Diffusion et marche aléatoire

1 Mouvement brownien et diffusion

1.1 Modèle de la marche aléatoire discrète unidimensionnelle

On considère une particule qui, soumise à des chocs aléatoires, fait toutes les θ secondes un saut de $\pm\Delta L$ suivant l'axe $\overrightarrow{U_x}$. Le choix $+$ ou $-$ est aléatoire, déterminé à chaque instant avec une probabilité $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2}$.

Pour se familiariser avec ce modèle, on peut regarder quelques uns des résultats qu'il permet de prédire :

Position moyenne :

La position moyenne après un saut s'exprime en multipliant les valeurs possibles par la probabilité de les obtenir :

$$\langle x_0 \rangle = \frac{1}{2}\left(+\Delta L\right) + \frac{1}{2}\left(-\Delta L\right) = 0.$$

Chaque saut étant indépendant, la valeur moyenne au bout de N saut vaut

$$\langle x_N \rangle = N \langle x_0 \rangle = 0.$$

En moyenne, la particule reste immobile puisqu'elle va aussi souvent à gauche qu'à droite.

Moyenne quadratique

La moyenne quadratique caractérise la distance moyenne de la particule à l'origine. Si on attend 1 saut, la particule se trouve nécessairement à une petite distance de l'origine. Si on attend un grand nombre de saut, la particule peut être bien plus éloignée (bien que si l'expérience était reproduite un grand nombre de fois, la position moyenne vaille 0).

On définit la moyenne quadratique après un saut par

$$\left\langle x_0^2 \right\rangle = \frac{1}{2}\left(+\Delta L\right)^2 + \frac{1}{2}\left(-\Delta L\right)^2 = \Delta L^2 \neq \langle x_0 \rangle^2$$

Chaque saut étant indépendant, la moyenne quadratique au bout de N saut vaut

$$\left\langle x_N^2 \right\rangle = N \left\langle x_0^2 \right\rangle = N\Delta L^2.$$

Ainsi, si on attend une durée T, au cours de laquelle $N = \frac{T}{\theta}$ sauts auront lieu, on peut espérer trouver la particule à une distance $\sqrt{\langle x_N^2 \rangle} = \sqrt{\frac{T}{\theta}}\Delta L$. On retrouve déjà là une propriété de la diffusion (la distance parcourue vaut $d \simeq \sqrt{DT}$).

1.2 Equation de la diffusion

On cherche à présent à déterminer la probabilité de trouver la particule en une position x à instant t. Pour ce faire, on va commencer par raisonner à l'échelle microscopique avant de passer au continu.

1.2.1 Probabilité de présence

Quelle est la probabilité $P_{m,N}$ de trouver la particule en $x_m = m\Delta L$ au bout de N sauts ? D'après les règles de la combinatoire, cette probabilité est donnée par

$$P_{m,N} = \frac{nombre\,de\,possibilites\,d'obtenir\,x_m{=}m\Delta L\;en\;N\;sauts}{nombre\,de\,possibilites\,totales\,en\,N\,sauts}.$$

Avec N sauts, on peut suivre 2^N parcours différents puisque chaque saut laisse deux possibilités.

Pour obtenir une position finale en x_m, il faut avoir effectué p sauts vers la droite et $N-p$ sauts vers la gauche, de façon à obtenir $p\Delta L - (N-p)\Delta L = m\Delta L$, soit $p = \frac{N+m}{2}$. L'ordre dans lequel sont effectués les sauts à gauche et à droite n'ont pas d'importance. On a donc $\begin{pmatrix} N \\ p \end{pmatrix}$ façon d'obtenir la position finale x_m au bout de N sauts. On en déduit que

$$P_{m,N} = \frac{\begin{pmatrix} N \\ p \end{pmatrix}}{2^N} = \frac{1}{2^N}\frac{N!}{p!(N-p)!} = \frac{1}{2^N}\frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)!\left(\frac{N-m}{2}\right)!}.$$

1.2.2 Pour un grand nombre de sauts (attention, calculs moches)

Si on considère un grand nombre de sauts et une grande distance ($N \gg 1$, $m \gg 1$), on peut utiliser la formule de Stirlong au premier ordre[1] :

$$ln\left(P_{m,N}\right) = ln\left(\frac{1}{2^N}\right) + ln\left(N!\right) + ln\left(\frac{1}{\left(\frac{N+p}{2}\right)!}\right) + ln\left(\frac{1}{\left(\frac{N-p}{2}\right)!}\right)$$

en développant par la formule déjà évoquée,

$$= -Nln\left(2\right) + NlnN - N + \frac{1}{2}ln\left(2\pi N\right) - \left(\frac{N+m}{2}\right)ln\left(\frac{N+m}{2}\right) + \left(\frac{N+m}{2}\right) - \frac{1}{2}ln\left(\pi\left(N+m\right)\right) - \left(\frac{N-m}{2}\right)ln\left(\frac{N-m}{2}\right) + \left(\frac{N-m}{2}\right) - \frac{1}{2}ln\left(\pi\left(N-m\right)\right)$$

