Modèle de Langevin pour le mouvement Brownien

But de ce chapitre

Discuter l'équation de Langevin relative au mouvement Brownien. Dégager le sens physique des divers paramètres qui apparaissent dans cette équation. En extraire un certain nombre de résultats simples relatifs à la réponse du système à une perturbation extérieure, aux fluctuations statistiques existant à l'équilibre, à la dynamique de ces fluctuations, au lien entre fluctuations et dissipation.

En plus de son intérêt intrinsèque, cette étude servira de guide pour l'analyse et l'interprétation des équations de Mori qui seront abordées dans un chapitre ultérieur.

A_ Description du modèle

(1) Le mouvement Brownien

- Une particule lourde, immergée dans un fluide et subissant des collisions avec les molécules de ce fluide, effectue un mouvement compliqué, de type erratique, même à l'équilibre thermodynamique.

- Cette particule peut être également soumise à une force extérieure (force électrique si la particule est chargée par exemple) qui l'écarte de l'équilibre. Arrêtons brusquement cette force. La vitesse (moyenne) de la particule, initialement non nulle, est alors amortie par suite des collisions avec les molécules du fluide : <u>Friction</u> d'autant plus grande que la vitesse de la particule est plus grande.

- Analyse microscopique des phénomènes.

La particule est soumise à un bombardement incessant de la part des molécules du fluide.

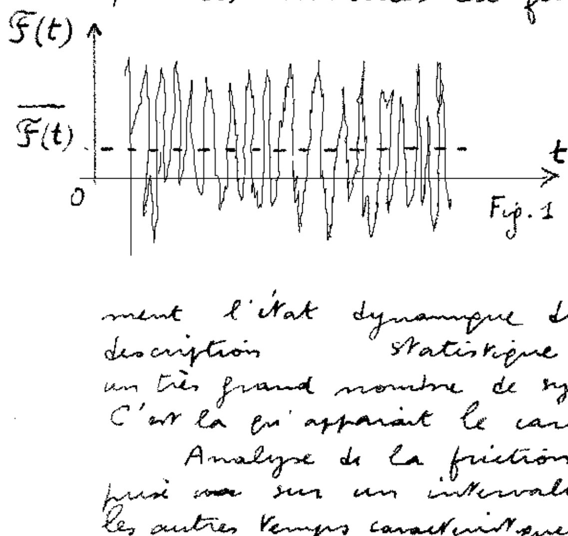


Fig. 1

La fig. 1 donne une allure de la dépendance temporelle de la force $\mathcal{F}(t)$ agissant sur la particule et résultant de la succession des impacts moléculaires. A chaque impact est associé un pic de largeur $\sim \tau_c$ où τ_c est le temps de collision. Allure très compliquée par suite du très grand nombre de molécules. Comme il est impossible de caractériser entièrement l'état dynamique du système global, on ne peut que donner une description statistique basée sur une moyenne d'ensemble faite sur un très grand nombre de systèmes identiques soumis aux mêmes contraintes. C'est là qu'apparaît le caractère aléatoire dans la théorie.

Analyse de la friction : Soit $\overline{\mathcal{F}(t)}$ la moyenne temporelle de $\mathcal{F}(t)$ prise sur un intervalle de temps long devant τ_c mais court devant les autres temps caractéristiques du problème (temps de relaxation qui sera précisé plus loin). Si la particule est en équilibre ($\bar{v} = 0$), $\overline{\mathcal{F}(t)} = 0$: les chocs avec les molécules font fluctuer la vitesse $v(t)$ autour de 0, mais ne peuvent lui communiquer une vitesse moyenne $\bar{v} \neq 0$. Par contre, si la particule a, à un instant donné, une vitesse moyenne non nulle le fait qu'elle soit ensuite ralentie ne peut s'expliquer que si $\overline{\mathcal{F}(t)}$ est non nul, et de signe opposé à $\overline{v(t)}$. Le fait que $\overline{\mathcal{F}(t)}$ dépende de l'état de mouvement de la particule ne doit pas surprendre physiquement : les molécules du fluide sont perturbées par le mouvement de la particule et il n'est par suite pas surprenant que cette perturbation se traduise par une modification de la force qu'elles exercent sur la particule.

(2) Equation de Langevin

L'équation de la dynamique relative à la particule s'écrit :

$$m \frac{dv(t)}{dt} = \mathcal{F}(t) \qquad (\text{II}-1)$$

Il ne faut pas perdre de vue que $\mathcal{F}(t)$ ne dépend pas explicitement du temps (ce n'est pas une force extérieure) mais implicitement, via les coordonnées de la particule et celles de toutes les molécules du fluide. Il faudrait écrire toutes les autres équations relatives à toutes les molécules et résoudre ces équations couplées !!

Le modèle de Langevin court-circuite tous ces problèmes et décrit le mouvement de la particule par une seule équation "phénoménologique"

$$m \frac{d}{dt} v(t) = - m \gamma v(t) + F(t) \qquad (\text{II}-2)$$

où γ est un coefficient constant (coefficient de friction) et $F(t)$ une force aléatoire, indépendante de $v(t)$, (c'est donc une force extérieure), appelée force de Langevin.

On "simule" donc l'effet du fluide sur la particule par une force de friction, $-m\gamma v(t)$, représentant l'effet systématique du fluide et une force aléatoire représentant la partie fluctuante de l'effet du fluide.

