XIV – MOUVEMENT BROWNIEN

1- Introduction :

Ce terme vient du botaniste Robert Brown (1827) qui, en observant des grains de pollen au microscope, a constaté que ces grains sont en mouvement perpétuel. On sait maintenant que ce phénomène est général : des petites particules plongées dans un fluide sont tout le temps en mouvement. Ceci est dû au bombardement incessant de ces particules par les particules constituant le fluide qui, elles mêmes, sont en mouvement perpétuel. La première théorie du mouvement brownien est due à Einstein (1905); elle est basée sur l'utilisation de la marche au hasard. Nous allons la présenter dans ce qui suit.

2- Théorie d'Einstein :

Considérons une particule, animée d'un mouvement à une dimension. Soit $x(t)$ l'abscisse de la particule à l'instant t, sachant qu'elle se trouve en $x=0$ à l'instant $t=0$.On suppose que les chocs moléculaires font subir à la particule un saut de longueur l à chaque durée τ entre deux collisions. Ce saut peut être effectué à droite ou à gauche, avec une égale probabilité . La probabilité que la particule se trouve à la position x à l'instant t est égale à la probabilité que, après n sauts $n=\frac{t}{\tau}$, la particule fasse m sauts $\left(m=\frac{x}{l}\right)$ en plus vers la droite (par rapport à la gauche) et donc que la particule effectue $\frac{1}{2}(n+m)$ sauts vers la droite et $\frac{1}{2}(n-m)$ sauts vers la gauche. On a :

$$P_n(m)=\frac{1}{2^n}\frac{n!}{[(n+m)/2]![(n-m)/2]!}$$

Cette probabilité nous conduit à :

$$\overline{m}=0 \qquad \text{et} \qquad \Delta m^2=\overline{m^2}=n$$

Ce qui est équivalent à :

$$\overline{x(t)}=0 \qquad \text{et} \qquad \Delta x^2=\overline{x^2(t)}=l^2\frac{t}{\tau}$$

On constate que :

$$\Delta x \propto \sqrt{t}$$

La proportionnalité de l'écart quadratique moyen Δx à $\sqrt{t}$ est une conséquence de la nature aléatoire des pas et se manifeste dans un grand nombre de phénomènes physiques. Si le mouvement était cohérent, de vitesse v, on aurait :

$$\overline{x^2}\propto v^2t^2$$

Lorsque $m \prec\prec n$, la probabilité $P_n(m)$ devient :

$$P_n(m)\approx\frac{2}{\sqrt{2\pi n}}\exp\left(-\frac{m^2}{2n}\right)$$

C'est une gaussienne de valeur moyenne nulle et d'écart quadratique moyen $\sqrt{n}$. Considérons les résultats d'une expérience effectuée par Lee, Sears et Turcotte (1963) où ils ont mesuré les déplacements d'une particule brownienne observés sur des intervalles de temps de 2s chacun.

x	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
Fréquence n	0	1	2	15	32	95	111	87	47	8	5	0

La courbe $n = f(x)$ est une gaussienne ; la courbe théorique fitte les valeurs expérimentales remarquablement bien.

3 – Théorie de la diffusion :

Nous pouvons aussi étudier le mouvement brownien comme une diffusion des particules browniennes dans un fluide. Soit $n(\vec{r},t)$ la densité de ces particules dans le fluide et $\vec{v}(\vec{r},t)$ leur vecteur vitesse . Le vecteur densité de courant est :

$$\vec{j}(\vec{r},t) = n(\vec{r},t)\vec{v}(\vec{r},t)$$

Ce vecteur satisfait à la loi de Fick :

$$\vec{j}(\vec{r},t) = -D\vec{\nabla}n(\vec{r},t)$$

où D est le coefficient de diffusion et $\vec{\nabla}$ l'opérateur différentiel nabla. Il satisfait aussi à l'équation de continuité (conservation du nombre de particules) qui s'écrit :

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{j}(\vec{r},t) + \frac{\partial n(\vec{r},t)}{\partial t} = 0$$

