



HAL
open science

Contribution à l'étude du mouvement brownien de rotation libre et forcé

Roger Hocquart

► **To cite this version:**

Roger Hocquart. Contribution à l'étude du mouvement brownien de rotation libre et forcé. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1982. Français. NNT : 1982METZ003S . tel-01775641

HAL Id: tel-01775641

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775641v1>

Submitted on 24 Apr 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

présentée
A L'UNIVERSITÉ DE METZ
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
par
Roger HOCQUART

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	1982 0065
Cote	SM3 82/3
Loc	Magasin

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MOUVEMENT BROWNIEN
DE ROTATION LIBRE ET FORCÉ

Soutenue le 12 mars 1982 devant la Commission d'examen

Président: M. H. BENOIT

Examineurs: MM. S. CANDAU

E.-J. HINCH

G. JANNINK

J. LERAY

A. SEC

A la mémoire de mes parents.

A Monsieur l'Abbé Lagarde.

PROFESSEURS :

Mathématiques - Informatique

M. CHAUVIN André
M. COUSOT Patrick
M. DAX Jean-Pierre
M. RHIN Georges
M. ROGER Claude
M. ROUX André
Mme SEC Antoinette
M. SCHMITT Bruno

Chimie

M. BLOCH Jean-Michel
Mme CAGNIANT Denise
M. FALLER Pierre
M. PAQUER Daniel
M. PLUVINAGE Guy
M. WENDLING Edgar

Mécanique

M. MOLINARI Alain
M. WEBER Jean-Daniel

Ecologie

M. NOURISSON Michel
M. PIHAN Jean-Claude

Physique

M. BARO Raymond
M. BAUDELET Bernard
M. CARABATOS Constantin
M. CERTIER Michel
M. CHARLIER Alphonse
M. DURAND Dominique
M. HEIZMANN Jean-Julien
M. KLEIM Roland
M. LERAY Joseph
M. LONCHAMP Jean-Pierre
M. MUTEL Bernard
M. TAVARD Claude
M. UZAN Edmond

Il m'est particulièrement agréable de sacrifier à la tradition en remerciant tous ceux qui, à des degrés divers, ont contribué à l'édification de ce mémoire.

Les travaux qui vont être exposés ont été réalisés au Laboratoire Rayonnements et Structures (Groupe Polymères) dirigé par Monsieur J. LERAY, professeur à l'Université de METZ.

Qu'il me soit permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour la bienveillance et la confiance qu'il n'a cessé de m'accorder tout au long de l'élaboration de cette étude.

Monsieur H. BENOIT, professeur à l'Université Louis Pasteur de STRASBOURG, et ex-Directeur du Centre de Recherches sur les Macromolécules m'a fait le très grand honneur de bien vouloir accepter la présidence du jury de cette thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et à lui présenter mon profond respect pour l'homme et le grand savant qu'il représente.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur E.J. HINCH, professeur à l'Université de CAMBRIDGE, qui a consacré une partie de son temps à un examen détaillé du manuscrit. Qu'il soit particulièrement remercié pour la pertinence de ses remarques et critiques ainsi que pour la bienveillance qu'il m'a témoignée.

Que Madame A. SEC, professeur à l'Université de METZ soit très vivement remerciée pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail. Son grand savoir dans le domaine des mathématiques appliquées a été extrêmement bénéfique pour moi.

Toute ma gratitude va également à Monsieur G. JANNINK, Ingénieur au Commissariat à l'Energie Atomique, Laboratoire Léon Brillouin. En acceptant d'être l'un des juges de ce travail, j'ai pu apprécier ses grandes qualités scientifiques et humaines.

Je tiens tout spécialement à remercier Monsieur S. CANDAU, Maître de Recherches au C.N.R.S. et attaché au Laboratoire d'Acoustique Moléculaire de STRASBOURG, pour la spontanéité avec laquelle il a accepté de participer au jury de cette thèse. Au cours des nombreuses discussions que nous avons eues et portant notamment sur le contenu de cette étude, il n'a cessé de me prodiguer ses conseils et encouragements. Pour qui connaît sa grande compétence dans le domaine de la physico-chimie des polymères et sa grande gentillesse, on ne peut être que son ami.

Ma reconnaissance va également à mon collègue et ami R. CRESSELY, Maître-Assistant à l'Université de METZ. Au cours de plus de dix années passées ensemble et vouées à une même cause, sa collaboration a été extrêmement précieuse. Sa vision particulièrement critique des phénomènes physiques que je tentais d'appréhender théoriquement, a été souvent pour moi d'un grand secours. Qu'il me soit permis d'associer pleinement R. CRESSELY à cette étude.

Les discussions avec mes amis J. BASTIDE et J.P. DECRUPPE, Assistants à l'Université de METZ, ont été très fructueuses. Je leur exprime ici mes plus vifs remerciements.

Les calculs sur ordinateur ont été effectués par Messieurs J.M. PROTH, professeur à l'I.N.R.I.A. et G. TOUSSAINT, Maître-Assistant à l'Université de NANCY. Leur aide a été pour moi très précieuse et efficace. Je les prie de croire en ma profonde gratitude.

J'adresse aussi tous mes remerciements à Monsieur C. GEORGES qui, avec ingéniosité et habileté, a contribué très largement à la réalisation technique de ce volume et à Mademoiselle S. MANGIN, qui sans jamais perdre de sa bonne humeur, a dactylographié le texte. Tous deux ont donné beaucoup de leur temps pour satisfaire aux exigences souvent excessives de l'auteur. Le lecteur appréciera, j'en suis sûr, la qualité de leurs travaux.

Enfin, j'assure de ma profonde reconnaissance tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont apporté aide et encouragement.

NOTATIONS PRINCIPALES

$$\underline{v} = \sum_{i=1}^3 \underline{e}_i v_i$$

Représentation d'un vecteur en fonction de ses composantes.

\underline{e}_i

vecteur unitaire porté par un axe de référence
 $\underline{e}_i \cdot \underline{e}_j = \delta_{ij}$, si le système de référence est orthogonal

δ_{ij}

Symbole de KRONECKER.

$$\underline{\nabla} = \sum_{i=1}^3 \underline{e}_i \frac{\partial}{\partial v_i}$$

Représentation du gradient.

$$D = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \underline{e}_i \underline{e}_j D_{ij}$$

Représentation dyadique d'un tenseur.

$$\underline{v} \underline{v}' = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \underline{e}_i \underline{e}_j v_i v_j$$

Représentation dyadique du produit de deux vecteurs : un tenseur.

$$D \cdot D' = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=1}^3 \underline{e}_i \underline{e}_j D_{ij} D'_{jl}$$

produit scalaire de deux tenseurs : un tenseur car $(\underline{e}_i \underline{e}_j) \cdot (\underline{e}_k \underline{e}_l) = \underline{e}_i (\underline{e}_j \cdot \underline{e}_k) \underline{e}_l = \underline{e}_i \delta_{jk} \underline{e}_l$

$$D : D' = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 D_{ij} D'_{ij}$$

double produit scalaire de deux tenseurs : un scalaire car $(\underline{e}_i \underline{e}_j) : (\underline{e}_k \underline{e}_l) = (\underline{e}_i \cdot \underline{e}_k) (\underline{e}_j \cdot \underline{e}_l)$

$$= \delta_{ik} \delta_{jl}$$

T'

opérateur diffusion libre.

H_1^2	Opérateur de LAPLACE.
\mathcal{R}	Opérateur de FREDHOLM.
L	Opérateur de LIOUVILLE.
Q	Opérateur de FOKKER-PLANCK.
P	Opérateur de projection.
tr	Trace d'un opérateur.
H'	Hamiltonien d'un ensemble de particules.
I	Tenseur d'inertie d'une particule.
ξ	Tenseur coefficient de frottement de rotation d'une particule.
D	Tenseur diffusion de rotation d'une particule.
<.....>	Valeur moyenne par rapport à un ensemble pris à l'équilibre.
$\phi(t)$	Fonction d'autocorrélation des vitesses angulaires d'une particule.
G(t)	Fonction d'autocorrélation des couples aléatoires d'une particule.

\vec{v}	Champ des vitesses du liquide.
$\vec{\omega}$	Vitesse de rotation d'une particule.
$\vec{\alpha}$	Position angulaire d'une particule.
$\vec{\Gamma}(t)$	Couple de frottement visqueux agissant sur une particule.
$\vec{A}(t)$	Couple aléatoire agissant sur une particule.
$\vec{P}(t)$	Impulsion de translation d'une particule.
$\vec{F}(t)$	Force aléatoire agissant sur une particule.
\vec{J}	Courant de diffusion.
\vec{R}	Rayon vecteur.
\vec{q}	Vecteur conjugué de \vec{R} dans la transformation de FOURIER.
\vec{n}	Normale extérieure ou intérieure à une surface.
$\rho(\vec{\alpha}, t)$	Fonction de distribution des orientations d'une particule.
$K(\vec{\alpha}', \vec{\alpha})$	Noyau de l'équation de FREDHOLM de seconde espèce.

$K_1(\alpha \omega, t)$	Fonction de distribution complète.
$f(\omega, t)$	Fonction de distribution des vitesses angulaires.
$P_1(\omega)$	Distribution de MAXWELL-BOLTZMAN.
$\delta(\omega)$	Fonction de DIRAC.
$G(\alpha', \alpha)$	Fonction de GREEN de H_1^2
θ	Fonction échelon ou de HEAVISIDE.
$T_1^{m,n}(\theta, \phi, \theta)$	Fonctions sphériques généralisées.
$Y_1^m(\theta, \phi)$	Fonction sphérique simple.
$P_1^m(\theta)$	Fonction de LEGENDRE de première espèce.
$Q_1^m(\theta)$	Fonction de LEGENDRE de seconde espèce.
$\psi'(\alpha)$	Fonctions propres de \mathcal{R}
$P_{s,1}^1(\eta, \lambda)$	Fonctions ellipsoïdales de première espèce.
$S_1^1(v)(\zeta, \lambda)$	Fonctions ellipsoïdales de seconde espèce.
$C_{m,n}^1(t)$	Coefficients d'amortissement.

θ, ϕ, ψ	Angles d'EULER conventionnels.
ζ, η, ϕ	Coordonnées de l'ellipsoïde de révolution.
r, ϕ, z	Coordonnées cylindriques.
O X Y Z	Système de référence fixe.
o x y z	Système de référence lié à la particule.
g	Gradient de vitesse d'un écoulement de COUETTE.
a_i	Demi-axe de rang i d'un ellipsoïde.
R_i	Facteur de forme de rang i d'un ellipsoïde.
r'	Rapport entre l'axe de révolution et un axe transverse d'un ellipsoïde de révolution.
b	Facteur de forme d'un ellipsoïde de révolution.
Δn	Intensité de biréfringence.
χ	Angle d'extinction.
μ	Coefficient de viscosité dynamique.
ν	Coefficient de viscosité cinématique.

$ \mu $	Viscosité intrinsèque d'une solution.
λ	Valeur propre de l'opérateur \mathcal{A}
k	Paramètre ajustable.
p'	Pression du liquide.
t	Temps.
j	Nombre imaginaire tel que $j = \sqrt{-1}$
ω_e	Fréquence d'un signal.
a	Rayon d'une particule sphérique.
ρ_0	Masse spécifique du liquide.
ρ_1	Masse spécifique d'une particule.
k_B	Constante de BOLTZMAN.
T	Température absolue.
p	Variable conjuguée de t dans la transformation de LAPLACE.

T A B L E D E S M A T I E R E S

NOTATIONS PRINCIPALES

INTRODUCTION..... 1.

PREMIERE PARTIE : DIFFUSION FORCEE DANS UN CHAMP HYDRODYNAMIQUE

CHAPITRE I : FONCTION DE DISTRIBUTION DES ORIENTATIONS D'UN ELLIPSOIDE SCALENE DANS UN CHAMP A GRADIENT DE VITESSE CONSTANT.....

1. Rappels sur l'établissement de l'équation de diffusion..... 5
2. Technique de résolution. Convergence..... 8
3. Exemples d'application..... 9

CHAPITRE II : ETUDE DETAILLEE DE L'ELLIPSOIDE DE REVOLUTION.

1. Fonction de distributions des orientations..... 10
2. Valeurs numériques. Applications..... 11
3. Convergence de la fonction de distribution..... 15
4. Accélération de la convergence..... 20

DEUXIEME PARTIE : MOUVEMENT BROWNIEN DE ROTATION LIBRE

CHAPITRE I : POINT DE VUE THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE.....

1. Equation de diffusion d'une particule ellipsoïdale..... 31
2. Equation générale de la diffusion..... 35
 - 2.1. Distribution des vitesses angulaires..... 35
 - 2.2. Equation aux orientations..... 43

CHAPITRE II : ESQUISSE MOLECULAIRE.

1.	Fonctions de corrélation temporelle.....	48
1.1.	Equation simplifiée du mouvement.....	48
1.2.	Théorie linéaire de KUBO.....	51
2.	Grandeurs physiques déduites des fonctions de corrélation temporelle.....	53

CHAPITRE III : INFLUENCE DES TERMES D'INERTIE SUR LA DIFFUSION. APPLICATION A L'ELLIPSOÏDE DE REVOLUTION.

1.	Fonction de distribution instantanée des orientations.....	56
2.	Approximation de STEELE.....	57
3.	Approximation par une équation de convolution.....	59
4.	Formulation rigoureuse.....	61

MISE AU POINT SUR L'ASPECT TRADITIONNEL DU MOUVEMENT BROWNIEN..... 72

CHAPITRE IV : APERCU MOLECULAIRE DU MOUVEMENT BROWNIEN.

1.	Fonction d'autocorrélation généralisée des vitesses.....	74
2.	Equation généralisée du mouvement.....	76
3.	Mécanisme de la viscosité du solvant.....	81

CHAPITRE V : MOUVEMENT INSTANTANE D'UNE PARTICULE AXISYMETRIQUE.

1.	Rappels sur la sphère.....	81
1.1.	Mouvement de translation.....	81
1.2.	Mouvement de rotation.....	83
2.	Etude de l'ellipsoïde de révolution.....	90
2.1.	Couples instantanés.....	90
2.1.1.	Autour de l'axe de révolution.....	91
2.1.2.	Autour d'un axe transverse.....	95
2.2.	Application au mouvement brownien.....	101

CHAPITRE VI : TENTATIVE D'EXTENSION A UNE PARTICULE
QUELCONQUE.