Remarque : L'analyse du § précédent suggérerait plutôt de prendre $- m \gamma \overline{v(t)}$ pour force de friction. En fait nous verrons plus loin que sur des échelles de temps courtes devant $1/\gamma$ (même de l'ordre de τ_c) $v(t)$ varie peu, ce qui justifie de prendre l'expression $-m\gamma v(t)$ plus commode mathématiquement.

(3) Problèmes posés par l'équation de Langevin.

(i) Peut-on justifier, au moins approximativement, et éventuellement sous une forme un peu plus compliquée, une équation du type de (II-**2**), à partir des équations exactes du mouvement ?

Nous n'aborderons pas ce problème dans ce chapitre. Nous y reviendrons ultérieurement dans le cadre d'une description quantique (et non classique comme ici).

(ii) Adoptons donc (II-**2**) comme une équation phénoménologique. Quelles hypothèses faire sur les propriétés statistiques de la fonction aléatoire $F(t)$? Elles seront précisées au § 4 à partir d'arguments physiques simples.

(iii) Bien qu'en principe on puisse envisager d'étudier une équation du type (II-**2**) où la force de Langevin $F(t)$ serait complètement indépendante de la force de friction, on ne peut oublier que, dans le problème physique étudié ici, ces 2 forces sont censées représenter 2 facettes du même phénomène physique, l'effet des collisions avec les molécules du fluide. Les paramètres qui seront introduits à propos de $F(t)$ ne peuvent donc être indépendants de γ. Comment trouver la relation entre ces paramètres ?

Nous y parviendrons en écrivant une condition de cohérence interne de la théorie. Pour t suffisamment grand, la solution de (II-2) doit correspondre à l'équilibre thermodynamique.

(4) Hypothèses sur la force de Langevin (voir les rappels sur les fonctions aléatoires donnés au cours IV)

a) Stationnarité

Le fluide est en équilibre thermodynamique. Aucun temps n'est privilégié. $F(t)$ est une fonction aléatoire stationnaire.

Les moyennes à 1 temps ne dépendent pas du temps.

Les moyennes à 2 temps t et t' ne dépendent que de la différence $t-t'$.

b) Hypothèses minimales concernant les moments d'ordre 1 et 2 (moyennes à 1 et 2 temps de $F(t)$).

Hypothèse 1

$$\overline{F(t)} = 0 \qquad (\text{II-3})$$

Il suffit de prendre la moyenne des 2 membres de (II-2) pour voir que (II-3) doit être satisfaite si l'on veut que la valeur d'équilibre de $\overline{v(t)}$ soit égale à 0.

Hypothèse 2

La fonction de corrélation

$$g(\tau) = \overline{F(t)\,F(t+\tau)} \qquad (\text{II-4})$$

est supposée connue. Elle décroît très vite avec τ. En effet, le temps de corrélation τ_c de la force de Langevin doit être de l'ordre du temps de collision avec les molécules du fluide, c-à-d un temps très court.

$g(\tau)$ est une fonction d'autocorrélation stationnaire. C'est donc une fonction paire de τ qui a l'allure représentée sur la figure 2.

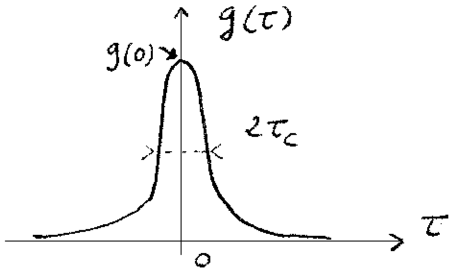


Fig. 2

Si τ_c est beaucoup plus court que tous les autres temps du problème, une bonne approximation consiste à assimiler $g(\tau)$ à une fonction $\delta(\tau)$

Hypothèse 2'

$$g(\tau) = 2Dm^2\,\delta(\tau) \qquad (\text{II-5})$$

$2Dm^2$ est alors égal à l'aire sous la courbe de la figure 2, et $g(0)$ est de l'ordre de $2Dm^2/\tau_c$, c-à-d très grand puisque τ_c est très petit.

Il ne faut jamais perdre de vue cependant que τ_c n'est jamais strictement nul.

c) Hypothèse maximale permettant de préciser entièrement $F(t)$

Hypothèse 3 : $F(t)$ est une fonction aléatoire stationnaire gaussienne, de fonction de corrélation $g(\tau)$ (voir cours IV)

Toutes les propriétés statistiques de $F(t)$ sont alors calculables à partir de $g(\tau)$.

Une telle hypothèse semble plausible, compte tenu du fait que $F(t)$ peut être considérée comme résultant de la superposition d'un très grand nombre de fonctions aléatoires de même loi (théorème de la limite centrale)

B. Discussion physique simple (basée uniquement sur l'étude des moyennes à 1 ou 2 temps)

Dans ce §, on discute certaines conséquences de l'équation (II,2), ne faisant appel qu'aux hypothèses 1 et 2' sur la force de Langevin $F(t)$.

① Réponse à une perturbation extérieure - Admittance, mobilité.

