781-785, 1905, ISSN : 1941-5982. DOI : [10.1080/14786440509463331](https://doi.org/10.1080/14786440509463331).
- [56] M. von SMOLUCHOWSKI, « Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen », *Annalen der Physik*, t. 326, n° 14, p. 756-780, 1906, ISSN : 1521-3889. DOI : [10.1002/andp.19063261405](https://doi.org/10.1002/andp.19063261405).
- [57] P. LANGEVIN, « Sur la théorie du mouvement brownien », *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. 146, p. 530-533, 1908, ISSN : 0002-9505. DOI : [10.1119/1.18725](https://doi.org/10.1119/1.18725).
- [58] J. PERRIN, « Mouvement brownien et grandeurs moléculaires », *Le Radium*, t. 6, n° 12, p. 353-360, 1909, ISSN : 0370-3223. DOI : [10.1051/radium:01909006012035300](https://doi.org/10.1051/radium:01909006012035300).
- [59] X. BIAN, C. KIM et G. E. KARNIADAKIS, « 111 years of Brownian motion », *Soft Matter*, t. 12, p. 6331, 2016.

- [60] J. N. ISRAELACHVILI, « Intermolecular and Surface Forces », *Academic, New York*, 2011.
- [61] V. P. DEBYE et E. HÜCKEL, « Zur Theorie der Elektrolyte. », *Physikalische Zeitschrift*, t. 24, p. 185-206, 1923.
- [62] G. BELL, S. LEVINE et L. MCCARTNEY, « Approximate methods of determining the double-layer free energy of interaction between two charged colloidal spheres », *Journal of Colloid and Interface Science*, t. 33, p. 335-359, 3 1970, ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1016/0021-9797\(70\)90228-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(70)90228-6).
- [63] S. H. BEHRENS et D. G. GRIER, « The charge of glass and silica surfaces », *The Journal of Chemical Physics*, t. 115, p. 66 716-6 721 331, 14 2001, ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.1404988](https://doi.org/10.1063/1.1404988).
- [64] H. FAXÉN, « Die Bewegung einer starren Kugel langs der Achse eines mit zäher Flüssigkeit gefüllten Rohres », *Arkiv for Matematik, Astronomi och Fysik*, t. 17, p. 1-28, 1923.
- [65] H. BRENNER, « The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface », *Chemical Engineering Science*, t. 16, p. 242-251, 3-4 1961, ISSN : 00092509. DOI : [10.1016/0009-2509\(61\)80035-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(61)80035-3).
- [66] E. P. HONIG, G. J ROEBERSEN et P. H. WIERSEMA, « Effect of hydrodynamic interaction on the coagulation rate of hydrophobic colloids », *Journal of Colloid and Interface Science*, t. 36, p. 97-109, 1 1971, ISSN : 0021-9797. DOI : [10.1016/0021-9797\(71\)90245-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(71)90245-1).
- [67] M. A. BEVAN et D. C. PRIEVE, « Hindered diffusion of colloidal particles very near to a wall: Revisited », *The Journal of Chemical Physics*, t. 113, p. 1228-1236, 3 2000, ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.481900](https://doi.org/10.1063/1.481900).
- [68] J. M. SANCHO, « Brownian Colloidal Particles: Ito, Stratonovich, or a Different Stochastic Interpretation », *Physical Review E*, t. 84, n° 6, p. 062 102, 2011. DOI : [10.1103/PhysRevE.84.062102](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.062102).
- [69] R. MANNELLA et P. V. E. MCCLINTOCK, « Itô versus Stratonovich: 30 Years Later », *Fluctuation and Noise Letters*, t. 11, n° 01, p. 1 240 010, 2012, ISSN : 0219-4775. DOI : [10.1142/S021947751240010X](https://doi.org/10.1142/S021947751240010X).
- [70] K. ITÔ, « Stochastic integral », *Proceedings of the Imperial Academy*, t. 20, p. 519-524, 8 1944, ISSN : 0369-9846. DOI : [10.3792/pia/1195572786](https://doi.org/10.3792/pia/1195572786).

-
- [71] R. L. STRATONOVICH, « The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface », *SIAM Journal on Control*, t. 4, p. 362-371, 2 1966, ISSN : 0036-1402. DOI : [10.1137/0304028](https://doi.org/10.1137/0304028).
- [72] G. VOLPE, L. HELDEN, T. BRETTSCHEIDER, J. WEHR et C. BECHINGER, « Influence of Noise on Force Measurements », *Physical Review Letters*, t. 104, p. 170 602, 17 2010. DOI : [10.1103/PhysRevLett.104.170602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.170602).
- [73] T. BRETTSCHEIDER, G. VOLPE, L. HELDEN, J. WEHR et C. BECHINGER, « Force measurement in the presence of Brownian noise: Equilibrium-distribution method versus drift method », *Physical Review E*, t. 84, p. 041 113, 4 2011. DOI : [10.1103/PhysRevE.83.041113](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.041113).
- [74] O. FARAGO et N. GRØNBECHE-JENSEN, « Langevin dynamics in inhomogeneous media: Re-examining the Itô-Stratonovich dilemma », *Physical Review E*, t. 89, p. 013 301, 1 2013. DOI : [10.1103/PhysRevE.89.013301](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.89.013301).
- [75] G. VOLPE et J. WEHR, « Effective drifts in dynamical systems with multiplicative noise: a review of recent progress », *Reports on Progress in Physics*, t. 79, p. 053 901, 5 2013. DOI : [10.1088/0034-4885/79/5/053901](https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/5/053901).
- [76] A. COURNOT, « Exposition de la théorie des chances et des probabilités. », *Paris*, 1843.
- [77] D. E. KNUTH, « The Art of Computer Programming », t. 2, 1997.
- [78] M. MATSUMOTO et T. NISHIMURA, « Mersenne Twister: A 623-Dimensionally Equidistributed Uniform Pseudo-Random Number Generator », *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation*, t. 8, n° 1, p. 3-30, 1998, ISSN : 1049-3301. DOI : [10.1145/272991.272995](https://doi.org/10.1145/272991.272995).
- [79] T. NISHIMURA, « Tables of 64-bit Mersenne twisters », *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation*, t. 10, p. 348-357, 4 2000, ISSN : 1049-3301, 1558-1195. DOI : [10.1145/369534.369540](https://doi.org/10.1145/369534.369540).
- [80] YINENGY, « Mersenne Twister in Python », 2019, <https://github.com/yinengy/Mersenne-Twister-in-Python>.
- [81] G. E. P. BOX et M. E. MULLER, « A Note on the Generation of Random Normal Deviates », *The Annals of Mathematical Statistics*, t. 29, p. 610-611, 2 1958, ISSN : 0003-4851, 2168-8990. DOI : [10.1214/aoms/1177706645](https://doi.org/10.1214/aoms/1177706645).