1.	Absence de couplage rotation/translation.....	104
2.	Cas général où il y a couplage.....	108
3.	Lois asymptotiques et dimensionalité de l'écoulement.....	110
4.	Passage de la particule à la molécule.....	111
5.	Perspectives de vérification expérimentale des lois asymptotiques.....	112

CONCLUSION GENERALE..... 114

ANNEXE A :	Calcul de $\langle \sin^4 \theta \sin^2 2\phi \rangle$	117
------------	--	-----

ANNEXE B :	Sur la convergence des séries.....	119
------------	------------------------------------	-----

ANNEXE C :	Forme compacte de $f(\omega_0 \omega, t)$ et application au calcul de $\langle \omega \omega(t) \rangle$	135
------------	---	-----

ANNEXE D :	Calcul de $\langle \omega \omega(s) \rangle$ par une méthode opérationnelle et par une technique aux cumulants.....	139
------------	--	-----

ANNEXE E :	Méthode de calcul des coefficients d'amortissement.....	148
------------	---	-----

ANNEXE F :	Détermination du couple instantané agissant sur une sphère.....	153
------------	--	-----

ANNEXE G :	Fonctions ellipsoïdales : rappel succinct et application.	156
------------	---	-----

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>		160
----------------------------	--	-----

I N T R O D U C T I O N

Les propriétés macroscopiques de la matière sont tributaires de l'agitation thermique de ses constituants dont les positions, les orientations et les configurations relatives sont affectées d'une manière aléatoire.

Nous nous intéressons plus particulièrement ici au comportement désordonné de particules rigides, de grandes dimensions à l'échelle atomique, isolées en solution ou en suspension dans un liquide. Leur mouvement brownien, qui contrecarre toute action extérieure tendant à modifier l'isotropie du milieu, constitue le mécanisme fondamental de la diffusion. Il est bien connu que l'on peut orienter les particules anisodiamétriques par l'intermédiaire d'un champ électrique (1,2), magnétique (3), acoustique (4) ou hydrodynamique (5-11) et, à un degré moindre, par un gradient de concentration (12,13) ou de température (14). Dans tous les cas, la solution devient optiquement anisotrope ; en écoulement, elle présente en outre un caractère non-newtonien. L'étude de sa biréfringence et de sa viscosité permet alors d'obtenir des renseignements sur la forme et les dimensions de la particule dissoute.

Dans la première partie de ce travail nous présentons quelques aspects dynamiques (viscosité) et dynamo-optiques (biréfringence d'écoulement) des solutions diluées de particules ellipsoïdales soumises à un gradient de vitesse constant, montrons la corrélation de ces phénomènes et surtout, nous examinons la convergence de la fonction de distribution angulaire qui les gouverne.

Cette étude se situe dans le cadre d'hypothèses que nous allons rappeler, et qui fournissent, à partir de l'équation de conservation, une

équation de diffusion analytiquement simple, où figurent séparément, un terme brownien et un terme hydrodynamique : il y a superposition des deux mouvements.

Les hypothèses traditionnelles négligent les effets d'inertie et admettent que le couple de frottement visqueux est proportionnel à la vitesse angulaire relative de la particule par rapport au fluide.

Or, on verra que l'influence des premiers est d'autant plus marquée que la particule est plus petite. La prise en compte de ces termes conduit à introduire la notion de fonction de corrélation dans la définition des grandeurs attachées aux phénomènes de transport (coefficients de diffusion, de viscosité, conductibilité thermique, etc...) ainsi que dans les équations de la diffusion libre (équation de FOKKER-PLANCK et ses restrictions aux variables de position ou de vitesse).

Quant à la loi de frottement, simple transcription de la traînée de STOKES, elle ignore en fait le mouvement instantané de la particule. Aussi le mécanisme même du frottement méritait-il d'être réexaminé, d'autant que des mesures récentes de la fonction de corrélation des vitesses de translation semblent justifier cette révision.

Une modification éventuelle de cette loi pouvant avoir des conséquences importantes sur la description des phénomènes qui nous intéressent, il nous a semblé nécessaire de reconsidérer le mouvement brownien de rotation libre à la lumière des idées nouvelles.

C'est l'objet de la seconde partie de ce travail : après avoir rappelé les formulations probabiliste et moléculaire classiques du mouvement brownien,

nous indiquons les retouches et les progrès résultant de la prise en compte des termes d'inertie et du nouveau couple de frottement de la sphère, en vue de les étendre à une particule de forme plus générale.

Certains développements et résultats qui n'étaient pas indispensables à la conduite des raisonnements ont été consignés en annexe.

PREMIERE PARTIE

DIFFUSION FORCEE DANS UN CHAMP HYDRODYNAMIQUE

Les premières descriptions quantitatives de l'orientation de particules rigides dans un écoulement de cisaillement remontent aux années trente. Elles s'adressent à des modèles simples : le bâtonnet (BOEDER (15) et HALLER (16)), l'haltère (KUHN (17)) et l'ellipsoïde de révolution (SADRON (18,19)). Elles mettent en évidence le rôle de la fonction de distribution des orientations de l'axe de révolution dans la caractérisation des propriétés macroscopiques du milieu, en particulier sa biréfringence et sa viscosité.

La forme achevée de cette théorie a été donnée par PETERLIN (20,21) pour l'ellipsoïde de révolution, puis récemment, par WORKMAN (22,23) pour l'ellipsoïde scalène. La fonction de distribution angulaire s'y présente sous forme de développements en série : la première partie de notre travail est consacrée principalement à cette question.

CHAPITRE I : FONCTION DE DISTRIBUTION DES ORIENTATIONS D'UN ELLIPSOÏDE
A TROIS AXES DANS UN ECOULEMENT A GRADIENT DE VITESSE
CONSTANT

Pour commencer, nous allons rappeler l'aspect classique de l'orientation de ce modèle de particule : établissement et résolution de l'équation de diffusion. Nous serons alors conduits à évoquer le problème de la convergence des séries qui expriment les phénomènes. Parmi ces derniers, nous indiquons trois exemples typiques illustrant l'intérêt de la méthode hydrodynamique.

1. Rappels sur l'établissement de l'équation de diffusion.

Considérons un liquide newtonien en écoulement dont le champ des vitesses \underline{V} est pourvu d'un tourbillon :

$$\underline{\Omega} = \frac{1}{2} \nabla \wedge \underline{V}$$

Une particule solide placée au sein du liquide et abandonnée à elle-même tourne avec une vitesse angulaire ω_h qui dépend de $\underline{\Omega}$. Si sa forme géométrique est un ellipsoïde scalène, JEFFERY (24) montre en résolvant les équations de STOKES que :

$$\omega_{h,i} = \eta_i + \frac{a_j^2 - a_k^2}{a_j^2 + a_k^2} \beta_i$$

où les indices i, j, k , sont relatifs aux axes géométriques de la particule ; les a_i désignent ses demi-axes et les paramètres η_i, β_i dépendent de $\underline{\Omega}$.

Pour un écoulement de type COUETTE tel que $\underline{V} = (0, gX, 0)$ par rapport à des axes orthogonaux OX, OY, OZ , de directions fixes dont l'origine O coïncide avec le centre de l'ellipsoïde, les paramètres η_i, β_i ont une forme simple (22,23) comportant toutefois beaucoup de termes.

Par suite du mouvement brownien, la vitesse angulaire réelle $\omega(t)$ de la particule varie aléatoirement avec le temps en gardant cependant une valeur

moyenne temporelle égale à la précédente. Elle est solution de l'équation d'évolution :

$$I_i \frac{d\omega_i(t)}{dt} = -\xi_i(\omega_i(t) - \omega_{h,i}) + A_i(t)$$

qui est simplement l'équation du mouvement ou de LANGEVIN en régime forcé.

L'équation de diffusion des orientations s'obtient alors normalement à partir de l'équation de FOKKER-PLANCK en régime hydrodynamique par sommation sur la distribution des vitesses (voir aussi 2ème partie).

Or, ce travail n'a pas encore été fait, et nous suivrons la méthode classique préconisée par PERRIN (25), bien qu'elle conduise seulement à une forme approchée de la solution.

Ainsi, par analogie avec la translation, il existe une équation de conservation de la densité de probabilité ou de la fonction de distribution des orientations $\rho(\alpha, t)$ qu'on écrit comme suit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla_{\alpha} \cdot (\omega \rho)$$

où $\nabla_{\alpha} = \sum_{i=1}^3 e_i \frac{\partial}{\partial \alpha_i}$, avec e_i les vecteurs unitaires portés par les axes de la particule, et α_i les rotations autour de ces mêmes axes.

ω est donné par l'équation du mouvement dans laquelle on supprime le terme inertiel et on remplace $A(t)$ par un couple équivalent "thermodynamique" ou "entropique" égal à $-k_B T \nabla_{\alpha} (\text{Log } \rho)$

Il vient alors :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla_{\alpha} \cdot (D \cdot \nabla_{\alpha} \rho - \omega \rho)$$

avec $D = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 e_i e_j D_{ij}$, le tenseur coefficient de diffusion de rotation.

Comme dans le cas de la diffusion libre, la solution générale de cette équation se compose de deux parties ; l'une dépend du temps, l'autre non ; cette dernière qui subsiste seule lorsque le régime devient stationnaire ou permanent, est donc solution de :

$$\nabla_{\alpha} \cdot (D \cdot \nabla_{\alpha} \rho - \omega h \rho) = 0$$

Pour le type d'écoulement envisagé plus haut, cette équation devient en coordonnées d'EULER :

$$\begin{aligned} T' \rho = & \frac{1}{2} g \frac{\partial \rho}{\partial \phi} - g \left\{ \sin \theta \left[\sin \theta \sin 2\phi (R^- + R^+ \cos 2\phi) + R^+ \cos 2\phi \cos 2\psi \right] \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right. \\ & + \left[R^- \cos \theta \cos 2\phi - \cos 2\psi \cos \theta \cos 2\phi (R^+ + 2R') + \cos^2 \theta \sin 2\phi \sin 2\psi R^+ (R^+ + R') \right] \frac{\partial \rho}{\partial \psi} \\ & + \left[(R^- - R^+ \cos 2\psi) \cos 2\phi + R^+ \cos \theta \sin 2\phi \sin 2\psi \right] \frac{\partial \rho}{\partial \phi} + \left[-3R^- \sin^2 \theta \sin 2\phi \right. \\ & \left. + 2(R^+ - 2R') \cos \theta \cos 2\phi \sin 2\psi + (R^+ - 2R') (1 + \cos^2 \theta) \cos 2\psi \sin 2\phi \right] \rho \left. \right\} \end{aligned}$$

où T' est l'opérateur diffusion libre égal à :

$$T' = \frac{1}{2} D^+ H_1^2 - \left(\frac{1}{2} D^+ - D_3 \right) H_2^2 + \frac{1}{4} D^- (H_3^2 + H_4^2)$$

avec :

$$H_1^2 = \sum_1^3 \frac{\partial^2}{\partial \alpha_i^2} = \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cotg \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - 2 \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \psi} + \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} \right)$$

$$H_2 = \frac{\partial}{\partial \alpha_3} = \frac{\partial}{\partial \psi}$$

$$H_3 = \frac{\partial}{\partial \alpha_1} + j \frac{\partial}{\partial \alpha_2} = e^{j\psi} \left(-\cotg \theta \frac{\partial}{\partial \psi} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + j \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

$$H_4 = \frac{\partial}{\partial \alpha_1} - j \frac{\partial}{\partial \alpha_2} = e^{-j\psi} \left(-\cotg \theta \frac{\partial}{\partial \psi} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} - j \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

on a posé

$$D_i \equiv D_{ij} \quad D^+ = D_1 + D_2 \quad D^- = D_1 - D_2$$

$$R_i = \frac{a_j^2 - a_k^2}{a_j^2 + a_k^2} \quad R^+ = \frac{R_1 + R_2}{4} \quad R^- = \frac{R_1 - R_2}{4} \quad R' = \frac{R_3}{4}$$

On voit en particulier que T' est donné sous la forme d'opérateurs simples dont les fonctions et valeurs propres sont connues (26) ; cette écriture présente sur la méthode directe (23) l'avantage de faciliter la recherche de la solution.

2. Technique de résolution. Convergence

En tenant compte de la périodicité sur ρ , on pose

$$\rho = \sum_{2l, 2m, 2n} A_{2l, 2m, 2n} T_{2l}^{2m, 2n}$$

Les $T_{2l}^{2m, 2n}$ sont les fonctions sphériques généralisées telles que :

$$T_{2l}^{2m, 2n} = e^{-j 2m\phi} e^{-j 2n\psi} P_{2l}^{2m, 2n}(\cos \theta)$$

Le premier terme du développement est $A_{0,0,0}$; il vaut $\frac{1}{8\pi^2}$ par suite de l'isotropie de la solution du problème de diffusion libre ; il représente aussi le terme initiateur dans la résolution de l'équation par la méthode aux perturbations, avec g comme paramètre.

Pour cela, réécrivons l'équation de diffusion sous une forme plus compacte :

$$T' \rho = g \left(\frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial \phi} + U \rho \right)$$

où la définition de l'opérateur U est évidente.

Alors on a :

$$\rho = \sum_0^{\infty} g^i \rho_i$$

avec une relation de récurrence entre les ρ_i telle que :

$$T' \rho_i = \left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \phi} + U \right) \rho_{i-1}$$

et initialisée par $\rho_0 = A_{0,0,0}$.

En fait, lorsqu'on effectue les calculs on constate malheureusement que la série diverge dès que g devient 4 à 5 fois plus grand que D^+ . Ce comportement peut être prévu en transformant l'équation de diffusion en une équation intégral-différentielle par l'intermédiaire de la fonction de GREEN de T' . On sait qu'il existe alors un critère de convergence (27,28) basé sur la détermination de la valeur propre de plus petit module des opérateurs intégral-différentiels.

L'impossibilité d'emploi de la série précédente au-delà de son rayon de convergence incite à chercher une nouvelle série qui, cette fois, satisfait à la relation de récurrence suivante :

$$(T' - \frac{1}{2} g \frac{\partial}{\partial \phi}) \rho_i = g U \rho_{i-1}$$

On vérifie alors, non sans peine, sa convergence pour tout g (critère précédent) et on identifie cette série à l'ancienne pour g suffisamment petit.

Ainsi, on constate que la recherche de ρ fait naître un problème de convergence directement lié au choix de l'opérateur qui sert de base à la procédure.

3. Exemples d'application

Les premiers termes du développement en série de ρ ont été calculés et utilisés dans l'élaboration d'une théorie sur la biréfringence d'écoulement (22,23) ; nous avons fait de même pour la viscosité non-newtonienne (29), et pour déterminer par passage à la limite le coefficient de diffusion autour de l'axe d'un ellipsoïde de révolution (30).

CHAPITRE II : ETUDE DETAILLEE DE L'ELLIPSOIDE DE REVOLUTION

L'analyse que l'on vient de faire se simplifie dans le cas de l'ellipsoïde à deux axes. Nous allons en profiter pour montrer ce que l'on peut tirer de ce modèle remarquable en biréfringence d'écoulement et viscosité non-newtonienne et pour chercher à accélérer la convergence de la fonction de distribution qui régit les deux effets.

1. Fonction de distributions des orientations

On passe à l'ellipsoïde de révolution en faisant le choix $a_1 = a_2$.