- En présence d'une force extérieure appliquée (certaine) $K(t)$, l'équation (II-2) devient

$$m \frac{dv}{dt} = -m\gamma v + F + K \qquad (\text{II-6})$$

d'où l'on tire, compte tenu de (II-3) :

$$m \frac{d}{dt} \overline{v} = -m\gamma \overline{v} + K \qquad (\text{II-7})$$

- Cas particulier d'une force sinusoïdale

$$K(t) = \mathcal{R}e \, K_0 \, e^{i\omega t} \qquad (\text{II-8})$$

La solution de (II-7) est alors

$$\overline{v}(t) = \mathcal{R}e \, \overline{v}_0 \, e^{i\omega t} \qquad (\text{II-9})$$

avec

$$\overline{v}_0 = \frac{K_0}{m} \frac{1}{\gamma + i\omega} \qquad (\text{II-10})$$

- Cas général : Si $K(\omega)$ et $\overline{v}(\omega)$ sont les T.F. de $K(t)$ et $\overline{v}(t)$, on a :

$$\overline{v}(\omega) = \mathcal{A}(\omega) \, K(\omega) \qquad (\text{II-11})$$

où $\mathcal{A}(\omega)$ est l'<u>admittance</u> complexe (inverse de l'"impédance")

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma + i\omega} \qquad (\text{II-11-bis})$$

- Cas particulier d'une particule de charge e, soumise à un champ électrique $\mathcal{E}$ statique ($\omega = 0$). Elle acquiert une vitesse limite

$$\overline{v} = \overline{v}(0) = \mathcal{A}(0) \, e\mathcal{E} = \frac{e\mathcal{E}}{m\gamma} \qquad (\text{II-12})$$

<u>Mobilité</u> μ

$$\mu = \frac{\overline{v}}{\mathcal{E}} = \frac{e}{m\gamma} \qquad (\text{II-13})$$

② Evolution de la vitesse à partir d'un état initial bien défini.

- On suppose qu'à l'instant $t=0$ la position et la vitesse de la particule ont une valeur bien définie (certaine).

$$x(0) = 0 \qquad v(0) = v_0 \qquad (\text{II-14})$$

Il n'y a pas de force appliquée ($K = 0$).

- La solution de (II-2) correspondant à la condition initiale (II-14) s'écrit

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \, F(t') \, e^{-\gamma(t-t')} \qquad (\text{II-15})$$

- Evolution de la valeur moyenne.

Comme $\overline{F}(t') = 0$, il vient :

$$\overline{v}(t) = v_0 \, e^{-\gamma t} \qquad (\text{II-16})$$

La vitesse moyenne s'amortit avec le <u>temps de relaxation</u> T_R

$$T_R = \frac{1}{\gamma} \qquad (\text{II-17})$$

- Evolution de l'<u>écart quadratique moyen</u> $\sigma_v^2(t)$

$$\sigma_v^2(t) = \overline{(v(t) - \overline{v(t)})^2} = \overline{v^2(t)} - \overline{v(t)}^2 \qquad (\text{II-18})$$

De (II-15), (II-16), (II-4), (II-5) on déduit aisément :

$$\sigma_v^2(t) = \frac{1}{m^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \, \underbrace{\overline{F(t')F(t'')}}_{2Dm^2 \delta(t'-t'')} \, e^{-\gamma(t-t')} e^{-\gamma(t-t'')} = 2D \int_0^t dt' \, e^{-2\gamma(t-t')} = \frac{D}{\gamma}(1 - e^{-2\gamma t}) \qquad (\text{II-19})$$

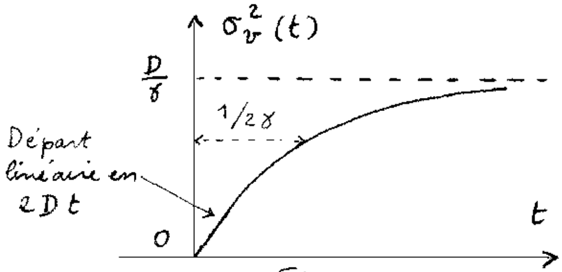


Fig. 3

A $t=0$, $\sigma_v^2 = 0$ (vitesse certaine). Puis, sous l'effet de la force aléatoire, des fluctuations apparaissent sur la vitesse. $\sigma_v^2(t)$ croît, d'abord linéairement avec une pente $2D$. D s'interprète donc comme étant le <u>coefficient de diffusion dans l'espace des vitesses</u>. Enfin, pour $t \gg \frac{1}{\gamma}$, $\sigma_v^2(t)$ sature à $\frac{D}{\gamma}$

(3) Relation fluctuation - dissipation.

– De (II-18) et (II-19), on déduit qu'au bout d'un temps suffisamment long ($t \gg T_R = \gamma^{-1}$), $\overline{v^2(t)}$ tend vers une valeur limite D/γ indépendante de la condition initiale v_0

$$\overline{v^2(t)} \xrightarrow[t \gg T_R]{} D/\gamma \qquad \text{(II-20)}$$

L'énergie moyenne de la particule $\overline{E(t)} = \frac{1}{2} m \overline{v^2(t)}$ manifeste donc le même comportement

$$\overline{E(t)} \xrightarrow[t \gg T_R]{} \frac{1}{2} m \frac{D}{\gamma} \qquad \text{(II-21)}$$