En combinant les deux équations précédentes, nous obtenons l'équation de la diffusion :

$$\nabla^2 n(\vec{r},t) - \frac{1}{D}\frac{\partial n(\vec{r},t)}{\partial t} = 0$$

Cette équation admet différentes solutions ; parmi elles, celle qui est intéressante pour ce problème s'écrit sous la forme :

$$n(\vec{r},t) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{3/2}}\exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

Cette solution possède la symétrie sphérique. Le nombre de particules total est N ; donc :

$$\int_0^\infty n(\vec{r},t)4\pi r^2 dr = N$$

En utilisant l'expression précédente de $n(\vec{r},t)$, nous pouvons déduire les valeurs moyennes suivantes:

$$\langle\vec{r}(t)\rangle = \vec{0} \qquad \text{et} \qquad \langle r^2(t)\rangle = 6Dt$$

Sachant que $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, nous voyons que ces valeurs moyennes sont en accord avec nos résultats précédents concernant $\langle x(t)\rangle$ et $\langle x^2(t)\rangle$. Nous pouvons en déduire que le coefficient de diffusion D a pour expression:

$$D = \frac{l^2}{2\tau}$$

4- Théorie de Langevin :

Considérons une particule brownienne de masse M dans un fluide ; son équation du mouvement est :

$$M\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{\mathrm{F}}(t)$$

où $\vec{\mathrm{F}}(t)$ est la force que subit cette particule de la part des molécules constituant le fluide. Langevin a proposé de décomposer cette force en deux parties :

* une partie moyenne qui représente la partie résistance visqueuse du fluide et qui s'écrit sous la forme : $-\dfrac{\vec{v}}{B}$

* une partie fluctuant rapidement $\vec{F}(t)$; la moyenne sur un temps suffisamment long de cette force est nulle : $\left\langle \vec{F}(t) \right\rangle = \vec{0}$

Nous avons donc :

$$M\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{\vec{v}}{B} + \vec{F}(t)$$

En prenant la moyenne sur l'ensemble:

$$M\frac{d\langle \vec{v} \rangle}{dt} = -\frac{\langle \vec{v} \rangle}{B}$$

Cette équation différentielle est facile à intégrer ; on a le résultat :

$$\langle \vec{v}(t) \rangle = \vec{v}(0)\exp(-t/\tau)$$

où la constante de temps τ est telle que : $\tau = MB$. Pour $t \to \infty$, la vitesse moyenne tend vers zéro (pas de direction privilégiée).

L'équation du mouvement initiale peut s 'écrire :

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{\vec{v}}{\tau} + \vec{A}(t) \qquad \text{avec} \qquad \left\langle \vec{A}(t) \right\rangle = \vec{0}$$

L'accélération $\vec{A}(t)$ fluctue rapidement ; sa valeur moyenne est nulle (sur un temps suffisamment long). Multiplions cette équation scalairement par $\vec{r}$:

$$\vec{r} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = -\vec{r} \cdot \frac{\vec{v}}{\tau} + \vec{r} \cdot \vec{A}(t)$$

Sachant que :

$$\vec{r} \cdot \vec{v} = \frac{1}{2}\frac{d(r^2)}{dt} \qquad \text{et que :} \qquad \vec{r} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d^2(r^2)}{dt^2} - \vec{v}^2$$

L'équation différentielle s'écrit sous la forme :

$$\frac{d^2\langle r^2 \rangle}{dt^2} + \frac{1}{\tau}\frac{d\langle r^2 \rangle}{dt} = 2\vec{v}^2 + 2\vec{r}.\vec{A}$$

Prenons la moyenne sur l'ensemble de l'équation précédente ; en admettant que l'accélération et la position ne sont pas corrélées, c'est à dire :

$$\left\langle \vec{r} \cdot \vec{A} \right\rangle = 0$$

Nous obtenons l'équation différentielle :

$$\frac{d^2\langle r^2 \rangle}{dt^2} + \frac{1}{\tau}\frac{d\langle r^2 \rangle}{dt} = 2\langle v^2 \rangle$$