L'équation de diffusion se simplifie et devient :

$$D_1 H_1^2 \rho = g \left[\frac{1}{2}(1+b \cos 2\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{b}{2} \sin \theta \cos \theta \sin 2\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{3}{2} b \sin^2 \theta \sin 2\phi \right] \rho$$

avec

$$H_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cotg \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$b = R_2 = -R_1 = \frac{r'^2 - 1}{r'^2 + 1} \quad r' = \frac{a_3}{a_1} \quad D_1 = D_2$$

ρ est supposée isotrope autour de l'axe de révolution.

Cette équation a été obtenue par PETERLIN (20). L'auteur donne la solution sous la forme :

$$\rho = \sum_0^{\infty} b^i \rho_i$$

où les ρ_i satisfont à la relation de récurrence :

$$(H_1^2 - \frac{1}{2} \sigma \frac{\partial}{\partial \phi}) \rho_i = \frac{1}{2} \sigma (\cos 2\phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \sin \theta \cos \theta \sin 2\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - 3 \sin^2 \theta \sin 2\phi) \rho_{i-1}$$

avec $\sigma = \frac{g}{D_1}$, le nombre de PECLET.

Chaque ρ_i est un développement en harmoniques sphériques de la forme :

$$\rho_i = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l (x_{l,m,i} \cos 2m \phi + y_{l,m,i} \sin 2m \phi) P_{2l}^{2m}(\cos \theta)$$

Pour des raisons de normation, on voit que l'on doit poser :

$$\rho_0 = x_{0,0,0} = 1/4\pi$$

Le deuxième terme du développement est alors :

$$\rho_1 = (x_{1,1,1} \cos 2\phi + y_{1,1,1} \sin 2\phi) P_2^2 = \frac{1}{4\pi} \left(-\frac{\sigma^2}{2} \cos 2\phi + 3\sigma \sin 2\phi \right) \frac{3 \sin^2 \theta}{\sigma^2 + 36}$$

Le second ρ_2 se déduit de ρ_1 , et ainsi de suite.

2. Valeurs numériques. Applications.

En fait, par suite de certaines propriétés spécifiques des fonctions de LEGENDRE ($P_{2l}^{2m}(\cos \theta)$), PETERLIN trouve trois relations de récurrence entre $x_{l,m,i}$ et $y_{l,m,i}$ pouvant être programmées sur ordinateur. Les premiers calculs ont été effectués par SCHERAGA, EDSALL et GADD (31) sur un ordinateur de type MARK I. Mais la complexité des termes intervenant avec la croissance de l'ordre i , a contraint ces auteurs à ne pas dépasser $i = 23$, avec des résultats jugés corrects jusqu'à $\sigma = 60$ et $r' = 200$. Plus récemment, LAYEC (32) profitant de techniques modernes en informatique, a poussé les calculs jusqu'à $i = 57$, $\sigma = 400$ et $r' = 500$.

Cependant, dans les deux cas, les programmes machine ont été élaborés dans le but de fournir les valeurs numériques des coefficients $x_{l,m,i}$ et $y_{l,m,i}$ intervenant en théorie de la biréfringence d'écoulement (21) et dans celle de la viscosité non-newtonienne (33) des solutions diluées.

Pour le type d'écoulement que nous avons envisagé, on sait en effet, que la solution devient optiquement anisotrope. Dans une direction d'observation OZ perpendiculaire au plan de l'écoulement, cet effet appelé

encore effet MAXWELL, est caractérisé par son angle d'extinction et son intensité $(\Delta n)_Z$, avec :

$$\operatorname{tg} 2\chi = - \frac{\langle \sin^2 \theta \sin 2\phi \rangle}{\langle \sin^2 \theta \cos 2\phi \rangle} = - \frac{\sum b^i y_{1,1,i}}{\sum b^i x_{1,1,i}}$$

$$(\Delta n)_Z = \frac{2\pi c}{n} (G_1 - G_2) \left[\langle \sin^2 \theta \sin 2\phi \rangle^2 + \langle \sin^2 \theta \cos 2\phi \rangle^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{32\pi^2 c}{5n} (G_1 - G_2) \left[(\sum b^i y_{1,1,i})^2 + (\sum b^i x_{1,1,i})^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{2\pi c}{n} (G_1 - G_2) f_Z(\sigma, b)$$

où c , n , G_i sont respectivement la concentration volumique de la solution, son indice optique moyen, et des facteurs qui tiennent compte de l'anisotropie optique des particules.

De même, la solution en écoulement a un comportement non-newtonien. La viscosité intrinsèque étant définie comme la limite à concentration nulle de :

$$[\mu] = \left(\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0 c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

où μ désigne la viscosité de la solution et μ_0 celle du solvant, SAITO (33) montre que :

$$[\mu] = (J + K - L') \langle \sin^4 \theta \sin^2 2\phi \rangle + L' \langle \sin^2 \theta \rangle + M \langle \cos^2 \theta \rangle + \frac{N}{\sigma} \langle \sin^2 \theta \sin \phi \rangle$$

où J , K , L' , M , N sont des fonctions des demi-axes de l'ellipsoïde et de leur rapport.

En explicitant les valeurs moyennes, il vient :

$$[\mu] = \mu_A + 4\pi \sum b^i \left(B_1 x_{1,0,i} + B_2 x_{2,0,i} + B_3 x_{2,2,i} + B_4 \frac{y_{1,1,i}}{\sigma} \right)$$

On a posé :

$$\mu_A = \frac{4}{15} (J + K) + \frac{2}{5} L' + \frac{M}{3}$$

$$B_1 = \frac{1}{105} (-3 L' + 10 K - 4 J)$$

$$B_3 = -1680 B_2$$

$$B_2 = \frac{2}{315} (J + K - L')$$

$$B_4 = \frac{4}{5} N$$

Dans son programme de calculs, LAYEC détermine en plus les pentes $\left(\frac{\partial [\mu]}{\partial \sigma}\right)_b$ pour tout σ . Il observe qu'elles présentent, quel que soit b , un maximum situé à $\sigma_M \approx 3,4$. Cette constatation est intéressante car elle permet, d'accéder à D lorsque g est donné. Tenant compte du fait que σ_M est une valeur faible, nous avons prouvé l'existence de cet invariant en b .

Plus tard, nous avons pu caractériser entièrement l'ellipsoïde des indices du milieu biréfringent biaxe en calculant les biréfringences dans les directions OX , OY , c'est-à-dire dans le sens du courant et suivant le gradient de vitesse (34-35) :

$$(\Delta n)_X = \frac{2\pi c}{n} (G_1 - G_2) f_X(\sigma, b) \quad (\Delta n)_Y = \frac{2\pi c}{n} (G_1 - G_2) f_Y(\sigma, b)$$

avec

$$\begin{matrix} f_X \\ f_Y \end{matrix} = \frac{1}{2} \left[-\frac{4\pi}{5} \sum b^i x_{1,0,i} \mp \cos 2X \quad f_Z \right]$$

Nous avons aussi montré qu'une corrélation viscosité-effet MAXWELL existe en constatant que les valeurs moyennes $\langle \sin^2 \theta \sin 2\phi \rangle$, $\langle \sin^2 \theta \cos 2\phi \rangle$ et $\langle \cos^2 \theta \rangle$ sont les seules qu'il soit nécessaire d'obtenir aussi bien en biréfringence qu'en viscosité. Autrement dit, $\langle \sin^4 \theta \sin^2 2\phi \rangle$ dépend des valeurs moyennes précédentes (Annexe A), de sorte que $[\mu]$ se met sous la forme

$$[\mu] = \frac{1}{b} (J + K - L') \langle \sin^2 \theta \cos 2\phi \rangle + \left[\frac{N}{\sigma} - \frac{6}{b\sigma} (J + K - L') \right] \langle \sin^2 \theta \sin 2\phi \rangle + (M - K) \langle \cos^2 \theta \rangle + J + K$$

ou encore :

$$[\mu] = \mu'_A + 4\pi \Sigma b^i (B'_1 x_{1,0,i} + B'_2 x_{1,1,i} + B'_3 y_{1,1,i})$$

avec cette fois :

$$\mu'_A = J + \frac{1}{3} M + \frac{2}{3} K$$

$$B'_1 = \frac{1}{15} (M - K) \quad B'_2 = \frac{4}{5b} (J + K - L') \quad B'_3 = \frac{4}{5} \left[\frac{N}{\sigma} - \frac{6}{b\sigma} (J + K - L') \right]$$

On conçoit facilement qu'une simplification notable puisse alors être apportée au programme machine d'une part, et que d'autre part $[\mu]$ puisse être reliée aux grandeurs physiques du problème optique.

On trouve, en effet, la relation suivante (36) :

$$[\mu] = \frac{2}{3} (J + 2K) + \frac{2}{3} (J - K) f_X +$$

$$+ \left\{ \frac{5}{4} B'_3 \sin 2\chi - \left[\frac{5}{4} B'_2 + \frac{1}{3} (J - K) \right] \cos 2\chi \right\} f_Z$$

3. Convergence de la fonction de distribution

Malgré la simplification signalée au paragraphe précédent, il n'en demeure pas moins que les calculs sont longs et laborieux et les résultats difficiles à obtenir avec précision même par l'emploi d'ordinateurs très performants. Cela tient au fait que la solution de PETERLIN est représentée par une série qui converge de moins en moins bien lorsque σ augmente. En toute rigueur, il y a deux paramètres perturbateurs indépendants : σ et b , et la diminution rapide de la convergence apparaît surtout lorsque σ est grand et b voisin de l'unité (l'ellipsoïde tend vers le bâtonnet ou le disque).

Dans ce domaine de variation des paramètres, on peut trouver une solution ayant la forme :

$$\rho = F_0(\theta, \phi) + \frac{1}{\sigma} F_1(\theta, \phi) + \frac{1}{\sigma^2} F_2(\theta, \phi) + \dots$$

où F_0 est l'expression de ρ pour $\sigma \rightarrow \infty$.

C'est donc un développement au voisinage de l'infini et qui a été proposé par HINCH et LEAL (37). Ces auteurs montrent que par le changement de variables:

$$\theta = \operatorname{tg}^{-1} \left[C(\cos^2 \tau + r'^2 \sin^2 \tau)^{1/2} \right]$$

$$\phi = \operatorname{tg}^{-1} (r' \operatorname{tg} \tau)$$

déduit des orbitales de JEFFERY (24), l'équation à laquelle obéit F_0 , à savoir

$$\left[\frac{1}{2} (1 + b \cos 2\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{2} b \sin \theta \cos \theta \sin 2\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{3}{2} b \sin^2 \theta \sin 2\phi \right] F_0 = 0$$

prend l'aspect :

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (h t' \sin \epsilon F_0) = 0$$

où h , t' , $\sin \epsilon$ sont des fonctions de C et τ .

On a alors immédiatement l'expression générale de F_0 :

$$F_0 = \frac{\Phi(C)}{h t' \sin \epsilon}$$

Cependant la condition de normation habituelle ne permet pas à elle seule de définir $\Phi(C)$; celle-ci est obtenue en procédant comme suit.

F_1 est solution de :

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (h t' \sin \epsilon F_1) = (r' + r'^{-1}) \left\{ \frac{\partial}{\partial C} \left[\frac{t'}{h \sin \epsilon} \frac{\partial F_0}{\partial C} - \cotg \epsilon \frac{\partial F_0}{\partial \tau} \right] + \frac{\partial}{\partial \tau} \left[\frac{h}{t' \sin \epsilon} \frac{\partial F_0}{\partial \tau} - \cotg \epsilon \frac{\partial F_0}{\partial C} \right] \right\}$$

c'est-à-dire de l'équation de PETERLIN après changement de variable.

Comme ρ est périodique en ϕ , donc en τ , avec la même période 2π , on a par intégration de l'équation précédente

$$\frac{\partial}{\partial C} \int_0^{2\pi} \left[\frac{t'}{h \sin \epsilon} \frac{\partial}{\partial C} - \cotg \epsilon \frac{\partial}{\partial \tau} \right] F_0 d\tau = 0$$

relation qui fournit $\Phi(C)$ à une constante près. On obtient alors F_0 sous une forme analytique compacte complètement définie après application du critère de normation.

Ce résultat est très important car il constitue un test de la validité de la solution de PETERLIN aux valeurs élevées de σ : la série proposée par PETERLIN pourra être considérée comme convergente à tout σ , si en faisant dans celle-ci $\sigma = \infty$, elle s'identifie avec F_0 ; nous nous proposons de le montrer maintenant.

A cet effet, on écrit d'abord F_0 sous la forme :

$$F_0 = \frac{\Phi(C')}{\sin \theta \cos^2 \theta (1 + b \cos 2\phi)^{1/2}}$$

$$\text{où } C' = \text{tg } \theta (1 + b \cos 2\phi)^{1/2}$$

C' ne diffère de C que par la constante multiplicative $(1/2 r'^2(r'^2+1))^{1/2}$. Ce nouveau choix vient du fait que nous sommes intéressés à la variation de F_0 avec b , et non avec r' , dans le but évident de comparer F_0 au développement de PETERLIN.

On a d'autre part la relation qui définit $\phi(C')$

$$\left[(C'^2 + 1)^2 - b^2 \left(\frac{3}{2} C'^2 + 1 \right) \right] \frac{\partial \phi}{\partial C'} + \frac{1}{C'} \left[(C'^2 + 1)(2C'^2 - 1) - b^2 \left(\frac{3}{2} C'^2 - 1 \right) \right] \phi = 0$$

et dont l'intégration est facile.

Mais on peut encore écrire la relation précédente comme suit :

$$\frac{\partial \phi}{\partial C'} + \frac{1}{C'} \frac{2C'^2 - 1}{C'^2 + 1} \phi = b^2 \left[\frac{\frac{3}{2} C'^2 + 1}{(C'^2 + 1)^2} \frac{\partial \phi}{\partial C'} + \frac{\frac{3}{2} C'^2 - 1}{C' (C'^2 + 1)^2} \phi \right]$$

que l'on résoud par la technique aux perturbations

$$\phi = \sum_0^{\infty} b^{2j} \phi_j \quad b < 1$$

C'est ce développement qui doit être comparé avec celui de PETERLIN

On vérifie que :

$$\phi_0 = A \frac{C'}{(C'^2 + 1)^{3/2}}$$

$$\phi_1 = A \frac{3/4 C'}{(C'^2 + 1)^{3/2}} \left[\frac{1}{C'^2 + 1} - \frac{1}{2(C'^2 + 1)^2} \right]$$

en se limitant aux deux premiers termes.