– Or, d'après la mécanique statistique classique, l'énergie moyenne à l'équilibre thermodynamique vaut

$$\overline{E} = \frac{1}{2} kT \qquad \text{(II-22)}$$

– En identifiant (II-21) et (II-22), on obtient une condition de cohérence interne du modèle de Langevin

$$\gamma = \frac{m}{kT} D \qquad \text{(II-23)}$$

reliant le coefficient γ qui décrit la friction ou dissipation du système au coefficient D qui décrit les fluctuations (diffusion dans l'espace des v)

Si l'on se reporte à la définition (II-5), qu'on se rappelle que la fonction $\delta(\tau)$ est en réalité une fonction paire, de largeur τ_c très petite mais non strictement nulle et d'intégrale égale à 1, (voir fig 2), on voit qu'on peut écrire

$$\int_0^\infty d\tau\, g(\tau) = \int_0^\infty \overline{F(t)\,F(t+\tau)}\, d\tau = 2D m^2 \int_0^\infty d\tau\, \delta(\tau) = D m^2 \qquad \text{(II-24)}$$

de sorte qu'en reportant (II-24) dans (II-23), on obtient

$$\gamma = \frac{1}{mkT} \int_0^\infty \overline{F(t)\,F(t+\tau)}\, d\tau \qquad \text{(II-25)}$$

équation qui relie directement le coefficient de friction γ à la fonction de corrélation de la force de Langevin.

(4) Evolution de la position à partir d'un état initial très défini.

– En intégrant l'équation (II-15), on obtient, compte tenu de la condition initiale $x(0) = 0$

$$x(t) = \frac{v_0}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{m}\int_0^t dt' \int_0^{t} dt''\, F(t'')\, e^{-\gamma(t'-t'')} \qquad \text{(II-26)}$$

– Evolution de la valeur moyenne.

Comme $\overline{F(t'')} = 0$, il vient

$$\overline{x}(t) = \frac{v_0}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t}) \qquad \text{(II-27)}$$

$\overline{x}(t)$ varie de 0 à v_0/γ

- Evolution de l'écart quadratique moyen $\sigma_x^2(t)$

$$\sigma_x^2(t) = \overline{(x(t) - \overline{x(t)})^2} = \overline{x^2(t)} - \overline{x(t)}^2 \qquad (\text{II-28})$$

Au lieu de reporter directement (II-26) et (II-27) dans (II-28), il est plus simple de calculer

$$\frac{d}{dt}\sigma_x^2(t) = 2\,\overline{[x(t)-\overline{x(t)}][v(t)-\overline{v(t)}]} \qquad (\text{II-29})$$

ce qui, compte tenu de (II-15), (II-16), (II-26), (II-27) donne :

$$\frac{d}{dt}\sigma_x^2(t) = \frac{2}{m^2}\int_0^t dt'\int_0^t dt''\int_0^{t''} dt'''\ \underbrace{\overline{F(t')F(t''')}}_{2Dm^2\,\delta(t'-t'')}\,e^{-\gamma(t-t')}e^{-\gamma(t''-t''')}$$

$$= 2D\int_0^t dt''\int_0^{t''} dt'''\ e^{-\gamma(t-t''')}e^{-\gamma(t''-t''')} = \frac{2D}{\gamma^2}\left(1-e^{-\gamma t}\right)^2 \qquad (\text{II-30})$$

Par suite, comme $\sigma_x^2(0) = 0$ ($x(0)$ est certain), il vient par intégration

$$\sigma_x^2(t) = \frac{2D}{\gamma^2}\left[t + 2\,\frac{e^{-\gamma t}-1}{\gamma} - \frac{e^{-2\gamma t}-1}{2\gamma}\right] \qquad (\text{II-31})$$

$\sigma_x^2(t)$, nul pour $t=0$, croît d'abord en t^3 pour $t \ll T_R = \gamma^{-1}$.
Donc, d'après (II-28) et (II-27), $\overline{x^2(t)}$ croît d'abord en $v_0^2 t^2$ pour $t \ll T_R$
Puis pour $t \gg T_R$, $\sigma_x^2(t)$, de même que $\overline{x^2(t)}$, croît en $2Dt/\gamma^2$.
Pour $t \gg T_R$, on peut donc définir un <u>coefficient de diffusion spatiale</u> $\mathcal{D}_x$

$$\mathcal{D}_x = \frac{D}{\gamma^2} \qquad (\text{II-32})$$

- <u>Relation d'Einstein</u> entre le coefficient de diffusion spatiale et la mobilité

De (II-13) et (II-32), on tire

$$\frac{\mu}{\mathcal{D}_x} = \frac{e\gamma}{mD} \qquad (\text{II-33})$$

ce qui, compte tenu de la relation fluctuation-dissipation (II-23), donne

$$\frac{\mu}{\mathcal{D}_x} = \frac{e}{kT} \qquad (\text{II-34})$$

La mobilité μ (dissipation) et la diffusion spatiale $\mathcal{D}_x$ (fluctuation) sont liées par une relation très simple (relation d'Einstein) ne faisant intervenir que la température T et les constantes fondamentales e, k.