en nettoyant l'équation

$$= -Nln\left(2\right) + NlnN + \frac{1}{2}ln\left(2\pi N\right) - \left(\frac{N+m}{2}\right)ln\left(\frac{N+m}{2}\right) - \frac{1}{2}ln\left(\pi\left(N+m\right)\right) - \left(\frac{N-m}{2}\right)ln\left(\frac{N-m}{2}\right) - \frac{1}{2}ln\left(\pi\left(N-m\right)\right)$$

en factorisant dans le logarithme

$$= -Nln\left(2\right) + NlnN + \frac{1}{2}ln\left(2\pi N\right) - \left(\frac{N+m}{2}\right)ln\left(\frac{N}{2}\left(1+\frac{m}{N}\right)\right) - \frac{1}{2}ln\left(\pi N\left(1+\frac{m}{N}\right)\right) - \left(\frac{N-m}{2}\right)ln\left(\frac{N}{2}\left(1-\frac{m}{N}\right)\right) - \frac{1}{2}ln\left(\pi N\left(1-\frac{m}{N}\right)\right)$$

puis en développant le logarithme du produit

$$= -Nln\left(2\right) + NlnN + \frac{1}{2}ln\left(2\pi N\right) - \left(\frac{N+m}{2}\right)\left(lnN - ln2 + ln\left(1+\frac{m}{N}\right)\right) - \frac{1}{2}\left(ln\pi N + ln\left(1+\frac{m}{N}\right)\right) - \left(\frac{N-m}{2}\right)\left(lnN - ln2 + ln\left(1-\frac{m}{N}\right)\right) - \frac{1}{2}\left(ln\pi N + ln\left(1-\frac{m}{N}\right)\right)$$

en nettoyant l'équation

$$= \frac{1}{2}ln\left(2\pi N\right) - \left(\frac{N+m}{2}\right)ln\left(1+\frac{m}{N}\right) - \frac{1}{2}\left(ln\pi N + ln\left(1+\frac{m}{N}\right)\right) - \left(\frac{N-m}{2}\right)ln\left(1-\frac{m}{N}\right) - \frac{1}{2}\left(ln\pi N + ln\left(1-\frac{m}{N}\right)\right)$$

en rassemblant les termes

$$= \frac{1}{2}\left(ln\left(2\pi N\right) - 2ln\pi N\right) - \left(\frac{N+m+1}{2}\right)ln\left(1+\frac{m}{N}\right) - \left(\frac{N-m+1}{2}\right)ln\left(1-\frac{m}{N}\right)$$

soit finalement, par développement limité,

$$= \frac{1}{2}ln\frac{2}{\pi N} - \left(\frac{N+m+1}{2}\right)\left(\frac{m}{N} - \frac{m^2}{2N^2}\right) - \left(\frac{N-m+1}{2}\right)\left(-\frac{m}{N} - \frac{m^2}{2N^2}\right),$$

d'où on tire enfin (ouf !)

$$ln\left(P_{m,N}\right) = \frac{1}{2}ln\left(\frac{2}{\pi N}\right) - \frac{m^2}{2N}$$

On en déduit donc l'expression

$$P_{m,N} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}exp\left(-\frac{m^2}{2N}\right)$$

1. James Stirling (1692-1770) est un mathématicien écossais resté célèbre pour sa formule $ln\left(N!\right) \simeq NlnN - N + \frac{1}{2}ln\left(2\pi N\right)$.

1.2.3 Passage au continu

La probabilité de trouver la particule entre les abscisses x et $x+dx$ à l'instant t est donnée par la loi de probabilité $P(x,t)dx$.

Or d'après l'analyse précédente, $P(x,t)dx = P_{m,N} + P_{m+1,N} + ... + P_{m+k,N}$ avec $m = \frac{x}{\Delta L}$, $k = \frac{dx}{\Delta L}$ et $N = \frac{t}{\theta}$. En considérant que $P_{m,N}$ ne varie que peu entre $P_{m,N}$ et $P_{m+k,N}$, on trouve

$$P(x,t)dx = kP_{m,N} = P_{m,N}\frac{dx}{\Delta L}$$

On a ainsi $P(x,t) = \sqrt{\frac{2}{\pi N \Delta L^2}} exp\left(-\frac{m^2}{2N}\right)$, soit en remplaçant N et m par leurs expressions,

$$P(x,t) = \sqrt{\frac{2\theta}{\pi t \Delta L^2}} exp\left(-\frac{x^2\theta}{2t\Delta L^2}\right) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

où $D = \frac{\Delta L^2}{2\theta}$ est le coefficient de diffusion.

