L'équation de Langevin et le mouvement brownien

Peter Reinhardt
Laboratoire de Chimie Théorique (UMR7616)
Université Pierre et Marie Curie,
4, Place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05 (FRANCE)
in mémoriam Antoine Avila, LCPMR

11 mars 2017

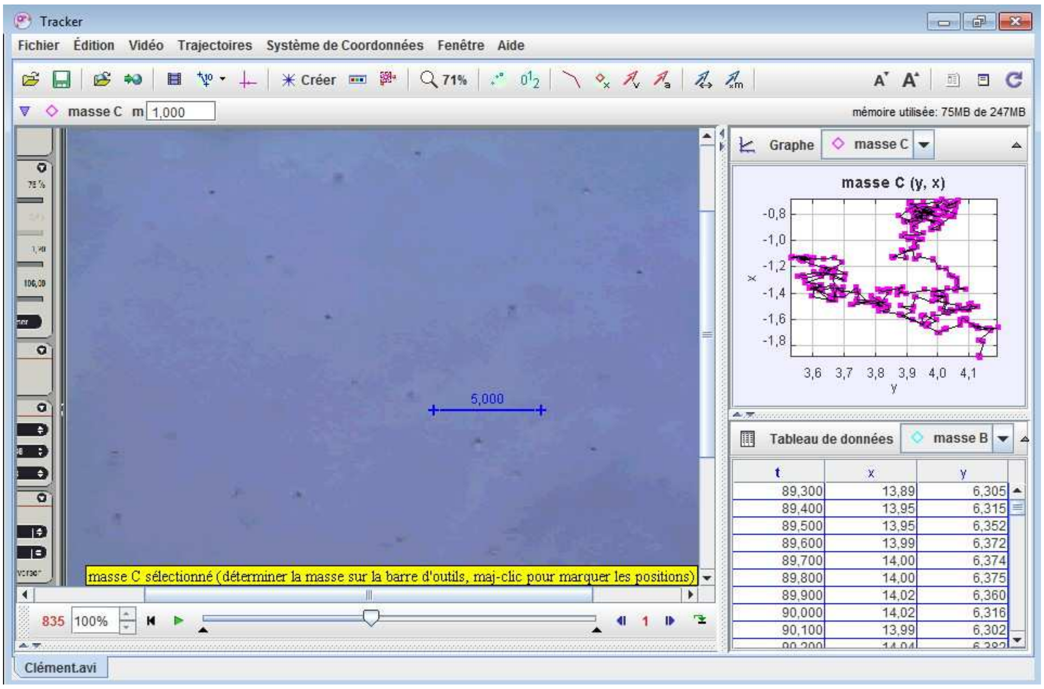

FIGURE 1 – Analyse du mouvement brownien par le logiciel `tracker`. Après avoir défini une échelle, on peut suivre une particule le long de l'enregistrement d'un film.

1 Introduction

Dans l'ARE "Les Atomes" nous observons le mouvement Brownien par microscope.
Le mouvement aléatoire des particules renferme toute l'information nécessaire pour trouver le nombre d'Avogadro, à condition de connaître la température, la viscosité du solvant et la rayon de la particule suivi au microscope. 1905 Einstein et Smoluchowski ont donné un raisonnement pour en déduire la nature granulaire de la matière, et Jean Perrin a fourni des données expérimentales en 1908, rassemblées dans son ouvrage "Les Atomes" de 1913.
Paul Langevin, ami et collègue de Jean Perrin, a publié une autre analyse du mouvement Brownien qui amène à ce qu'on appelle aujourd'hui une équation stochastique "de Langevin". Nous allons revoir dans ce petit texte la dérivation [1] du résultat central pour d'éterminer le nombre d'Avogadro.
Nous partons de deux équations ou principes simples

1. La force sur une particule de masse m en mouvement dans un continuum,

1. *P. Langevin*, "Sur la théorie du mouvement brownien", Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris), **146** (1908) 530–533

qui subit des chocs aléatoires et un freinage continu par la loi de Stokes

$$F \;=\; m\,\frac{dv}{dt} \;=\; -\alpha\, v + F'(t) \tag{1}$$

2. L'énergie cinétique moyenne en une dimension d'une particule qui ne dépend que de la température selon

$$\langle E_{cin}\rangle = \frac{1}{2} m \left\langle v^2 \right\rangle \;=\; \frac{1}{2}\frac{RT}{N} \tag{2}$$

Nous savons que la vitesse v est la dérivée temporelle de la position x :

$$v = \frac{dx}{dt} \qquad \text{et} \qquad \frac{dv}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2} \qquad . \tag{3}$$