(5) <u>Dynamique des fluctuations de vitesse dans l'état d'équilibre. Fonction d'autocorrélation de la vitesse</u>

Comme dans l'état d'équilibre $\overline{v(t)} = \overline{v(t')} = 0$, la corrélation entre les fluctuations de vitesse $\delta v(t) = v(t) - \overline{v(t)}$ et $\delta v(t') = v(t') - \overline{v(t')}$ à 2 instants différents t et t' se réduit à $\overline{v(t)\,v(t')}$:

$$\overline{\delta v(t)\,\delta v(t')} = \overline{v(t)\,v(t')} \qquad (\text{II-35})$$

Pour calculer la fonction d'autocorrélation $\overline{v(t)\,v(t')}$, multiplions les 2 membres de l'équation de Langevin (II-2) par $v(t')$, puis prenons la moyenne dans l'état d'équilibre. Il vient :

$$\frac{d}{dt}\overline{v(t)\,v(t')} = -\gamma\,\overline{v(t)\,v(t')} + \frac{1}{m}\overline{F(t)\,v(t')} \qquad (\text{II-36})$$

Pour déterminer la dépendance temporelle de $\overline{v(t)\,v(t')}$, il faut donc auparavant étudier la fonction de corrélation entre la force de Langevin et la vitesse

a) Fonction de corrélation force de Langevin - vitesse.

- Remplaçons t par t' dans l'équation de Langevin. Multiplions les 2 membres par $F(t)$ et prenons la moyenne. Il vient :

$$\frac{d}{dt'}\overline{F(t)\,v(t')} = -\gamma\,\overline{F(t)\,v(t')} + \frac{1}{m}\,\overline{F(t)\,F(t')} \qquad (\text{II}-37)$$

- Lorsque $t' \to -\infty$, la solution de (II-37) tend nécessairement vers 0

$$\overline{F(t)\,v(t')} \longrightarrow 0 \quad \text{si} \quad t' \to -\infty \qquad (\text{II}-38)$$

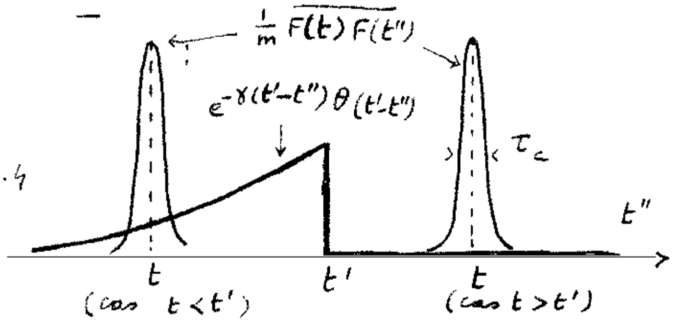
En effet, si t' est loin dans le passé, $v(t')$ qui est déterminé par les valeurs de la force de Langevin $F(t'')$ aux instants <u>antérieurs</u> à t' ne peut être corrélée avec la force $F(t)$ correspondant à un instant t dans le <u>futur</u> lointain de t'. La solution de (II-38) s'écrit donc :

$$\overline{F(t)\,v(t')} = \int_{-\infty}^{t'} \frac{1}{m}\,\overline{F(t)F(t'')}\;e^{-\gamma(t'-t'')}\,dt''$$
$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{m}\,\overline{F(t)F(t'')}\;e^{-\gamma(t'-t'')}\,\theta(t'-t'')\,dt'' \qquad (\text{II}-39)$$

où $\theta(x)$ est la fonction de Heaviside ($\theta(x)=1$ pour $x>0$, $\theta(x)=0$ pour $x<0$).
Dans tous les raisonnements qui suivent, nous tenons compte de la valeur non strictement nulle (bien que très petite) du temps de corrélation τ_c de $\overline{F(t)F(t'')}$ (voir figure 1)

-

Fig. 4



D'après (II-39), $\overline{F(t)\,v(t')}$ s'obtient en faisant l'intégrale sur t'' du produit de 2 fonctions de t'' (fig. 4) : une exponentielle amortie définie dans le passé de t' et nulle dans le futur de t' ; une fonction , de largeur très étroite ($\sim \tau_c$), symétrique autour de t.
2 cas sont à distinguer suivant que t est supérieur ou inférieur à t'

(i) cas $t > t'$ avec $t - t' \gg \tau_c$. On a alors

$$\overline{F(t)\,v(t')} = 0 \quad \text{si} \quad t - t' \gg \tau_c \qquad (\text{II}-40)$$

L'interprétation physique de ce résultat est la même que celle donnée plus haut à propos de (II-38).

(ii) Cas $t < t'$ avec $t' - t \gg \tau_c$. Comme $\gamma^{-1} \gg \tau_c$, on peut alors utiliser (II-4) et (II-5) et on obtient

$$\overline{F(t)\,v(t')} = 2Dm\,e^{-\gamma(t-t')} \quad \text{si} \quad t'-t \gg \tau_c \qquad (\text{II}-41)$$

$v(t')$ qui dépend des valeurs de la force de Langevin dans le passé de t' est corrélé avec la force $F(t)$ correspondant à un instant t de ce passé. L'amortissement de v fait cependant que cette corrélation ne peut s'étendre plus loin que γ^{-1} dans le passé.