-
- [82] G. MARSAGLIA et T. A. BRAY, « A Convenient Method for Generating Normal Variables », *SIAM Review*, t. 6, p. 260-264, 3 1964, ISSN : 0036-1445. DOI : [10.1137/1006063](https://doi.org/10.1137/1006063).
- [83] G. QUANT, « Comparing Box-Muller and Marsaglia-Bray », 2019, <https://quantgirl.blog/comparing-box-muller-and-marsaglia-bray/>.
- [84] M. I. M. FEITOSA et O. N. MESQUITA, « Wall-drag effect on diffusion of colloidal particles near surfaces: A photon correlation study », *Physical Review A*, t. 44, p. 6677-6685, 10 1991. DOI : [10.1103/PhysRevA.44.6677](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.44.6677).
- [85] P. WAGNER, « Cython », 2007, <https://github.com/cython/cython>.
- [86] A. SWAMINATHAN, « Cython library for random number generation. », 2017, https://github.com/ananswam/cython_random.
- [87] « Cluster Curta », <https://redmine.mcia.fr/projects/cluster-curta/wiki>.
- [88] M. LAVAUD, « Confined Brownian Motion », <https://github.com/eXpensia/Confined-Brownian-Motion>.
- [89] T. MIYAZAWA, « Green's function of the Fokker-Planck equation: General formula of frequency expansion », *Journal of Mathematical Physics*, t. 40, p. 838-856, 2 1999, ISSN : 0022-2488. DOI : [10.1063/1.532689](https://doi.org/10.1063/1.532689).
- [90] A. ALEXANDRE et al., « SI - Non-Gaussian Diffusion Near Surfaces », *Physical Review Letters*, t. 130, p. 077101, 7 2023, ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : [10.1103/PhysRevLett.130.077101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.130.077101).
- [91] E. BARKAI et S. BUROV, « Packets of Diffusing Particles Exhibit Universal Exponential Tails », *Phys. Rev. Lett.*, t. 124, p. 060603, 6 2020. DOI : [10.1103/PhysRevLett.124.060603](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.060603).
- [92] C. XUE, X. ZHENG, K. CHEN, Y. TIAN et G. HU, « Probing Non-Gaussianity in Confined Diffusion of Nanoparticles », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, t. 7, n° 3, p. 514-519, 2016, PMID: 26784864. DOI : [10.1021/acs.jpcllett.5b02624](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02624).
- [93] C. XUE, X. SHI, Y. TIAN, X. ZHENG et G. HU, « Diffusion of Nanoparticles with Activated Hopping in Crowded Polymer Solutions », *Nano Letters*, t. 20, n° 5, p. 3895-3904, 2020, PMID: 32208707. DOI : [10.1021/acs.nanolett.0c01058](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01058).

-
- [94] P. CHAUDHURI, L. BERTHIER et W. KOB, « Universal Nature of Particle Displacements close to Glass and Jamming Transitions », *Phys. Rev. Lett.*, t. 99, p. 060 604, 6 2007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.99.060604](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.060604).
- [95] F. RUSCIANO, R. PASTORE et F. GRECO, « Fickian Non-Gaussian Diffusion in Glass-Forming Liquids », *Phys. Rev. Lett.*, t. 128, p. 168 001, 16 2022. DOI : [10.1103/PhysRevLett.128.168001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.128.168001).
- [96] A. VILQUIN et al., « Time dependence of advection-diffusion coupling for nanoparticle ensembles », *Phys. Rev. Fluids*, t. 6, p. 064 201, 6 2021. DOI : [10.1103/PhysRevFluids.6.064201](https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.6.064201).
- [97] R. YAMAMOTO, « Stochastic processes data analysis and computer simulation », <https://github.com/tansora/KyotoUx-009x-Stochastic-Processes-Data-Analysis-and-Computer-Simulation>.
- [98] « Hoomd Blue », <https://glotzerlab.engin.umich.edu/hoomd-blue/>.
- [99] M. V. SMOLUCHOWSKI, « Drei Vortrage uber Diffusion, Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen », *Zeitschrift fur Physik*, t. 17, n° 12, p. 557-585, 1916.