Si la particule brownienne a atteint l'équilibre thermique, nous avons :

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

En utilisant cette expression dans l'équation différentielle , nous obtenons :

$$\frac{d^2\langle r^2 \rangle}{dt^2} + \frac{1}{\tau}\frac{d\langle r^2 \rangle}{dt} = \frac{6kT}{m}$$

En intégrant, nous arrivons à :

$$\left\langle r^2 \right\rangle = \frac{6kT\tau^2}{m}\left[\frac{t}{\tau} - \left(1 - \exp\left(-t/\tau\right)\right)\right]$$

A l'instant $t = 0$, nous avons adopté pour $\left\langle r^2 \right\rangle$ et sa première dérivée les valeurs zéro. Nous remarquons que , pour $t \prec\prec \tau$, nous avons :

$$\left\langle r^2 \right\rangle \approx \frac{3kT}{m} \approx \left\langle v^2 \right\rangle t^2$$

Cette équation est en accord avec les équations de Newton puisqu'on peut écrire $\vec{r} = \vec{v}t$ (mouvement réversible).
Par contre, pour $t \succ\succ \tau$:

$$\left\langle r^2 \right\rangle = \frac{6kT\tau}{m} t$$

Le mouvement est irréversible. De cette équation, nous pouvons tirer une relation entre le coefficient de diffusion D et la mobilité B qui s'écrit sous la forme :

$$D = BkT$$

5 – Fonctions de corrélation :

Nous allons maintenant considérer l'effet du terme fluctuant $\vec{A}(t)$ sur $\left\langle v^2(t) \right\rangle$; dans ce but, nous pouvons écrire :

$$\vec{v}(t) = \vec{v}(0)\exp(-t/\tau) + \exp(-t/\tau)\int_0^t \exp(u/\tau)\vec{A}(u)du$$

En prenant la moyenne sur l'ensemble, nous retrouvons notre précédent résultat :

$$\left\langle \vec{v}(t) \right\rangle = \vec{v}(0)\exp(-t/\tau)$$

car : $\left\langle \vec{A}(u) \right\rangle = \vec{0}$.

Elevons au carré l'expression de $\left\langle \vec{v}(t) \right\rangle$ et prenons la moyenne d'ensemble :

$$\left\langle v^2(t) \right\rangle = v^2(0)\exp(-2t/\tau) + \exp\left(-2t/\tau\int_0^t du_1 \int_0^t du_2 \exp\left(\frac{u_1 + u_2}{\tau}\right)\left\langle \vec{A}(u_1)\cdot\vec{A}(u_2) \right\rangle\right)$$

Le terme $\left\langle \vec{A}(u_1)\cdot\vec{A}(u_2) \right\rangle$ est la fonction d'auto-corrélation de la variable accélération $\vec{A}$: il mesure la corrélation statistique entre la valeur de la variable $\vec{A}$ au temps u_1 et sa valeur au temps u_2. Nous le notons :

$$K(u_1, u_2) = \left\langle \vec{A}(u_1)\cdot\vec{A}(u_2) \right\rangle$$

Considérons quelques propriétés importantes de $K(u_1, u_2)$.

i) dans un ensemble stationnaire (ensemble dont l'état macroscopique ne change pas au cours du temps), la fonction $K(u_1, u_2)$ ne dépend que de l'intervalle de temps $(u_2 - u_1) = s$:

$$K(u_1, u_1 + s) = K(s)$$

ii) La quantité $K(0)$ est une quantité définie positive :

$$K(0) = \left\langle \vec{A}^2(u_1) \right\rangle \geq 0$$

iii) Pour toute valeur de s, $K(s)$ est comprise entre $-K(0)$ et $+K(0)$. En effet, nous avons :

$$\left\langle \left| \vec{A}(u_1) \pm \vec{A}(u_1) \right|^2 \right\rangle = 2\{K(0) \pm K(s)\} \geq 0$$

iv) La fonction $K(s)$ est symétrique : $K(-s) = K(s)$

v) Quand l'intervalle s devient grand devant l'intervalle τ, les fonctions $\vec{A}(u_1)$ et $\vec{A}(u_1 + s)$ deviennent non corrélées :

$$K(s) = \left\langle \vec{A}(u_1) \cdot \vec{A}(u_1 + s) \right\rangle \to 0$$

La mémoire des impacts moléculaires est perdue après un temps suffisamment long. $K(s)$ prend des valeurs significatives seulement quand la variable s est du même ordre de grandeur que τ.