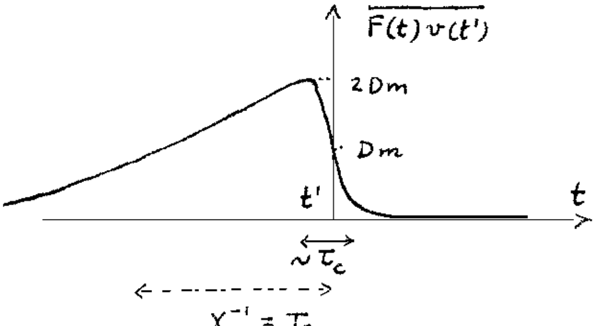


Fig 5 : Variations de $\overline{F(t)v(t')}$

Lorsque t est au voisinage immédiat de t' ($|t-t'| \sim \tau_c$), il n'y a pas de singularité à cause de la valeur non nulle de τ_c. On montre aisément à partir de (II-39) [en remplaçant $e^{-\gamma(t'-t'')}$ par 1 ce qui est justifié pour $|t-t'| \lesssim \tau_c$] que $\overline{F(t)\,v(t')}$ passe continûment de la valeur $2Dm$ à 0 sur un intervalle de l'ordre de τ_c. En particulier, on montre aisément que

$$\overline{F(t)\,v(t)} = Dm \qquad (\text{II}-42)$$

Remarques

(i) $\overline{F(t)\,v(t')}$ ne dépend que de $t-t'$ (stationnarité), mais ce n'est pas une fonction paire de $t-t'$ car ce n'est pas une fonction d'autocorrélation (comme $\overline{v(t)\,v(t')}$ ou $\overline{F(t)\,F(t')}$ qui représentent la corrélation entre la même grandeur à 2 instants différents et qui, elles, sont paires)

(ii) On peut retrouver simplement le résultat (II-42) par une autre méthode. La stationnarité entraîne que $\overline{v^2(t)}$ ne dépend pas de t. Donc

$$\frac{d}{dt}\overline{v^2(t)} = 2\,\overline{v(t)\frac{d}{dt}v(t)} = 0 \qquad (\text{II}-43)$$

La vitesse et l'accélération ne sont pas corrélées dans l'état d'équilibre. En remplaçant $\frac{d}{dt}v(t)$ par sa valeur tirée de l'équation de Langevin (II-2), on déduit aisément de (II-43) que

$$\overline{v(t)\,F(t)} = m\gamma\,\overline{v^2(t)} \qquad (\text{II}-44)$$

ce qui redonne immédiatement (II-42), compte tenu de la valeur stationnaire (II-20) de $\overline{v^2(t)}$.

b) Fonction d'autocorrélation de la vitesse

– Revenons à (II-36). Comme $\overline{v(t)\,v(t')}$ est une fonction paire de $t-t'$, on peut se limiter à considérer le cas $t>t'$.

– En se reportant à la fig. 5, on voit alors que pour $t-t' \gg \tau_c$, on peut remplacer le dernier terme de (II-36) par zéro, ce qui montre que pour $t-t' \gg \tau_c$, $\overline{v(t)\,v(t')}$ décroît en $e^{-\gamma(t-t')}$.

– En fait, on peut intégrer exactement (II-36). On obtient pour $t \geq t'$

$$\overline{v(t)\,v(t')} = \frac{D}{\gamma}\,e^{-\gamma(t-t')} + \int_{t'}^{t} dt''\,\frac{1}{m}\,\overline{F(t)\,v(t'')}\,e^{-\gamma(t-t'')} \quad \text{pour } t \geq t' \qquad (\text{II}-45)$$

(on a utilisé (II-20) pour remplacer $\overline{v(t)\,v(t)}$ par D/γ).

Le dernier terme représente l'effet de la valeur non nulle de τ_c : d'après la fig. 5, ce terme n'intervient que pour $t-t' \lesssim \tau_c$.

– Analysons de plus près la contribution du dernier terme de (II-45). Pour $0 \leq t-t' \ll \tau_c$, on peut dans l'intégrale sur t'' remplacer l'exponentielle par 1 et remplacer $\overline{F(t)v(t'')}$ par Dm (voir fig. 5), ce qui donne pour la contribution de cette intégrale : $D(t-t')$. En faisant un développement limité de la 1ère exponentielle du 2ème membre de (II-45), on obtient ainsi

$$\overline{v(t)\,v(t')} \underset{0 \leq t-t' \ll \tau_c}{\sim} \frac{D}{\gamma}\left[1-\gamma(t-t')+\cdots\right] + D(t-t')+\cdots = \frac{D}{\gamma} - O[(t-t')^2] \qquad (\text{II}-46)$$

Donc le départ de $\overline{v(t)\,v(t')}$ est parabolique et non linéaire, comme on pourrait le croire [si l'on ignorait l'intégrale de (II-46)].

La contribution de l'intégrale ne dure que sur un intervalle de l'ordre de τ_c et sature à une valeur de l'ordre de $\frac{1}{m}Dm\,\tau_c \simeq D\tau_c$ (voir figure 5).