La constante A calculée par normation vaut :

$$A = \frac{(1 - b^2)^{1/2}}{4\pi (1 + \frac{7}{40} b^2)} \approx \frac{(1 - b^2)^{1/2}}{4\pi} \left(1 - \frac{7}{40} b^2 \right)$$

de sorte que :

$$F_0 = \frac{(1 - b^2)^{1/2}}{4\pi (1 + b \sin^2 \theta \cos 2\phi)^{3/2}} \left[1 + \frac{b^2}{40} \left(\frac{30 \cos^2 \theta}{1 + b \sin^2 \theta \cos 2\phi} - \frac{15 \cos^4 \theta}{(1 + b \sin^2 \theta \cos 2\phi)^2} - 7 \right) + \dots \right]$$

On constate alors que F_0 s'identifie avec la série de Peterlin.

Celle-ci converge donc pour tout σ et pour $|b| < 1$. Le cas limite $|b| = 1$, est celui pour lequel F_0 a l'allure d'une fonction de Dirac, puisque $F_0 = 0$ sauf pour $\sin^2\theta \cos 2\phi = \pm 1$

En définitive, il existe deux expressions différentes de la solution, dont l'une est intéressante aux faibles valeurs de σ et l'autre aux fortes valeurs de ce paramètre.

Dans la pratique, leur jonction est difficile à obtenir, sauf pour b voisin de 0, c'est-à-dire lorsque la particule a une forme géométrique voisine de la sphère, car alors σ a peu d'influence sur l'allure de ρ . Par contre, si b est proche de 1, la série de PETERLIN converge mal dès que σ atteint une centaine, et la série de HINCH ne donne de bons résultats que lorsque σ est très grand ($\sigma \gg r'^3$ pour $r' > 1$ ou $\sigma \gg \frac{1}{r'^3}$ pour $r' < 1$).

On peut d'autre part s'interroger sur l'intérêt pratique de ρ aux fortes valeurs de σ . HINCH indique qu'il étudie l'influence d'une faible rotation brownienne sur le mouvement d'une particule dans un écoulement à cisaillement. Mais, en fait, c'est σ qui est le paramètre, et non séparément g ou D_1 . On entrevoit alors deux possibilités de rendre σ très grand : ou bien, on se fixe D_1 , par exemple une centaine de s^{-1} qui est une valeur courante pour un grand nombre de macromolécules, et on voit qu'il faudra opérer à des gradients très élevés, ce qui risque de faire basculer l'écoulement du régime laminaire au régime turbulent ; ou bien, on se donne g , par exemple quelques unités de s^{-1} , et alors la taille de la particule doit être beaucoup plus importante que celle de la plupart des macromolécules de façon à rendre D_1 très petit. Des expériences ont été effectuées par MASON et CO¹¹ (38) sur des suspensions de bâtonnets ou de disques dont les dimensions dépassaient plusieurs

microns et dans des liquides de forte viscosité. L'appareil utilisé était un couette (Rheomat 15) permettant d'atteindre $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$. La distribution initiale en orientation des particules pouvait être isotrope ou rendue diraquienne et une caméra photographiait le mouvement de la suspension au cours du temps. Ces auteurs ont montré que ρ avait l'allure d'une fonction sinusoïdale d'amplitude décroissante avec le temps superposée à une fonction continue de l'espace. Mais le temps de relaxation, de l'ordre d'une centaine de secondes, était beaucoup plus petit que celui prévu par PETERLIN. On peut admettre que cette importante différence est due à la polydispersité, à l'interaction particule-particule, aux effets inertiels tels qu'ils seront envisagés dans la seconde partie de la thèse, mais, il n'en reste pas moins vrai, que si l'on fait abstraction de tous ces facteurs, il y a peu de chance qu'un régime stationnaire puisse s'établir aux très petites valeurs de D_1 .

4. Accélération de la convergence

Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'il existe un problème lié à la rapidité de convergence des séries envisagées. En particulier, nous avons signalé que la série de PETERLIN donne des résultats incertains dès que σ atteint la valeur 100 pour b voisin de 1.

Cette constatation nous a incité à rechercher une méthode mathématique capable d'"accélérer" le processus de la convergence. Nous nous proposons de l'exposer maintenant.

D'abord nous transformons l'équation de diffusion en une équation de type FREDHOLM (39-41). Nous considérons pour ce faire les harmoniques sphériques complexes :

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-j m \phi} P_l^m(\cos \theta)$$

Ces fonctions constituent un système complet orthonormé et la relation de fermeture est :

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} Y_l^m Y_l^{m*} = \frac{1}{\sin \theta} \delta(\theta' - \theta) \delta(\phi' - \phi)$$

Soit alors la fonction de GREEN modifiée (voir aussi annexe B) solution de :

$$H_1^2 G(\theta', \theta | \phi', \phi) = \frac{1}{\sin \theta} \delta(\theta' - \theta) \delta(\phi' - \phi) - \frac{1}{4\pi}$$

On vérifie que :

$$G = - \sum_l \sum_{m \neq 0} \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \frac{1}{l(l+1)} e^{j m (\phi' - \phi)} P_l^m(\cos \theta') P_l^m(\cos \theta)$$

L'expression suivante :

$$Z(\theta, \phi) = \int_{\Omega' = 4\pi} G H_1^2 \rho d \Omega'$$

devient

$$Z(\theta, \phi) = \int_{\Omega' = 4\pi} \rho H_1^2 G d \Omega'$$

en employant la méthode d'intégration par partie et en tenant compte des conditions de symétrie sur ρ .

On a par suite en se souvenant de la définition de G :

$$Z(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega' = 4\pi} \rho \, d\Omega' + \rho(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} + \rho(\theta, \phi)$$

d'où

$$\rho(\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi} + \sigma \int_{\Omega' = 4\pi} G(\theta', \theta | \phi', \phi) \left[\frac{1}{2}(1 + b \cos 2\phi') \frac{\partial}{\partial \phi'} + \frac{b}{2} \sin \theta' \cos \theta' \sin 2\phi' \frac{\partial}{\partial \phi'} - \frac{3}{2} b \sin^2 \theta' \sin 2\phi' \right] \rho(\theta', \phi') \, d\Omega'$$

En remplaçant dans la relation précédant G par sa valeur donnée plus haut

et en procédant à une intégration par partie, il vient finalement :

$$\rho(z, \phi) = \frac{1}{4\pi} - \sigma \sum_{\Sigma} \sum_{\Sigma} \frac{4l+1}{4\pi} \frac{(2l-2m)!}{(2l+2m)!} \frac{1}{2l(l+1)} P_{2l}^{2m}(z) e^{-j 2m \phi_x}$$

$$\times \int_{\Omega' = 4\pi} \left[-j l(1+b \cos 2\phi') P_{2l}^{2m}(z') + \frac{b}{2} \sin 2\phi' z'(1-z'^2) \frac{\partial}{\partial z'} \left(P_{2l}^{2m}(z') \right) \right]$$

$$e^{-j 2m \phi'} \rho(z', \phi') \, d\Omega'$$

$$z = \cos \theta$$

- On voit que ρ peut encore s'écrire :

$$\rho(z, \phi) = \frac{1}{4\pi} + \sigma \int_{\Omega' = 4\pi} K(z', z | \phi', \phi) \rho(z', \phi') \, d\Omega'$$

c'est-à-dire que nous avons transformé l'équation de diffusion en une

équation de FREDHOLM de deuxième espèce de noyau $K(z', z | \phi', \phi)$

Par un processus d'itération, il vient :

$$\rho(z, \phi) = \frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^{\infty} \sigma^i \int_{\Omega' = 4\pi} K_i(z', z | \phi', \phi) \frac{1}{4\pi} \, d\Omega'$$

avec

$$K_i(z', z | \phi', \phi) = \int_{\Omega'' = 4\pi} K(z', z'' | \phi', \phi'') K_{i-1}(z'', z | \phi'', \phi) \, d\Omega''$$

La série que l'on obtient est du type NEUMANN. En calculant le premier terme perturbateur, on a :

$$\rho(z, \phi) = \frac{1}{4\pi} + \frac{\sigma b}{16\pi} (1 - z^2) \sin 2\phi + \dots$$

Cette série est peu intéressante car elle diverge pour $\sigma \approx 5$ lorsque $b = 1$. Comme il a été dit au chapitre I, nous considérons alors l'opérateur $H_1^2 + \frac{\sigma}{2} \frac{\partial}{\partial \phi}$ comme agissant sur la fonction de GREEN. On montre que :

$$G(z', z | \phi', \phi) = - \sum \sum \frac{1}{1(1+1)-j \frac{\sigma m}{2}} Y_1^m(z', \phi') Y_1^{m*}(z, \phi)$$

de sorte que :

$$\rho(z, \phi) = \frac{1}{4\pi} + \sigma b \sum \sum \frac{1}{2l(2l+1) - j \sigma m} Y_{2l}^{2m*}(z, \phi) \times$$

$$\times \int_{\Omega'=4\pi} \left[j m \cos 2\phi' Y_{2l}^{2m}(z', \phi') - \frac{1}{2} \sin 2\phi' z'(1-z'^2) \frac{\partial}{\partial z'} \left(Y_{2l}^{2m}(z', \phi') \right) \right] \rho(z', \phi') d\Omega'$$

avec l'assurance que la série qu'on tire de cette équation converge quel que soit σ , puisqu'elle s'identifie avec celle de PETERLIN.

L'intérêt de représenter l'équation de diffusion par une équation de FREDHOLM est le suivant : il permet de trouver le rayon de convergence des séries qui s'en déduisent. En effet, on a de façon symbolique :

$$\rho = \frac{1}{4\pi} + \sigma \mathcal{R} \rho$$

avec

$$\mathcal{R} = \int_{\Omega'=4\pi} K(z', z | \phi', \phi) d\Omega'$$

Cet opérateur est évidemment différent suivant que l'on s'intéresse à la série de NEUMANN ou à celle de PETERLIN.

On peut encore écrire :

$$\rho = \frac{1}{1 - \sigma \mathcal{R}} = \frac{1}{4\pi} + \sigma \mathcal{R} \left(\frac{1}{4\pi} \right) + \sigma^2 \mathcal{R}^2 \left(\frac{1}{4\pi} \right) + \dots$$

et on sait que la convergence est assurée tant que

$$\sigma < \delta = \frac{1}{\|\mathcal{R}\|}$$

où $\|\mathcal{R}\|$ est la norme de \mathcal{R} , donc le rayon de convergence. (voir aussi annexe B)

Nous pouvons à présent étudier le procédé mathématique d'"accélération" de la convergence des séries. Il peut se comprendre à partir d'un exemple simple. Considérons en effet, la série de NEUMANN. On sait qu'elle diverge pour $\sigma \approx 5$ avec $b = 1$. Si on choisit $\sigma = 4,8$, elle converge, mais le nombre de tours d'itération pour obtenir ρ avec une précision donnée est bien supérieur à celui qui est nécessaire en utilisant celle de PETERLIN. Cela tient au fait, que dans le premier cas, la valeur 4,8 est proche de la limite, et que dans le second cas, la série converge quel que soit σ et spécialement bien lorsque ce paramètre est petit. Réduire le processus itératif est donc synonyme d'"accélération" de la convergence. Par définition, cela consiste à générer une suite de nombres S_0, S_1, \dots, S_i (ici, S_i représente la somme des termes itérés jusqu'au rang i) ; la solution S est la limite de cette suite et chacun des nombres S_i est une approximation. L'accélération de la suite S_i consiste à la transformer en une autre V_i qui doit évidemment converger vers S plus vite que la première, c'est-à-dire que :

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \frac{V_i - S}{S_i - S} = 0 \quad \text{ou} \quad \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{V_{i+1} - V_i}{S_{i+1} - S_i} = 0$$

Cette technique est courante en mathématique appliquée et parmi les méthodes les plus utilisées, on peut citer :

- . la méthode de FREDHOLM (27) qui représente un prolongement analytique au-delà du rayon de convergence.
- . la méthode des approximants de PADE, et plus spécialement pour le type de problème envisagé ici, la transformation diagonale de PADE-SCHANKS (42).
- . la méthode des fonctions $\Gamma(M, M') = G(M, M') + v(M') h(M)$ apparentées aux fonctions de GREEN $G(M, M')$ (43-44). Dans l'expression précédente $h(M)$ est une fonction donnée, continue et dérivable jusqu'au 2ème ordre, avec les mêmes conditions aux limites que $G(M', M)$, tandis que $v(M')$ est une fonction primitivement arbitraire, mais dont les valeurs se trouvent fixées par des conditions imposées au cours des calculs.

Toutes ces méthodes sont effectivement applicables à notre problème, et plus spécialement la 3ème puisqu'elle s'appuie sur les fonctions de GREEN. Cependant, elles ont toutes l'inconvénient de fournir de nouvelles séries très différentes de la série originelle et par suite plus compliquées à calculer sur ordinateur.

La méthode que nous avons employée permet au contraire d'être facilement adaptable sur ordinateur, au moins aussi facilement que pour la série classique de PETERLIN. Nous avons vu que l'opérateur de PETERLIN s'obtenait à partir de l'opérateur H_1^2 en faisant glisser $\frac{\sigma}{2} \frac{\partial}{\partial \phi}$ du membre de droite vers le membre de gauche de l'équation de diffusion.

Tout transfert supplémentaire de terme ne ferait au contraire que compliquer la recherche de la solution. Mais, on peut ajouter dans chaque membre un opérateur linéaire sans supprimer l'itération sur la base des fonctions sphériques. Celui qui nous a paru le plus simple est l'opérateur multiplication par un paramètre ajustable.

Ainsi on écrit,

$$(H_1^2 - \frac{\sigma}{2} \frac{\partial}{\partial \phi} + k)\rho = (U' + k)\rho$$

où on a désigné par U' l'opérateur de droite de l'équation de diffusion.