Nous allons maintenant évaluer l'intégrale double :

$$I = \int_0^t \int_0^t \exp((u_1 + u_2)/\tau) K(u_2 - u_1) du_1 du_2$$

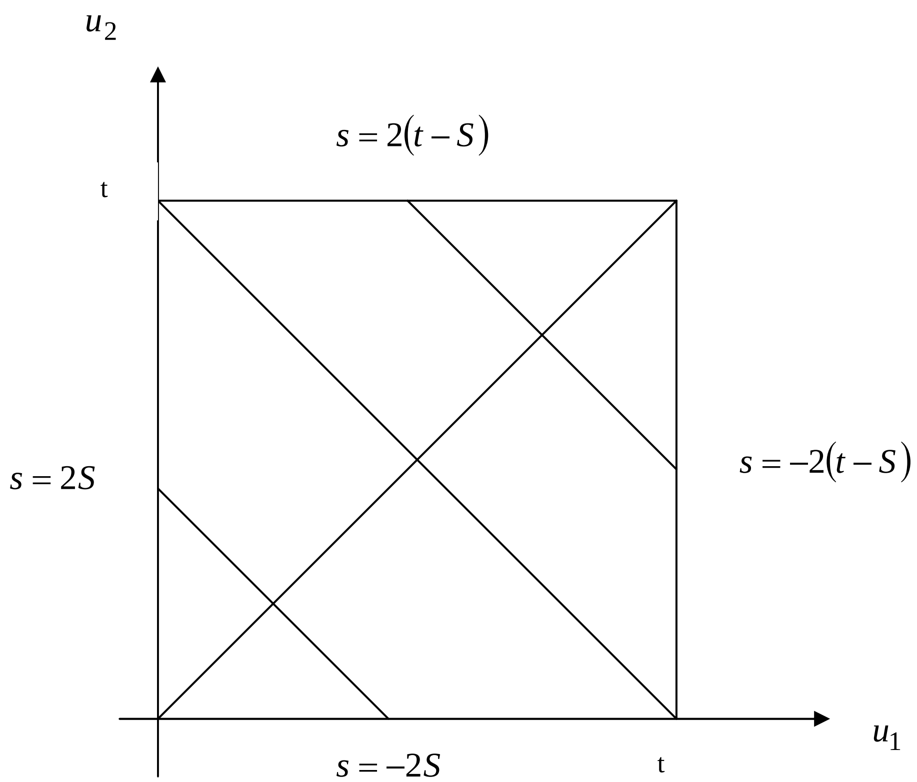
Effectuons le changement de variables :

$S = \frac{1}{2}(u_1 + u_2)$ et $s = u_2 - u_1$

Représentons le domaine d'intégration de u_1 et de u_2. Dans ce domaine la première bissectrice est telle que : $s = 0$. Les perpendiculaires à cette bissectrice sont telles que S est constant.

On peut voir que :

- pour $0 \leq S \leq t/2$, la variable s varie de $-2S$ à $+2S$
- pour $t/2 \leq S \leq t$ la variable s varie de $-2(t-S)$ à $2(t-S)$



L'intégrale I peut être écrite sous la forme :

$$I = \int_{0}^{t/2} \exp(2S/\tau)dS \int_{-2S}^{+2S} K(s)ds + \int_{t/2}^{t} \exp(2S/\tau)dS \int_{-2(t-S)}^{+2(t-S)} K(s)ds$$