On retrouve ici la solution de l'équation de diffusion d'une particule initialement placée en $x = 0$:

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} - D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0 \\ n(t=0,x) = \delta(x) \end{cases}$$

2 Equation de Langevin

Pour l'ensemble de la partie suivante, on fera l'hypothèse de l'ergodicité du système : la moyenne sur un grand nombre de réalisation $\langle X(t) \rangle$ est équivalente à la moyenne sur le temps sur une réalisation $\overline{X(t)}$. Cette hypothèse suppose que le système explore une grande partie de l'espace des phases.

On considère une particule mésoscopique plongée dans un fluide (type colloïde). On doit alors tenir compte

- Des frottements fluides que génère le milieu
$$\overrightarrow{f} = -\alpha M \overrightarrow{v}$$
- Des collisions aléatoires des molécules de fluide sur la particule mésoscopique. On modélise ces chocs pour une force dite *de Langevin*, aléatoire et delta-corrélée (ie sans mémoire).

$$\begin{aligned} &\overrightarrow{F}(t) \\ \left\langle \overrightarrow{F}(t) \right\rangle &= 0 \\ \langle F_i(t)F_j(t+\tau) \rangle &= 2D\,\delta_{ij}\delta(\tau) \end{aligned}$$

Le principe fondamental de la dynamique appliqué à la particule mésoscopique s'exprime alors sous la forme

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

La résolution générique de cette équation différentielle (obtenue par méthode de la variation de la constante par exemple) donne l'expression de la vitesse

$$\overrightarrow{v}(t) = \overrightarrow{v}(0)e^{-\alpha t} + \frac{1}{M}\int_0^t \overrightarrow{F}(u)e^{\alpha(u-t)}du$$

Vitesse moyenne

La vitesse moyenne à un instant t est donnée par

$$\begin{aligned} \langle \overrightarrow{v}(t) \rangle &= \left\langle \overrightarrow{v}(0)e^{-\alpha t} \right\rangle + \frac{1}{M}\int_0^t \left\langle \overrightarrow{F}(u)e^{\alpha(u-t)} \right\rangle du \\ &= \overrightarrow{v}(0)e^{-\alpha t} + \frac{1}{M}\int_0^t \left\langle \overrightarrow{F}(u) \right\rangle e^{\alpha(u-t)} du \\ &= \overrightarrow{v}(0)e^{-\alpha t} \end{aligned}$$

Energie cinétique moyenne

L'énergie cinétique moyenne à un instant t est donnée par

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{1}{2} M \overrightarrow{v}(t)^2 \right\rangle &= \left\langle \frac{1}{2} M \left(\overrightarrow{v}(0) e^{-\alpha t} + \frac{1}{M} \int_0^t \overrightarrow{F}(u) e^{\alpha(u-t)} du \right)^2 \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} M \left\langle \overrightarrow{v}(0)^2 e^{-2\alpha t} \right\rangle + \frac{1}{2M} \left\langle \left(\int_0^t \overrightarrow{F}(u) e^{\alpha(u-t)} du \right)^2 \right\rangle + \left\langle \overrightarrow{v}(0) e^{-\alpha t} \int_0^t \overrightarrow{F}(u) e^{\alpha(u-t)} du \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} M \overrightarrow{v}(0)^2 e^{-2\alpha t} + \frac{1}{2M} \int_0^t du \int_0^t dv \left(\left\langle \overrightarrow{F}(u) \overrightarrow{F}(v) \right\rangle e^{\alpha(u+v-2t)} \right) + \overrightarrow{v}(0) e^{-\alpha t} \int_0^t \left\langle \overrightarrow{F}(u) \right\rangle e^{\alpha(u-t)} du \\
&= \frac{1}{2} M \overrightarrow{v}(0)^2 e^{-2\alpha t} + \frac{1}{2M} \int_0^t du \int_0^t dv \left(2D\delta(v-u) e^{\alpha(u+v-2t)} \right) \\
&= \frac{1}{2} M \overrightarrow{v}(0)^2 e^{-2\alpha t} + \frac{D}{M} \int_0^t du \left(e^{2\alpha(u-t)} \right) \\
&= \frac{1}{2} M \overrightarrow{v}(0)^2 e^{-2\alpha t} + \frac{D}{2M\alpha} \left(1 - e^{-2\alpha t)} \right)
\end{aligned}$$

Au bout d'un temps long, l'énergie cinétique moyenne est donc donnée par

$$\langle E_c \rangle \simeq \tfrac{D}{2M\alpha}$$

Le théorème d'équirépartition de l'énergie permet de relier ainsi au premier ordre le coefficient de diffusion à la température d'équilibre

$$\langle E_c \rangle \simeq 3 \times \tfrac{k_B T}{2} \Rightarrow D = 3M\alpha k_B T$$