La solution prise sous la forme usuelle :

$$\rho = \sum_i \rho_i$$

avec $\rho_0 = \frac{1}{4\pi}$ montre que l'on a successivement :

$$(H_1^2 - \frac{\sigma}{2} \frac{\partial}{\partial \phi} + k) \rho_0 = k \rho_0$$

$$(H_1^2 - \frac{\sigma}{2} \frac{\partial}{\partial \phi} + k) \rho_1 = U' \rho_0$$

$$(H_1^2 - \frac{\sigma}{2} \frac{\partial}{\partial \phi} + k) \rho_2 = (U' + k)\rho_1$$

$$(H_1^2 - \frac{\sigma}{2} \frac{\partial}{\partial \phi} + k) \rho_i = (U' + k)\rho_{i-1}$$

La nouvelle série représentative de ρ approchée par ses deux premiers termes est :

$$\rho = \frac{1}{4\pi} + \frac{b}{4\pi} \left[\frac{3}{2} \sigma(6-k) \sin 2\phi - \frac{3}{2} \sigma^2 \cos 2\phi \right] \frac{\sin^2 \theta}{\sigma^2 + (6-k)^2} + \dots$$

La fonction de GREEN de l'opérateur $H_1^2 + \frac{\sigma}{2} \frac{\partial}{\partial \phi} + k$ est :

$$G(\theta', \theta | \phi', \phi) = \sum \sum \frac{Y_1^m(\theta', \phi') Y_1^{m*}(\theta, \phi)}{k + j \frac{\sigma m}{2} - 1(1+1)}$$

et la solution exprimée par une équation de FREDHOLM a la nouvelle forme :

$$\rho = \frac{1}{4\pi} + \sum \sum \gamma_{21}^{2m*}(\theta, \phi) \int_{\Omega' = 4\pi} \frac{\gamma_{21}^{2m}(\theta', \phi') \cdot [U' + k] \rho(\theta', \phi')}{k + jm\sigma - 21(21 + 1)} d\Omega'$$

Puis, tenant compte de certaines propriétés remarquables des fonctions de LEGENDRE (orthogonalité, relations fonctionnelles, etc...), on est conduit à trois relations de récurrence entre les coefficients $x_{1,m,i}$ et $y_{1,m,i}$ et les coefficients $x_{1,m,i-1}$ et $y_{1,m,i-1}$:

$$a) \left[21(21 + 1) - k \right] x_{1,m,i} + \sigma m y_{1,m,i} =$$

$$- \frac{\sigma b}{4} \left[E_{1,m,i-1} - F_{1,m,i-1} \right] - k x_{1,m,i-1}$$

$$E_{1,m,i-1} = \frac{21}{(41+3)(41+5)} \frac{(21+2m+4)!}{(21+21)!} y_{1+1,m+1,i-1}$$

$$+ \frac{3}{(41-1)(41+3)} \frac{(21-2m)!}{(21+2m)!} \frac{(21+2m+2)!}{(21-2m-2)!} y_{1,m+1,i-1}$$

$$- \frac{21+1}{(41-1)(41-3)} \frac{(21-21)!}{(21-2m-4)!} y_{1-1,m+1,i-1}$$

$$F_{1,m,i-1} = \frac{21}{(41+3)(41+5)} y_{1+1,m-1,i-1} + \frac{3}{(41-1)(41+3)} y_{1,m-1,i-1}$$

$$- \frac{21+1}{(41-1)(41-3)} y_{1-1,m-1,i-1}$$

$$b) \quad \left[2l(2l+1) + k \right] y_{l,m,i} - \sigma m x_{l,m,i} =$$

$$\frac{\sigma b}{4} \left[E'_{l,m,i-1} - F'_{l,m,i-1} \right] - k y_{l,m,i-1}$$

où les $E'_{l,m,i}$ et $F'_{l,m,i}$ se déduisent des $E_{l,m,i}$ et $F_{l,m,i}$ par la substitution des $x_{l,m,i}$ aux $y_{l,m,i}$

$$c) \quad \left[2l(2l+1) - k \right] x_{l,0,i} = - \frac{\sigma b}{2} E_{l,0,i-1} - k x_{l,0,i-1}$$

Ces trois relations ont été adaptées sur ordinateur et l'itération portée à 100 tours. Les fonctions $\text{tg } 2\chi$, f_x , f_y , f_z ont été calculées pour différentes valeurs de σ et b en jouant sur k . A dessein nous avons tracé le graphe d'évolution des fonctions précédentes suivant le nombre de tours d'itération pour $b = 1$ et $\sigma = 50, 100, 150, 200$ et 400 s^{-1} . Dans chaque cas de figure, on peut comparer le processus de convergence des séries suivant que $k = 0$ ou est différent de 0.

Comme dans le problème plan (Annexe B), on est conduit à énoncer les remarques suivantes :

- Quels que soient σ et b , une valeur négative de k améliore la convergence (Fig. 6-10).
- A chaque couple σ et b , il existe un k optimal k_0 qu'il est d'ailleurs difficile de préciser. Par exemple, pour $\sigma = 400$ et $b = 1$, on voit que k_0 est voisin de -500 pour $\text{tg } 2\chi$ (Fig.10_a), proche de -640 pour f_z (Fig.10_d) et plus près de -680 pour f_x (Fig.10_b) ou f_y (Fig.10_c).
- Pour $k = 0$, et σ pas trop petit, on constate que la convergence lente des séries est due à la nature oscillatoire de celles-ci. Si on donne à k une valeur croissante à partir de 0, l'effet est d'atténuer les oscillations.

- Pour $\sigma > 100$, la courbe représentative de k_0 en fonction de σ (Fig.11) est très voisine d'une droite d'équation :

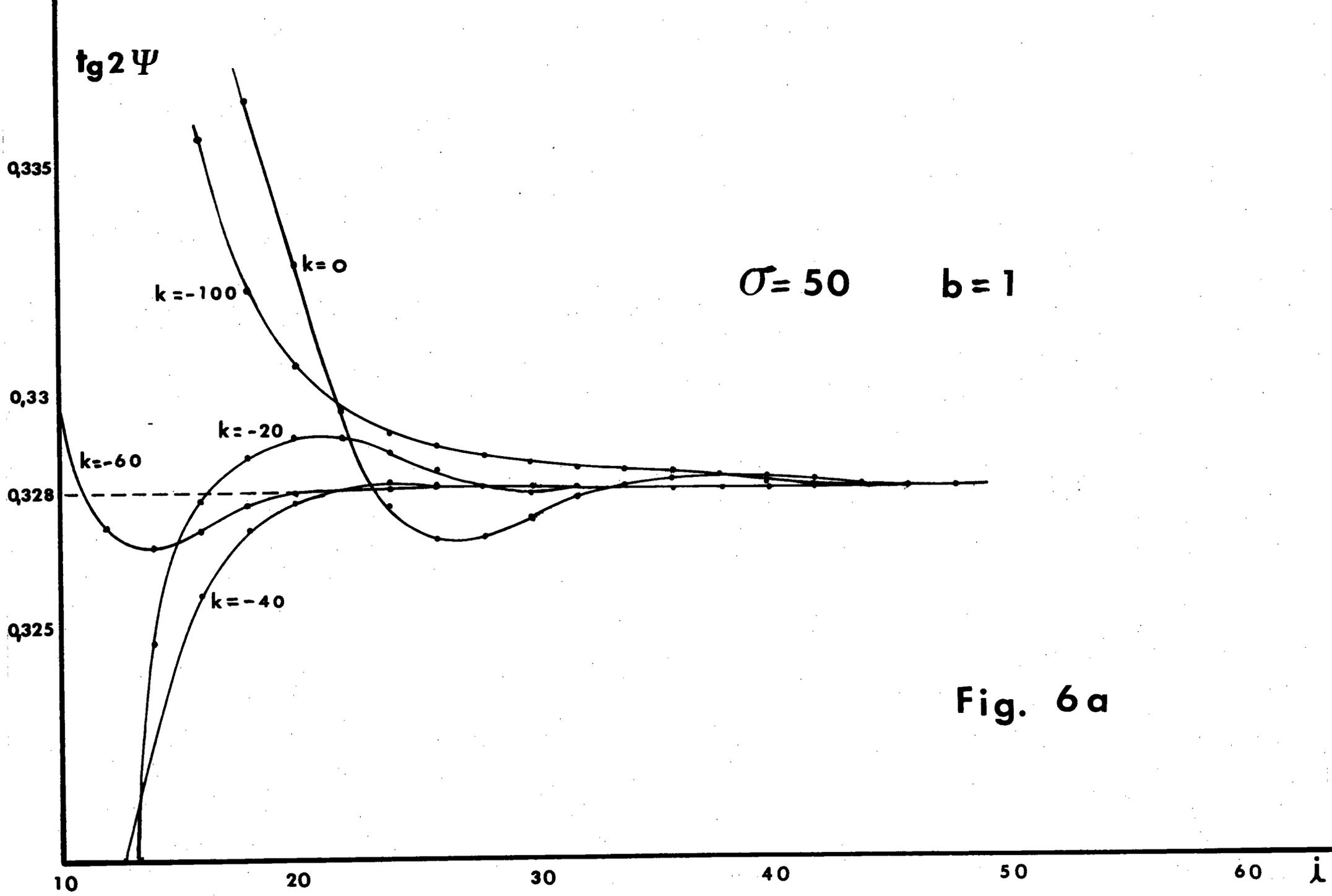
$$k_0 \approx 1,8 \sigma - 60$$

- Si on se fixe une précision sur les calculs ($\epsilon = 10^{-4}$), le gain sur le nombre de tours d'itération varie suivant que l'on considère $\text{tg } 2\chi$, f_x , f_y , f_z . Par exemple, pour $\sigma = 250$ et $k = -380$, on voit que la limite de $\text{tg } 2\psi$ est atteinte pour $i = 70$ (Fig. 9) alors que celle de f_z , f_x a lieu seulement pour $i = 80$. D'une façon générale, $\text{tg } 2\chi$ converge mieux que f_x , f_y , f_z .
- Si on fait décroître b à partir de 1, le gain réalisé i diminue. Par exemple, pour $\text{tg } 2\chi$ et $\sigma = 400$, on a tracé (Fig.12), les deux courbes $i = f(b)$ correspondant à $k = 0$ et à k_0 le mieux adapté à chaque b . On constate que k_0 tend vers 0 avec b .

En conclusion, nous avons donné à la solution de l'équation de diffusion un nouveau développement qui a permis d'atteindre, avec une précision chiffrable, des grandeurs qui étaient encore mal connues.

Cependant, tant que k n'est pas optimisé analytiquement, la nécessité de sélectionner k_0 par tâtonnement alourdit, il est vrai, la procédure. On pourrait toutefois construire la courbe $k_0(\sigma, b)$ qui constituerait alors une abaque de référence établie une fois pour toute.

On peut encore objecter que le choix de l'opérateur de base comporte une part d'arbitraire. En remplaçant k par $k \frac{\partial}{\partial \phi}$ nous avons vérifié que les résultats étaient moins bons, mais nous n'avons pas testé un opérateur comportant une dérivée seconde ou supérieure par rapport à ϕ .