D'où finalement l'allure de $\overline{v(t)\,v(t')}$ représentée sur la fig 6

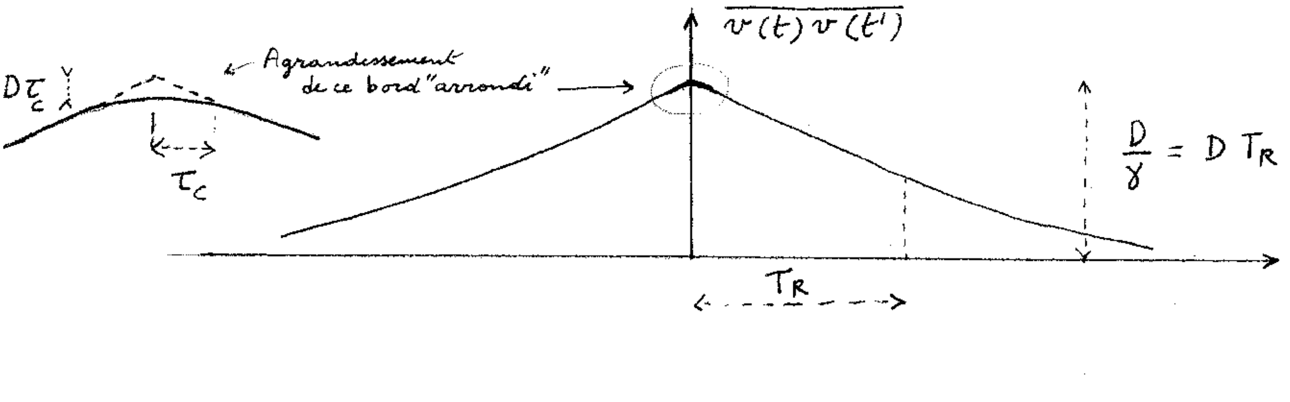


Fig. 6

En conclusion, on voit que 2 constantes de temps apparaissent dans la dynamique des fluctuations de vitesse, l'une très courte de l'ordre du temps de collision τ_c, l'autre beaucoup plus longue, égale au temps de relaxation $T_R = 1/\gamma$. Mais le poids de la constante de temps courte est τ_c / T_R fois plus petit que celui de la constante de temps longue. La vitesse $v(t)$ de la particule peut donc être essentiellement considérée comme une variable lente alors que la force aléatoire $F(t)$ qui "pilote" $v(t)$ est une fonction aléatoire rapide.

Remarques

(i) Il est intéressant de comparer les "accidents" survenant au voisinage de $t = t'$ pour les 3 fonctions de corrélation $\overline{F(t)F(t')}$, $\overline{F(t)v(t')}$, $\overline{v(t)v(t')}$ représentées sur les figures 2, 5 et 6

L'accident est très prononcé sur la fig 2. $g(0)$ diverge comme $\frac{Dm^2}{\tau_c}$ quand $\tau_c \to 0$. Sur la figure 5, il correspond à un saut qui tend vers la valeur finie $2Dm$ quand $\tau_c \to 0$. Enfin la structure étroite apparaissant sur la figure 6 tend vers 0 comme $D\tau_c$.

Les intégrations successives qui font passer de $\overline{F(t)F(t')}$ à $\overline{F(t)v(t')}$ puis $\overline{v(t)v(t')}$ "lissent" donc de plus en plus le "bruit" de $F(t)$

(ii) A la limite $\tau_c \to 0$, on peut donc négliger le dernier terme de (II-36) en commettant une erreur négligeable, de l'ordre de τ_c / T_R en valeur relative. L'évolution pour $t \geq t'$ des valeurs moyennes à 2 temps $\overline{v(t)v(t')}$ est alors très bien décrite par l'équation

$$\frac{d}{dt}\overline{v(t)v(t')} = -\gamma\, \overline{v(t)v(t')} \qquad \text{pour } t \geq t' \qquad (\text{II}-47)$$

qui a la même forme que celle décrivant l'évolution des valeurs moyennes à un temps $\frac{d}{dt}\overline{v(t)} = -\gamma\, \overline{v(t)}$

Un tel résultat, permettant de calculer simplement (à partir des résultats sur les moyennes à 1 temps) la disparition ou encore la "régression" des fluctuations de vitesse pourrait être appelé "théorème de régression classique" par analogie avec le "théorème de régression quantique" qui sera étudié plus tard.

(iii) Adoptons l'équation approchée (II-47). En calculant au moyen de (II-47) la T.F. de $\overline{v(t)v(t')}\,\theta(t-t')$ [θ : Fonction de Heaviside], et en utilisant (II, 20), on obtient aisément(*):

$$\frac{\overline{v(t)v(t)}}{\gamma + i\omega} = \frac{D/\gamma}{\gamma + i\omega} = \int_0^{\infty} e^{-i\omega(t-t')}\, \overline{v(t)v(t')}\, d(t-t') \qquad (\text{II}-48)$$

Si l'on utilise alors la définition (II-11-bis) de l'admittance $\mathcal{A}(\omega)$ ainsi que la relation (II-23) entre γ et D, on obtient alors aisément :

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{kT}\int_0^{\infty} e^{-i\omega\tau}\, \overline{v(0)\, v(\tau)}\, d\tau \qquad (\text{II}-49)$$

équation importante qui relie directement (c-à-d sans faire intervenir la force de Langevin) l'admittance du système, c-à-d la réponse à une perturbation sinusoïdale, aux fluctuations dans l'état d'équilibre.

L'équation (II-49) porte souvent le nom de de 1er théorème de fluctuation-dissipation alors que (II-25) porte le nom de 2ème théorème de fluctuation-dissipation.

Nous reviendrons ultérieurement sur ces 2 théorèmes

(*) On peut aussi prendre la transformée de Laplace de (II-47) puis remplacer la variable p par $i\omega$.

(6) Fonction d'autocorrélation de la force totale.