Sachant que la fonction $K(s)$ ne prend de valeur importante que dans une région de l'ordre de τ autour de $s=0$. Lorsque $t \succ\succ \tau$, les bornes d'intégration de s peuvent être remplacées par $-\infty$ et $+\infty$:

$$I = C\int_{0}^{t} \exp(2S/\tau)dS = C\frac{\tau}{2}\left(\exp(2t/\tau)-1\right)$$

où la constante C est telle que :

$$C = \int_{-\infty}^{+\infty} K(s)ds$$

Nous pouvons alors écrire :

$$\left\langle v^2(t)\right\rangle = v^2(0)\exp(-2t/\tau) + C\frac{\tau}{2}\left(1-\exp(-2t/\tau)\right)$$

Quand $t \to \infty$ $\left\langle v^2(t)\right\rangle$ tend vers sa valeur d'équipartition ; on peut en déduire que :

$$C = \frac{6kT}{M\tau}$$

ce qui conduit à :

$$\left\langle v^2(t)\right\rangle = v^2(0) + \left\{\frac{3kT}{M} - v^2(0)\right\}\left(1-\exp(-2t/\tau)\right)$$

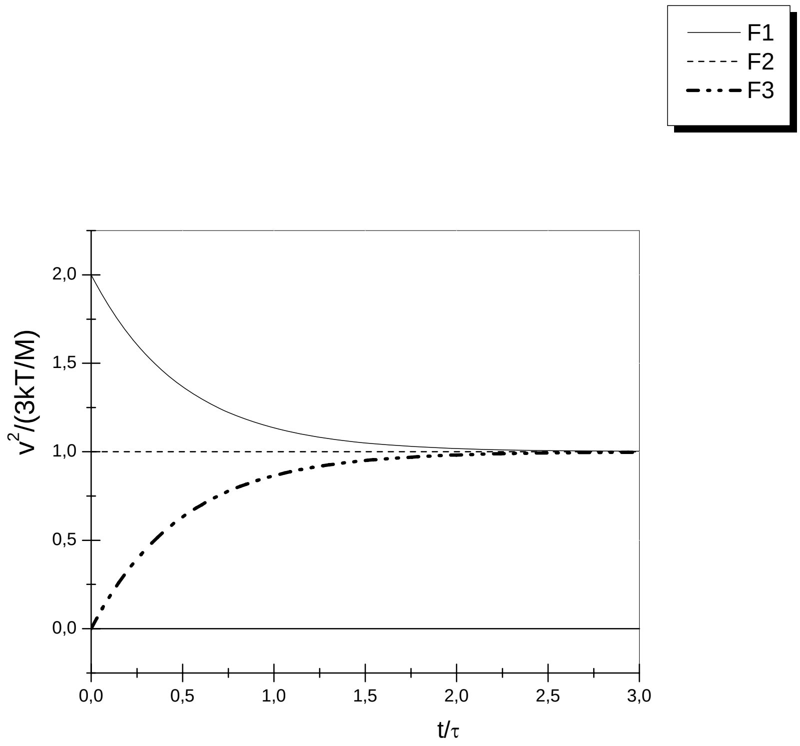
Nous remarquons que, lorsque $\left\langle v^2(0)\right\rangle$ est égale à sa valeur d'équipartition, $\left\langle v^2(t)\right\rangle$ reste constant : l'équilibre a tendance à persister.

En utilisant l'expression précédente de $\left\langle v^2(t)\right\rangle$, nous avons, pour $\left\langle r^2(t)\right\rangle$:

$$\left\langle r^2\right\rangle = v^2(0)\tau^2\left(1-\exp(-t/\tau)\right)^2 - \frac{3kT}{M}\tau^2\left(1-\exp(-t/\tau)\right)\left(3-\exp(-t/\tau)\right) + \frac{6kT\tau}{M}t$$

Pour écrire cette équation, nous avons supposé que $\left\langle r^2\right\rangle$ et sa première dérivée sont nuls à l'instant $t=0$. Notons la nature irréversible quand $t \succ\succ \tau$:

$$\left\langle r^2\right\rangle \approx 6BkT\,t\,.$$



Vitesse quadratique moyenne de la vitesse

v^2=6kT/M , 3kT/M, 0