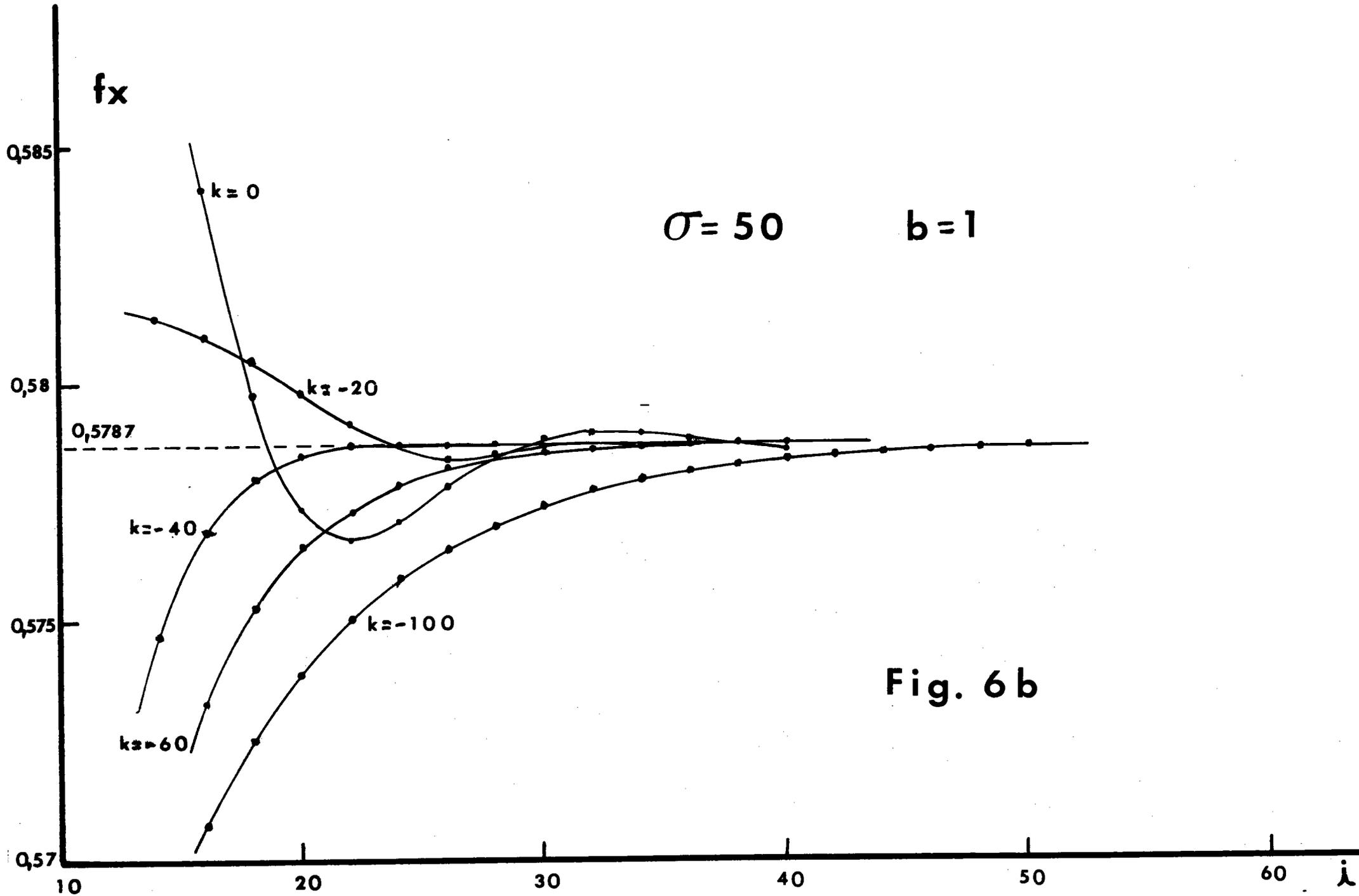
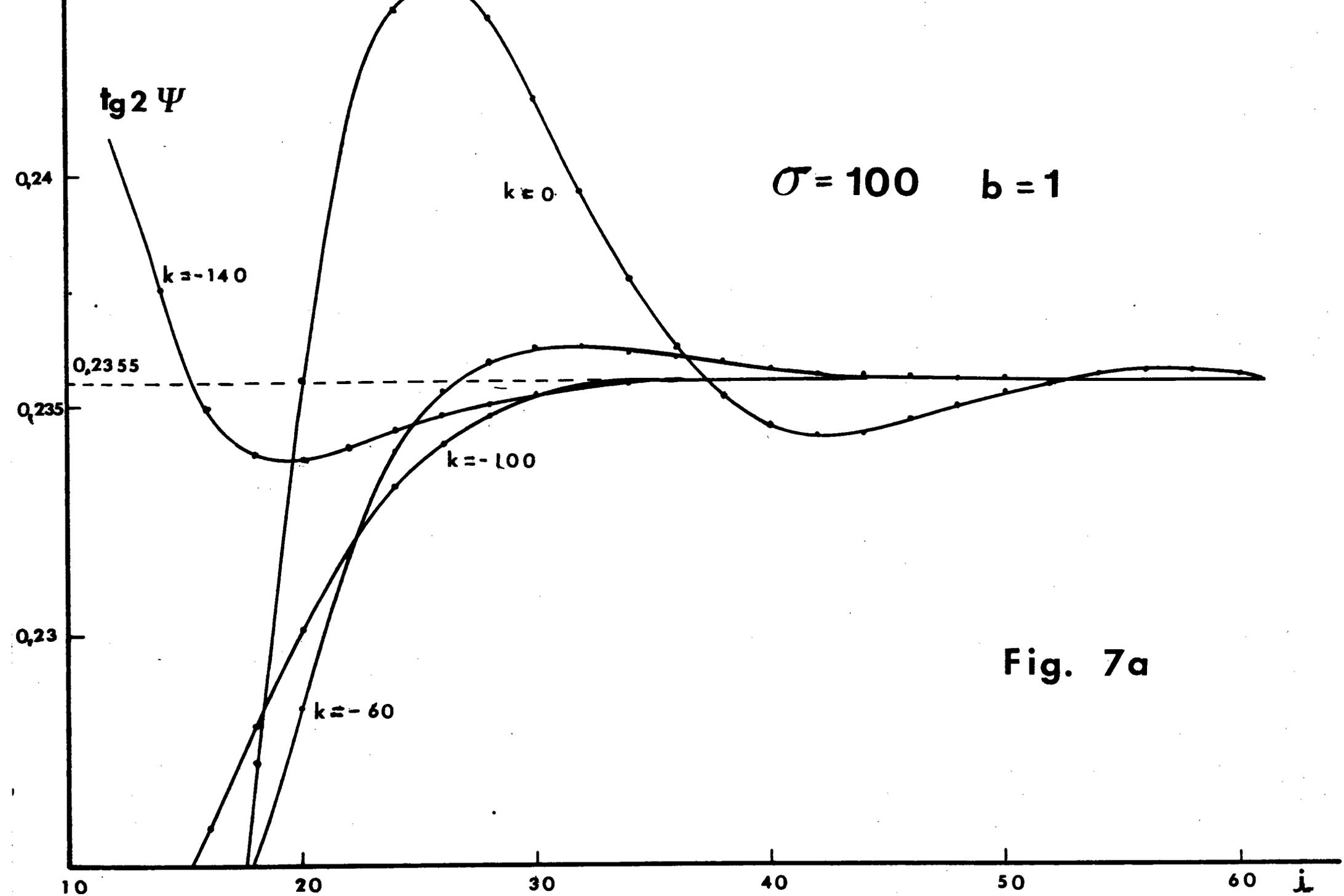
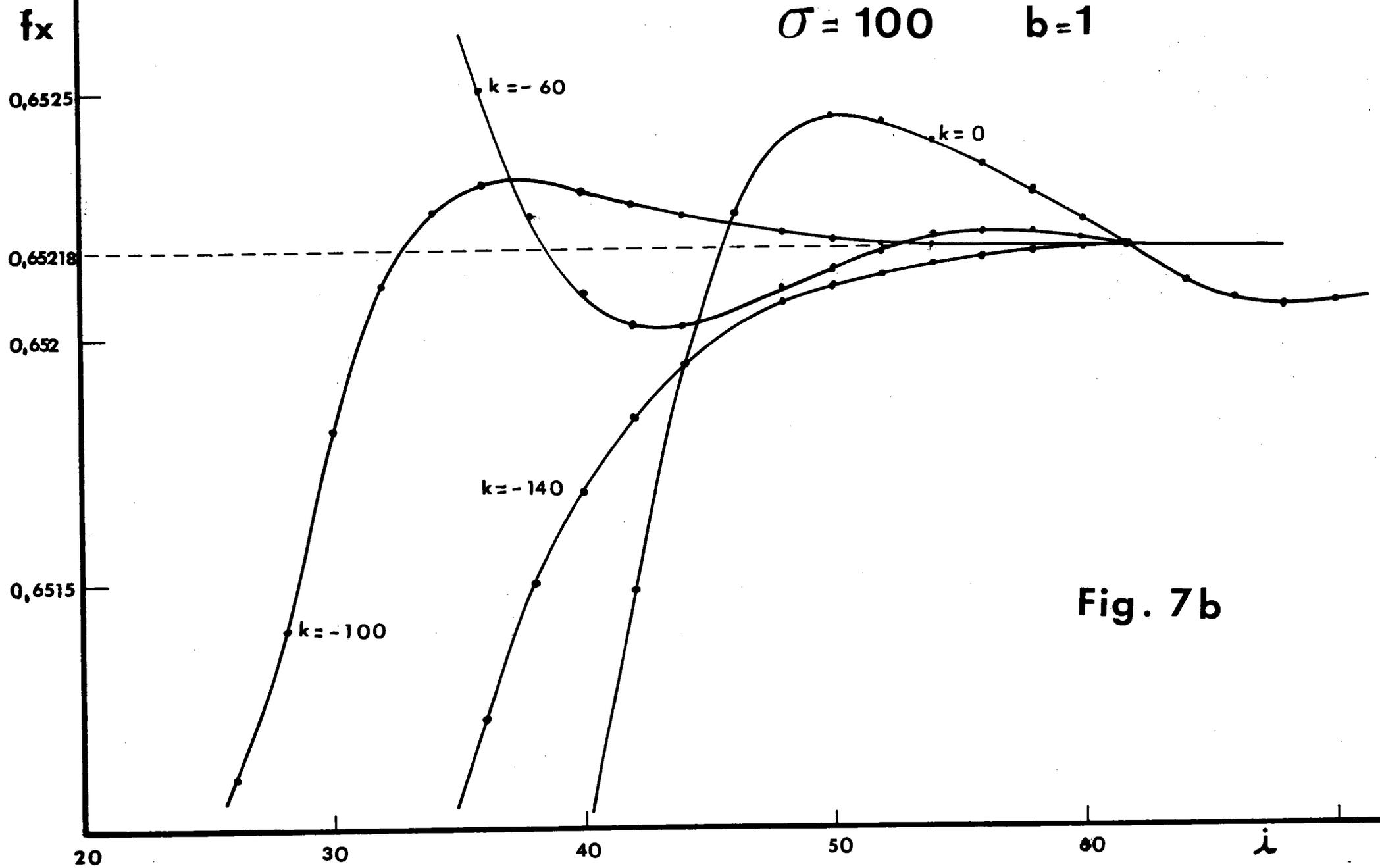