2 Les équations

Admettons une force sur une particule en suspension par friction et par une force aléatoire extérieure, en moyenne zéro :

$$F \;=\; m\,\frac{d^2x}{dt^2} \;=\; -\alpha\,\frac{dx}{dt} + F_{\text{aleatoire}}(t) \tag{4}$$

Cette équation différentielle avec un terme stochastique est généralement appellée "équation de Langevin". Ici, la loi de Stokes nous donne α en fonction de la viscosité η et du rayon de la sphère r : $\alpha = 6\pi\eta\, r$.
La particule est maintenue à une énergie cinétique moyenne de

$$\frac{1}{2} m \left\langle \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \right\rangle \;=\; \frac{1}{2}\frac{RT}{N} \tag{5}$$

2.1 Moyennes et leur dérivées

Une moyenne $\langle x\rangle$ est faite sur un ensemble d'évènements ou observations $\{x_i\}$ par

$$\langle x\rangle = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$$

Si chaque particule se déplace avec le temps, nous pouvons calculer aussi le déplacement de la moyenne avec le temps par

$$\frac{d}{dt}\langle x\rangle(t) \;=\; \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i(t)\right) \;=\; \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{d}{dt}x_i(t) \;=\; \left\langle \frac{dx}{dt}\right\rangle(t)$$

Cela veut dire que nous pouvons échanger une dérivée et un moyenne.

Nous pouvons écrire aussi

$$\langle x+y\rangle \;=\; \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i+y_i) \;=\; \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i+\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}y_i \;=\; \langle x\rangle+\langle y\rangle \tag{6}$$

Utilisons alors

$$\frac{d}{dt}x\frac{dx}{dt} \;=\; \left(\frac{dx}{dt}\right)^2+x\frac{d^2x}{dt^2} \tag{7}$$

Nous avons, par conséquent,

$$\left\langle\frac{d}{dt}x\frac{dx}{dt}\right\rangle=\left\langle\left(\frac{dx}{dt}\right)^2\right\rangle+\left\langle x\frac{d^2x}{dt^2}\right\rangle \;=\; \frac{d}{dt}\left\langle x\frac{dx}{dt}\right\rangle \tag{8}$$

2.2 Suite

Essayons de transformer équation (4) :

$$x\frac{d^2x}{dt^2}=-\frac{\alpha}{m}x\frac{dx}{dt}+\frac{xF_{\text{aleatoire}}}{m} \;=\; \frac{d}{dt}x\frac{dx}{dt}-\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \tag{9}$$

La moyenne sur un grand nombre de particules donne par la suite

$$-\frac{\alpha}{m}\left\langle x\frac{dx}{dt}\right\rangle+\underbrace{\left\langle\frac{xF_{\text{aleatoire}}}{m}\right\rangle}_{=0} \;=\; \frac{d}{dt}\left\langle x\frac{dx}{dt}\right\rangle-\frac{RT}{mN} \tag{10}$$

ou bien

$$\frac{d}{dt}\left\langle x\frac{dx}{dt}\right\rangle(t) \;=\; \frac{RT}{mN}-\frac{\alpha}{m}\left\langle x\frac{dx}{dt}\right\rangle(t)+ \tag{11}$$

Nommons $y(t)=\left\langle x\frac{dx}{dt}\right\rangle(t)$ et nous avons une équation différentielle pour laquelle nous pouvons poser comme condition initiale $y(0)=0$:

$$\frac{d}{dt}y(t)=a-b\,y(t) \tag{12}$$

avec les deux constantes $a=(RT/Nm)$ et $b=\alpha/m$ et avec solution

$$y(t)=\frac{a}{b}\left(1-e^{-bt}\right) \qquad . \tag{13}$$

Remettons les expressions d'origine :

$$\left\langle x\frac{dx}{dt}\right\rangle(t) \;=\; \frac{RT}{N\alpha}\left(1-e^{-\frac{\alpha}{m}t}\right) \tag{14}$$

2.3 Fin

La reflexion sur les moyennes et leur dérivée nous permet d'écrire

$$\left\langle x\frac{dx}{dt}\right\rangle(t) \;=\frac{1}{2}\left\langle\frac{d}{dt}x^2\right\rangle(t) \;=\; \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\left\langle x^2\right\rangle(t) \tag{15}$$

ce qui nous amène à l'évolution temporelle du carré de la position par

$$\frac{d}{dt}\left\langle x^2\right\rangle(t) \;=\; \frac{2RT}{\alpha N}\left(1-e^{\frac{m}{\alpha}t}\right) \tag{16}$$

lequel nous intégrons entre 0 et t :

$$\begin{aligned}\left\langle x^2\right\rangle(t) \;&=\; \int_0^t \frac{d}{dt}\left\langle x^2\right\rangle(t')\,dt' = \int_0^t\left(\frac{2RT}{\alpha N}-\frac{2RT}{\alpha N}e^{-\frac{\alpha}{m}t'}\right)dt' \\ &=\; \frac{2RT}{\alpha N}\,t+\frac{2RTm}{\alpha^2 N}\left(e^{-\frac{\alpha}{m}t}-1\right) \end{aligned}\tag{17}$$