- D'après l'équation de Langevin (II-2), la force totale agissant sur la particule est donnée par

$$\mathcal{F}(t) = -m\gamma\, v(t) + F(t) \qquad (\text{II-50})$$

Comme $F(t)$, et par suite $v(t)$, sont des fonctions aléatoires, il en est de même de $\mathcal{F}(t)$. La fonction d'autocorrélation de $\mathcal{F}(t)$ s'écrit :

$$\overline{\mathcal{F}(t)\,\mathcal{F}(t')} = \overline{F(t)\,F(t')} - m\gamma\left[\,\overline{F(t)\,v(t')} + \overline{F(t')\,v(t)}\,\right] + m^2\gamma^2\,\overline{v(t)\,v(t')} \qquad (\text{II-51})$$

Comme toutes les fonctions de corrélation figurant au 2ème membre de (II-51) ont été discutées plus haut, on en déduit l'allure de $\overline{\mathcal{F}(t)\,\mathcal{F}(t')}$ représentée sur la figure 7.

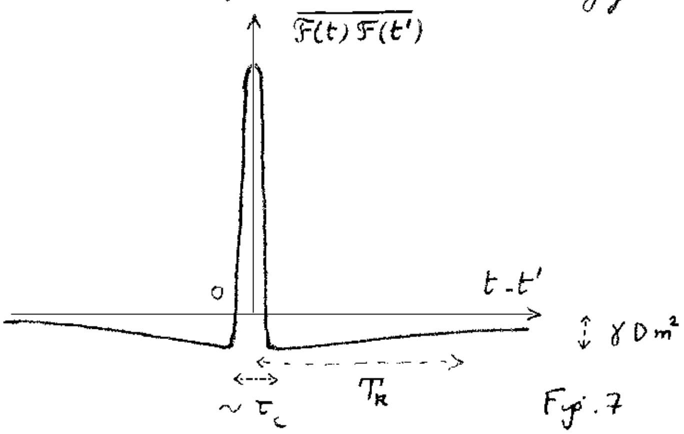


Fig. 7

On trouve ainsi que $\overline{\mathcal{F}(t)\,\mathcal{F}(t')}$ présente tout d'abord une structure étroite pratiquement identique à celle de $\overline{F(t)\,F(t')}$ (1er terme de II-51)

Les 2 derniers termes de (II-51) sont responsables d'une structure large (s'étendant sur T_R) et négative (le 2ème terme de II-51 l'emporte sur le 3e). Physiquement, cette structure large tient au fait que la force totale agissant sur la particule dépend de $v(t)$, ce qui fait apparaître les constantes de temps d'évolution de $\overline{v(t)}$ dans $\overline{\mathcal{F}(t)\,\mathcal{F}(t')}$

- A partir de (II-51), de (II-5) et des résultats établis au § B-5, on démontre aisément que l'aire totale entre la courbe de la figure 7 et l'axe des t est nulle.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\mathcal{F}(0)\,\mathcal{F}(\tau)}\; d\tau = 0 \qquad (\text{II-52})$$

Physiquement, un tel résultat est dû au fait que la diffusion dans l'espace des v reste bornée par suite de la friction (voir aussi la figure 3)

$$\lim_{t\to\infty} \frac{1}{t}\,\overline{\left[v(t)-v(0)\right]^2} = 0 \qquad (\text{II-53})$$

Or

$$\frac{1}{t}\,\overline{\left[v(t)-v(0)\right]^2} = \frac{1}{t}\int_0^t dt' \int_0^t dt''\; \overline{\dot v(t')\,\dot v(t'')} \qquad (\text{II-54})$$

Par suite de la stationnarité $\overline{\dot v(t')\,\dot v(t'')}$ ne dépend que de $\tau = t''-t'$ et l'on a

$$\frac{1}{t}\,\overline{\left[v(t)-v(0)\right]^2} = \frac{1}{t}\times t \times \int_{-t'}^{t-t'} \overline{\dot v(0)\,\dot v(\tau)}\; d\tau \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\dot v(0)\,\dot v(\tau)}\; d\tau \qquad (\text{II-55})$$

Si l'on se souvient que $\mathcal{F}(t)$ n'est autre que $m\dot v(t)$ et qu'on utilise (II-53) (II-55) redonne alors (II-52)

Remarque

La grande différence entre τ_c et T et l'identité entre les comportements à court terme de $\overline{F(t)\,F(t')}$ et $\overline{\mathcal{F}(t)\,\mathcal{F}(t')}$ permet d'écrire

$$\int_0^{\Theta} \overline{F(t)F(t+\tau)}\; d\tau = \int_0^{\Theta} \overline{\mathcal{F}(t)\,\mathcal{F}(t+\tau)}\; d\tau \qquad \text{si} \quad \tau_c \ll \Theta \ll T_R \qquad (\text{II-55})$$

Comme on peut dans la 1ère intégrale (sur F) remplacer Θ par ∞, on peut réécrire (II-25) sous la forme

$$\gamma = \frac{1}{mkT}\int_0^{\Theta} \overline{\mathcal{F}(t)\,\mathcal{F}(t+\tau)}\; d\tau \qquad \text{avec} \quad \tau_c \ll \Theta \ll T_R \qquad (\text{II-56})$$

Un tel lien entre le coefficient de friction γ et la force totale agissant sur la particule a été établi la 1ère fois par Kirkwood à partir de la mécanique statistique