Fig. 6b





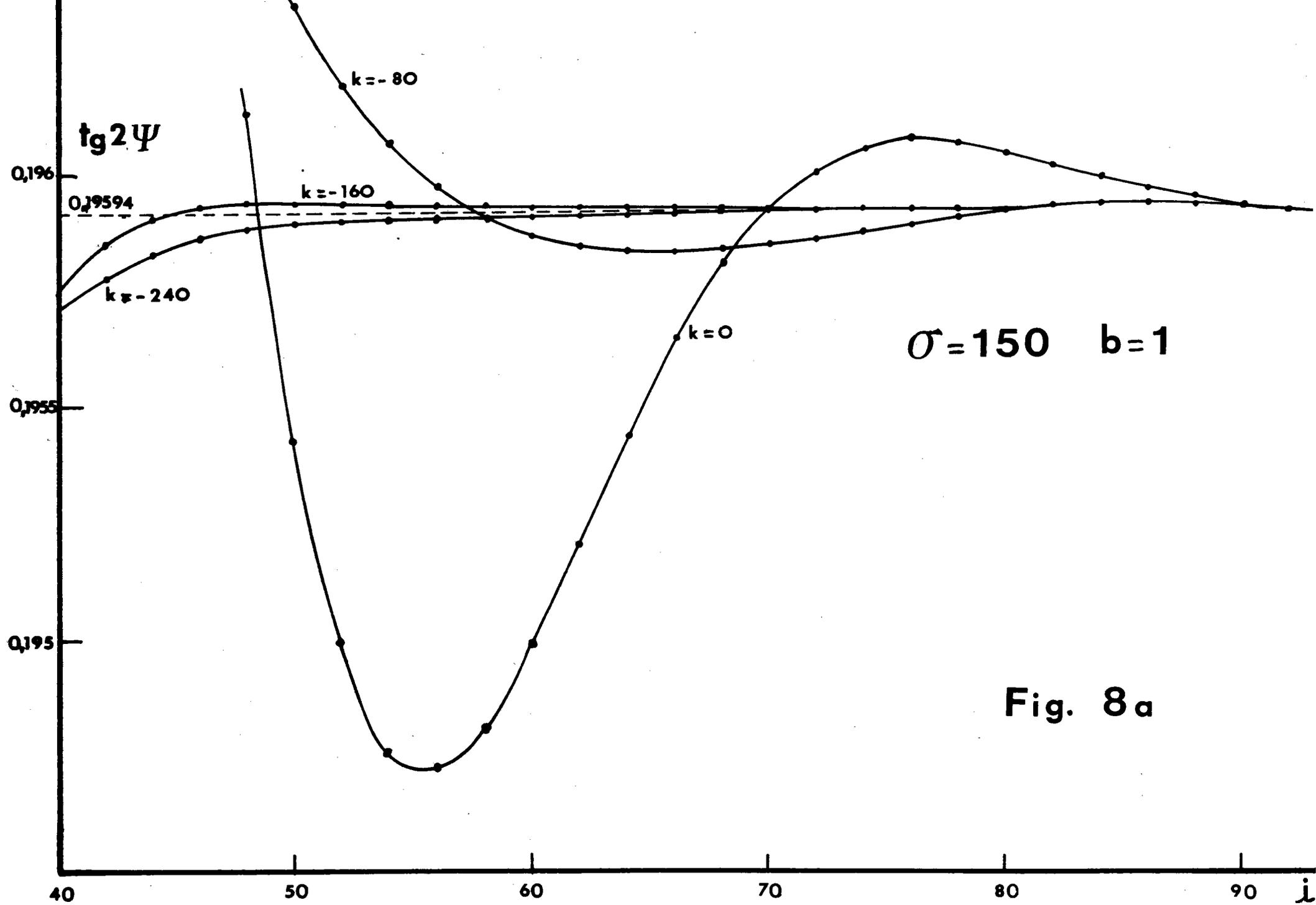
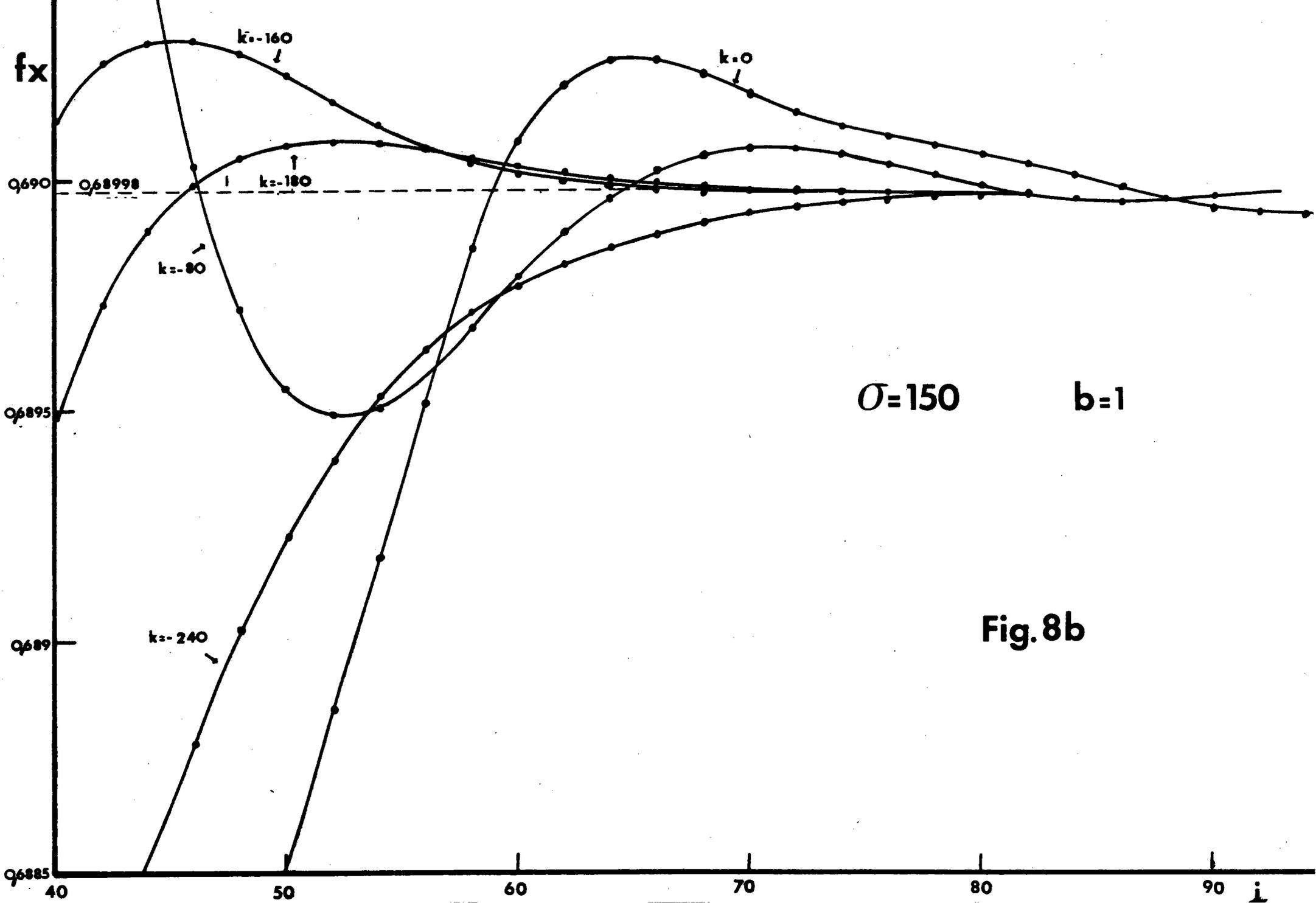
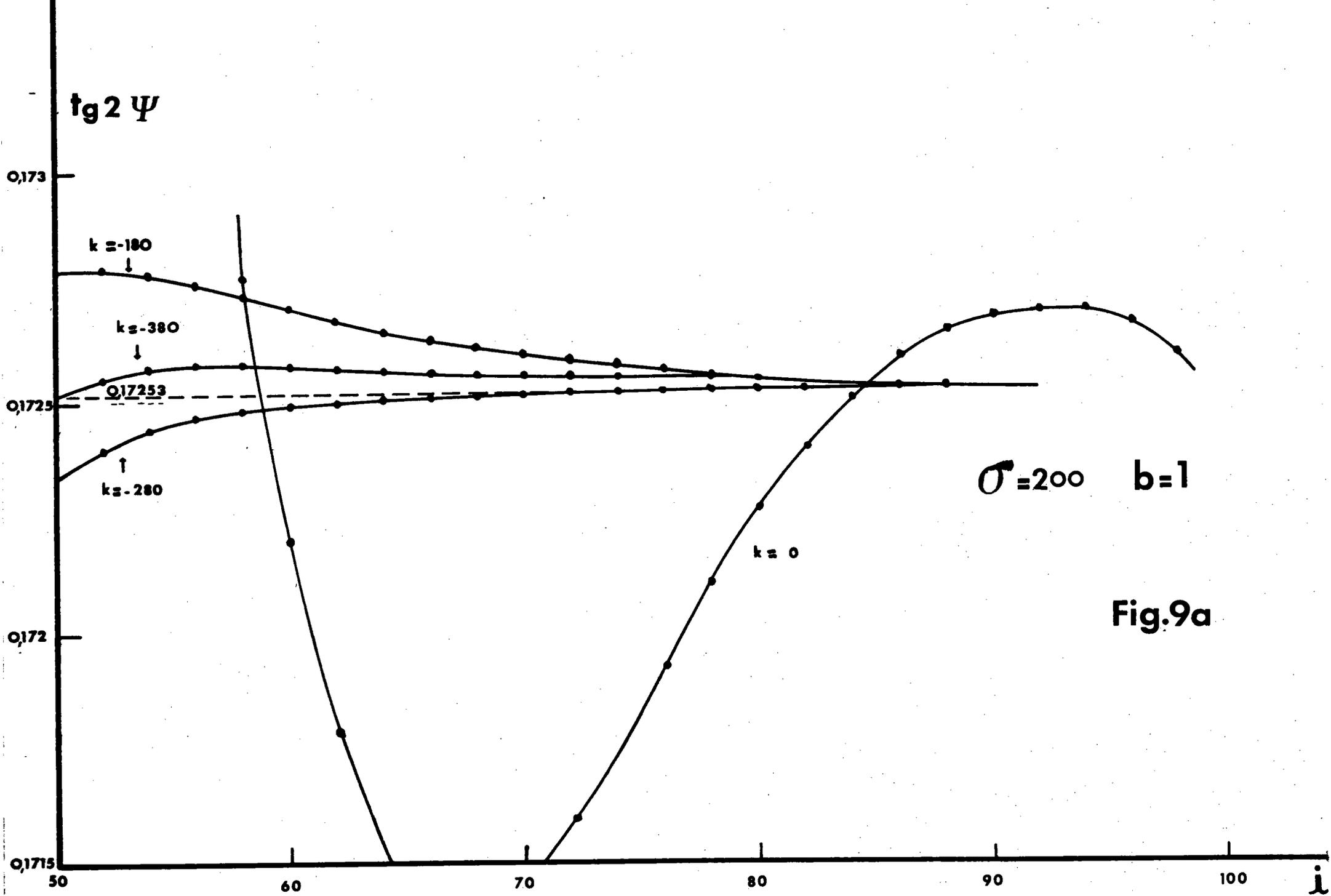
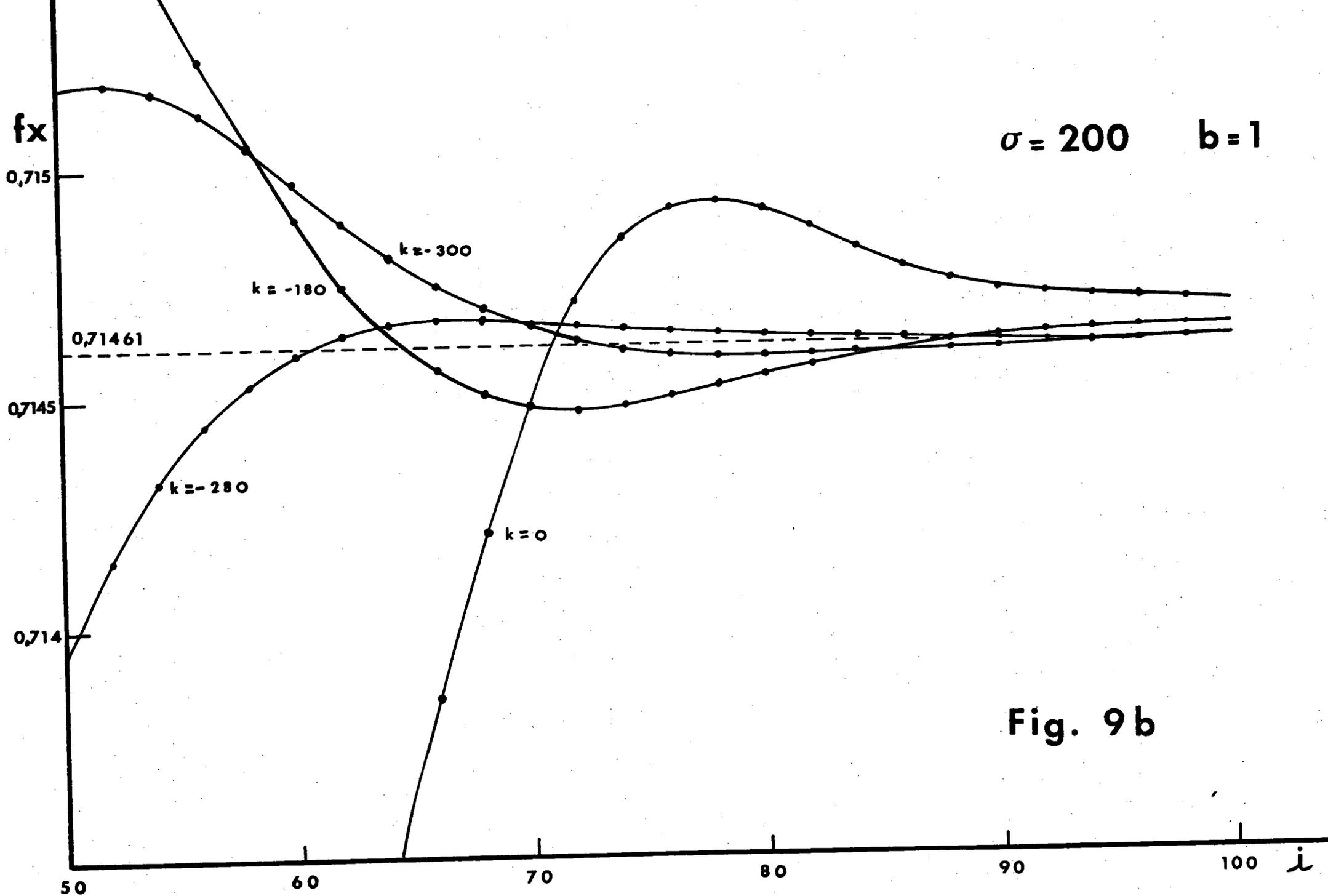
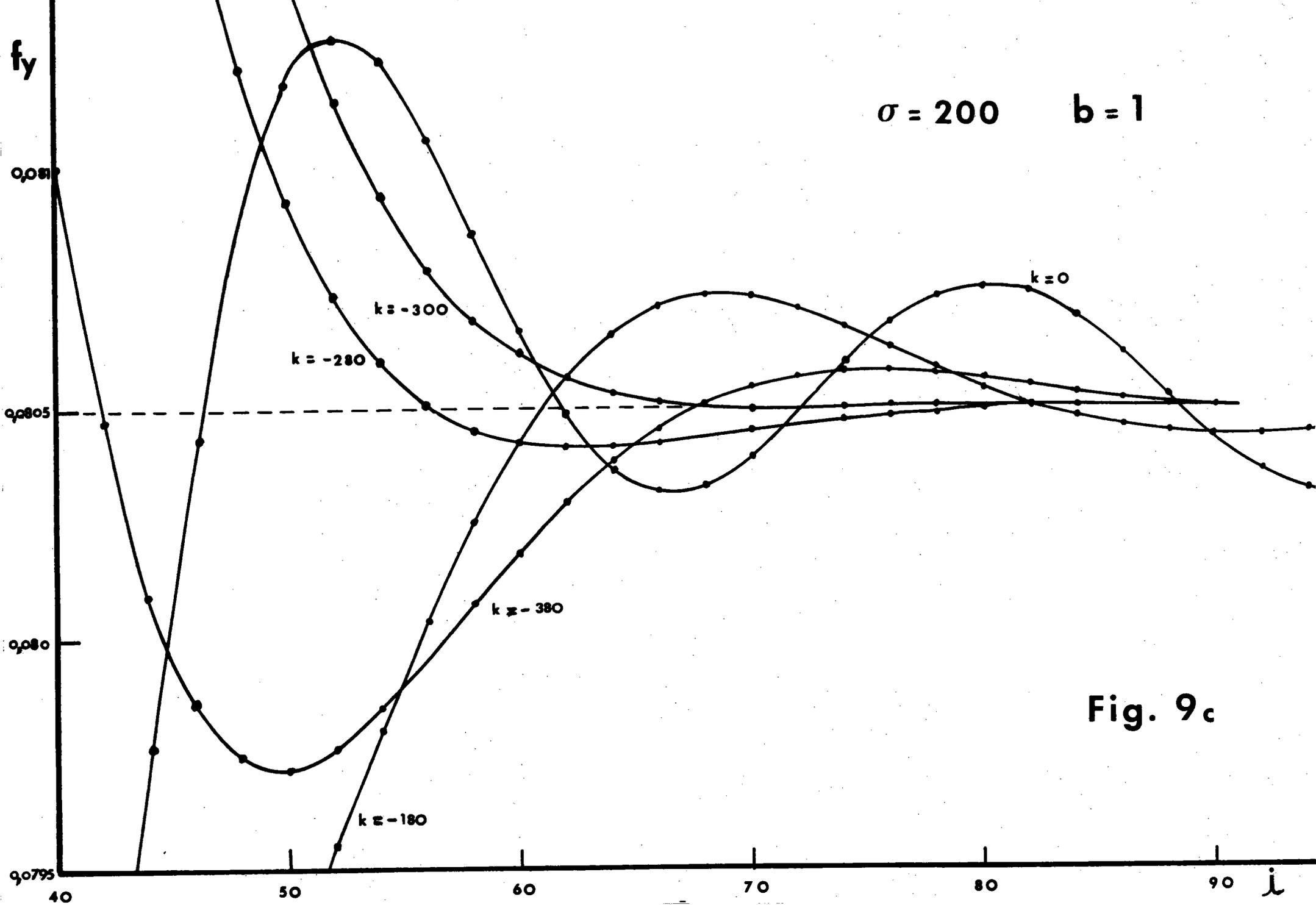


Fig. 8a









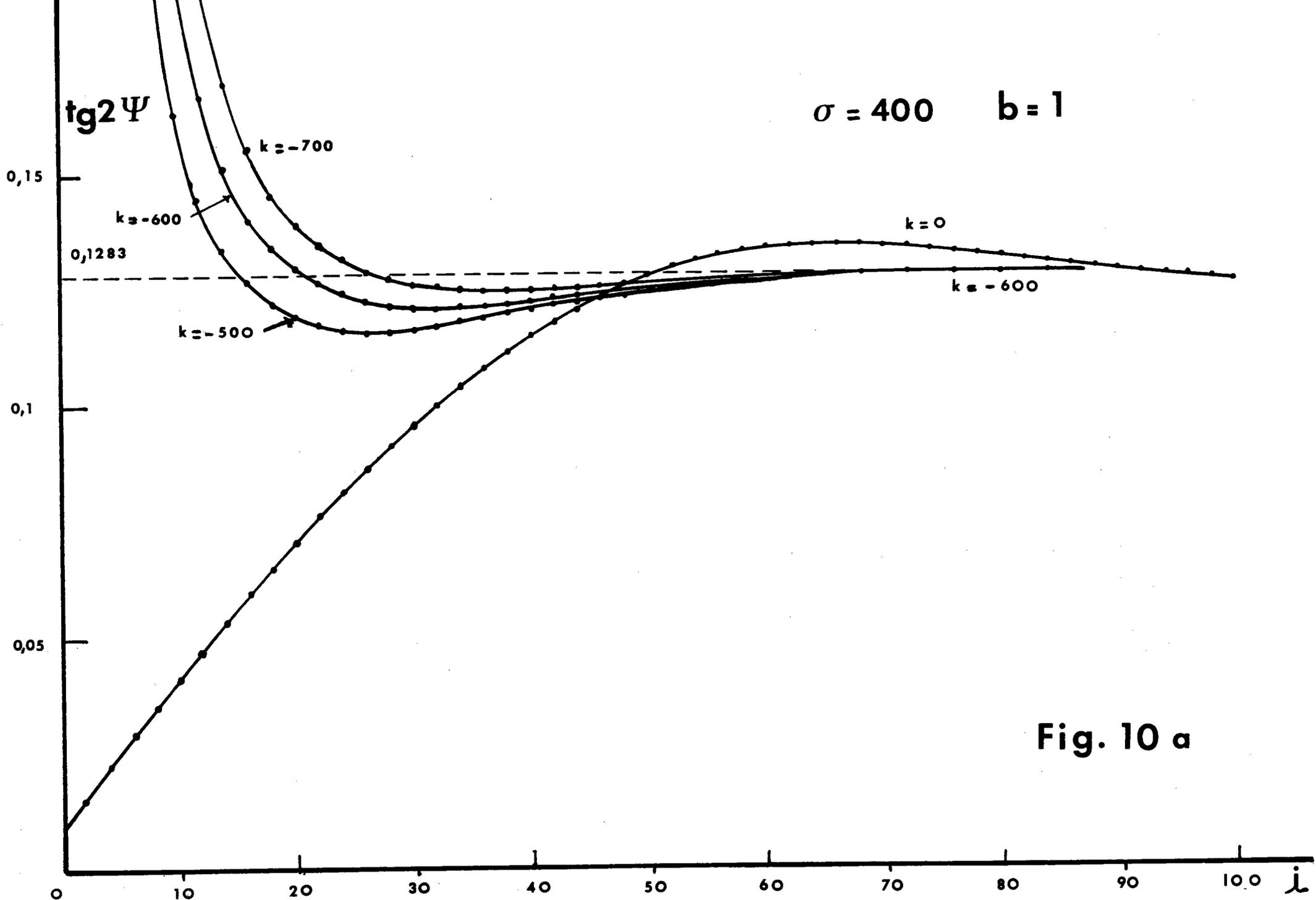
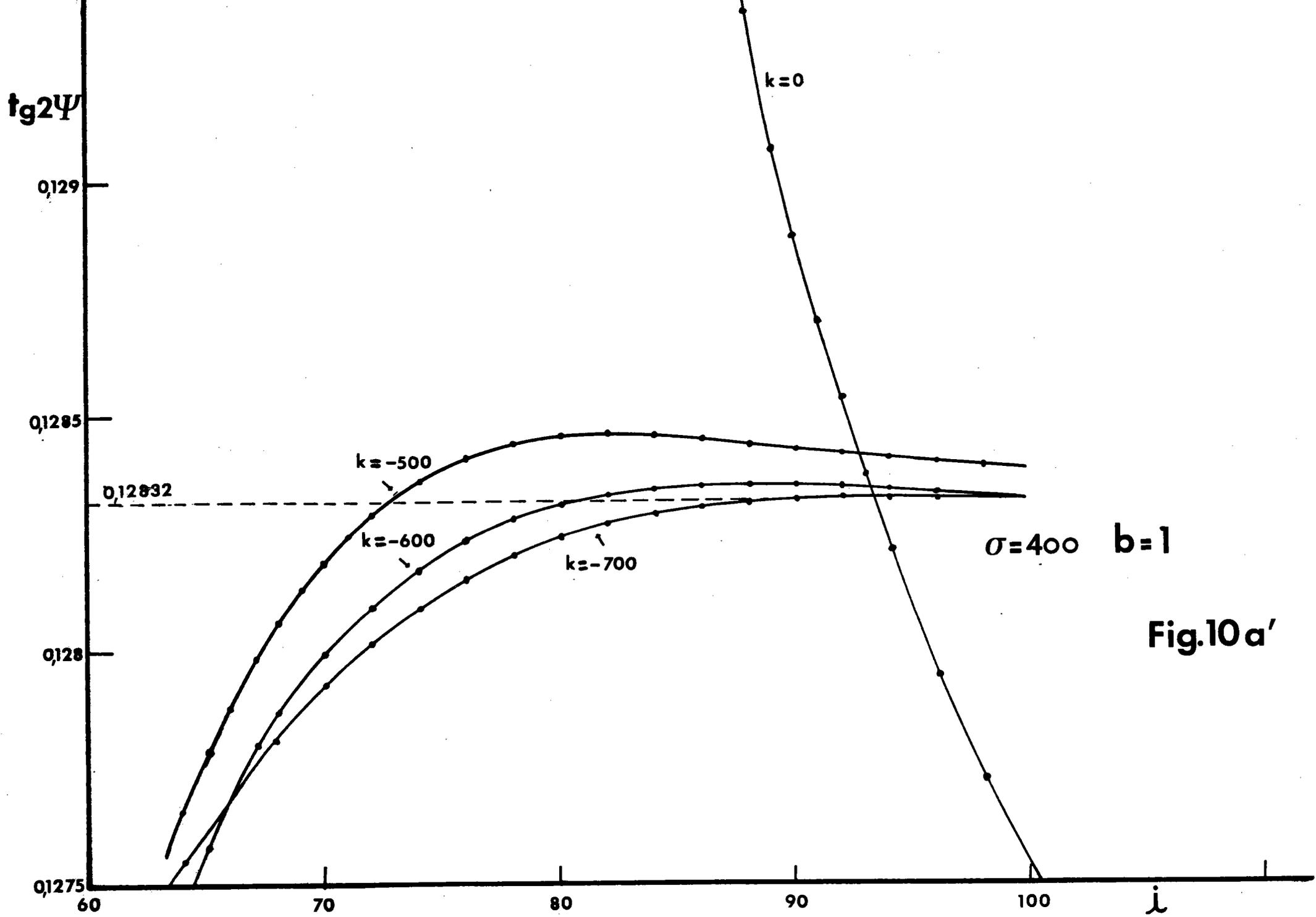