Deux cas sont à distinguer :

1. Pour des temps très courts ($t \ll m/\alpha$) nous développons l'exponentielle en
$$e^{-\frac{\alpha}{m}t} = 1-\frac{\alpha}{m}t+\frac{1}{2}\frac{\alpha^2}{m^2}t^2+\ldots$$
ce qui compense les termes constants et linéaires en t pour ne laisser que
$$\left\langle x^2\right\rangle(t) \;\approx\; \frac{RT}{m}t^2 \tag{18}$$
ce que nous appellons "régime ballistique" car le déplacement est proportionnel au temps, et plus précisement
$$v=\frac{dx}{dt}=\frac{x(t)}{t}=\sqrt{\frac{RT}{Nm}} \qquad\longrightarrow\qquad \frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{2}\frac{RT}{N} \tag{19}$$
ce qui est l'énergie cinétique moyenne sans collisions.
2. Pour de temps très longs ($t \gg m/\alpha$) nous pouvons ignorer le terme exponentiel et le terme constant, pour avoir une relation linéaire entre le temps et le carré du déplacement moyen
$$\left\langle x^2\right\rangle(t) \;=\; \frac{2RT}{\alpha N}\,t \;=\; \frac{RT}{3\pi\eta r\,N}\,t \tag{20}$$

Si nous observons alors un grand nombre de déplacements Δx dans des intervalles de temps Δt, la moyenne

$$\left\langle\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}\right\rangle \tag{21}$$

est une constante qui nous permet de déterminer le nombre d'Avogadro, à partir de la constante des gaz parfaits R, de la température T en Kelvin, du rayon des particules identiques observés (où d'une seule particule sur une trajectoire) et de la viscosité du solvant de l'émulsion observée.

$$N = \frac{RT}{3\pi\eta r} \frac{1}{\left\langle \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} \right\rangle} \tag{22}$$

L'erreur rélative de la moyenne est aussi l'erreur relative du nombre d'Avogadro déterminé :

$$\frac{err(N)}{N} = \frac{err\left\langle \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} \right\rangle}{\left\langle \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} \right\rangle} \qquad \longrightarrow \qquad err(N) = N \frac{err\left\langle \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} \right\rangle}{\left\langle \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} \right\rangle} \tag{23}$$

3 Application pratique

Nous étudions des sphérules de latex de diamètre $d = 2r = 1.03\,\mu$. Admettons une masse volumique d'environ $\rho = 1$ g/cm^3 = 10^3 kg/m^3. La viscosité de l'eau est de $\eta = 10^{-3}$ Pa s = 10^{-3} kg m^{-1} s^{-1}. Admettons $R = 8.3145$ J K^{-1} mol^{-1} et une température de 20° C.

3.1 Estimation de m/α

Nous pouvons estimer alors m/α par

$$\frac{m}{\alpha} = \frac{m}{6\pi\eta r} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{6\pi\eta r} = \frac{2r^2\rho}{9\eta} = \frac{2\,(0.5)^2 10^{-12} 10^3}{9 \times 10^{-3}}\,\mathrm{s} \approx 5 \times 10^{-8}\,\mathrm{s} \tag{24}$$

3.2 Evaluation d'une trajectoire avec `tracker`

On suit une particule pendant env. une minute avec 10 images par seconde, ce qui nous donne environ 600 positions en x, et en y, donc env. 1200 déplacements en une dimension. Après avoir relevé et sauvé dans un tableau ces position, nous pouvons former avec une feuille de calcul sur des positions successives $(\Delta x)^2/(\Delta t)$, et faire calculer moyenne, écart-type et erreur de la moyenne. Dans le cas présent (Figure 1) nous avons trouvé $n = 428$, une moyenne de 0,0061824398 avec écart-type de 0,0135141455 et une erreur moyenne de 0,0006532309 (tous en m^2 s^{-1}). Ce qui nous laisse avec un nombre d'Avogadro de $(8,1 \pm 0,8) \times 10^{23}$ du bon ordre de grandeur, mais un peu trop grand.