Fig. 10 a



$\sigma=400$ $b=1$

Fig.10a'

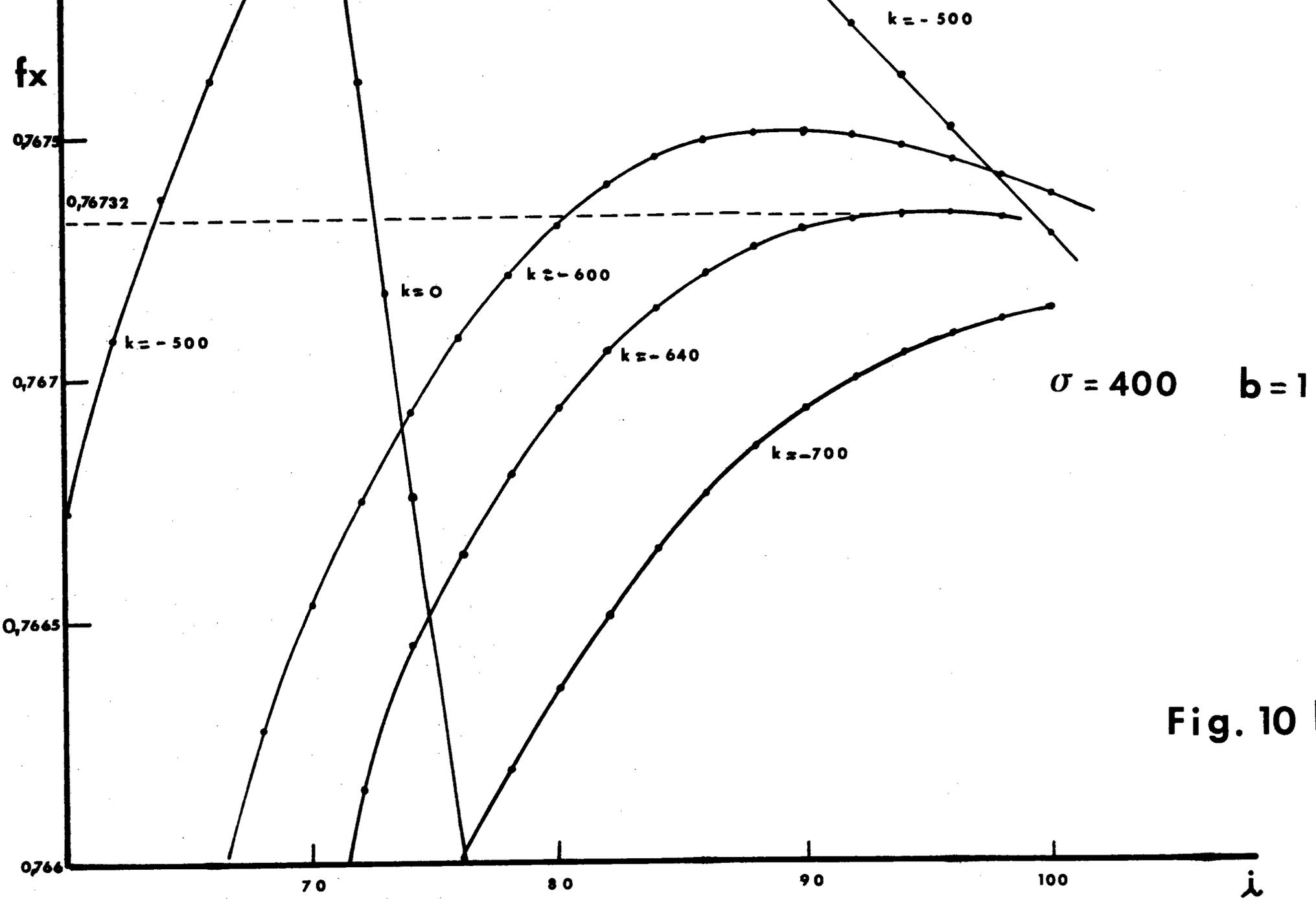


Fig. 10 b'

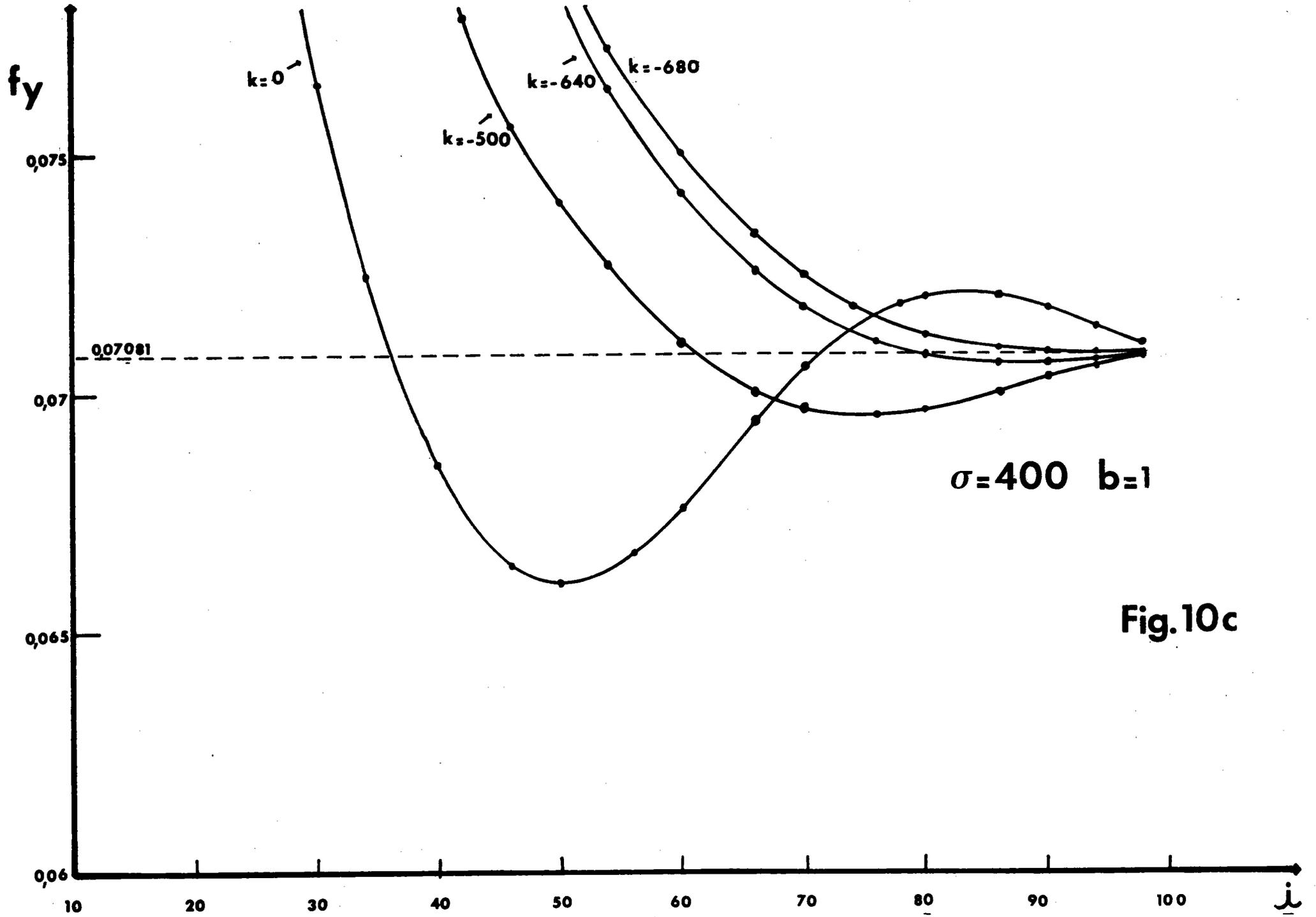
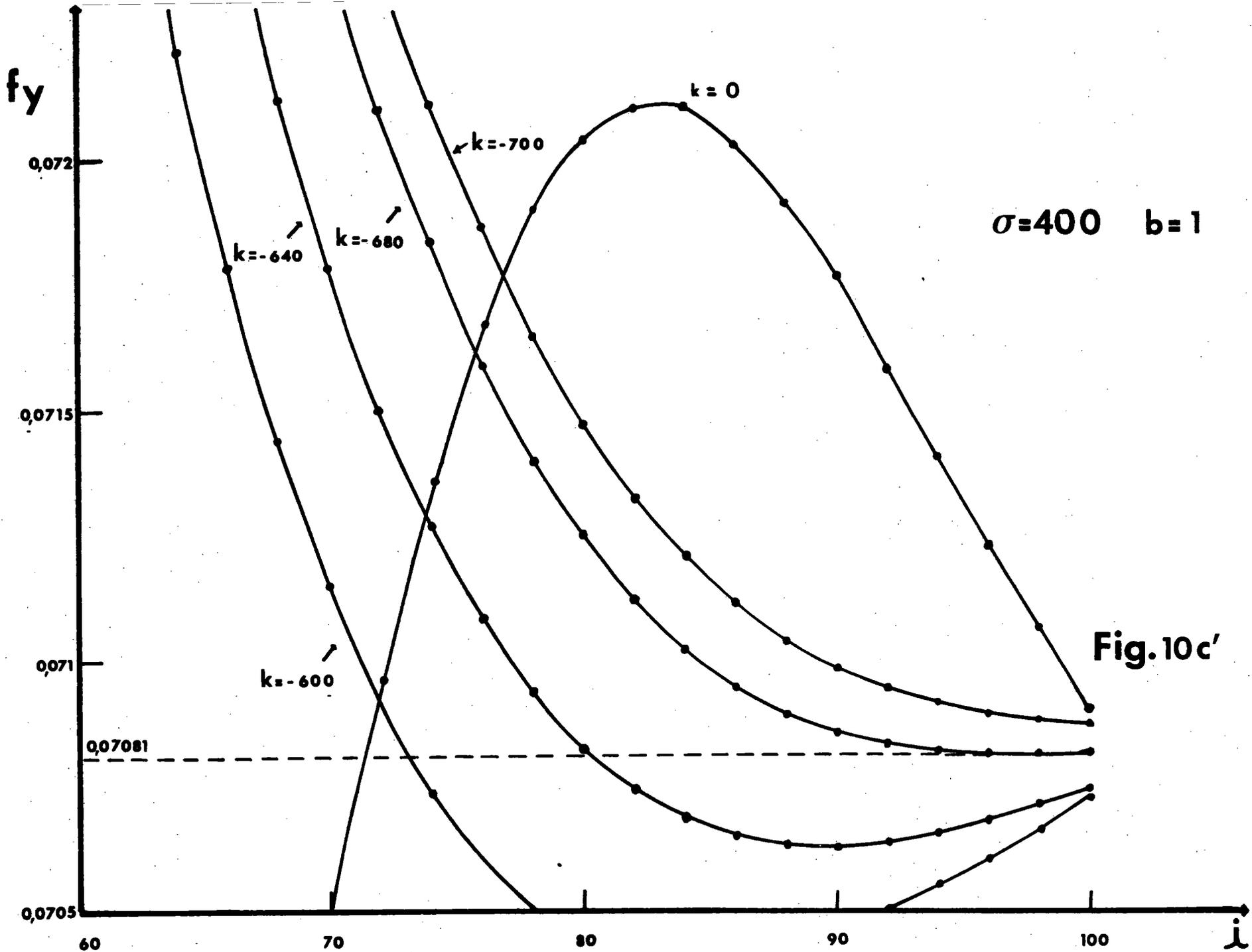


Fig.10c



fz

0,75

0,7

0,6901

0,65

0,64

0,63

0,62

0,61

$\sigma = 400$

$b = 1$

$k = 0$

$k = -500$

$k = -680$

10

20

30

40

50

60

70

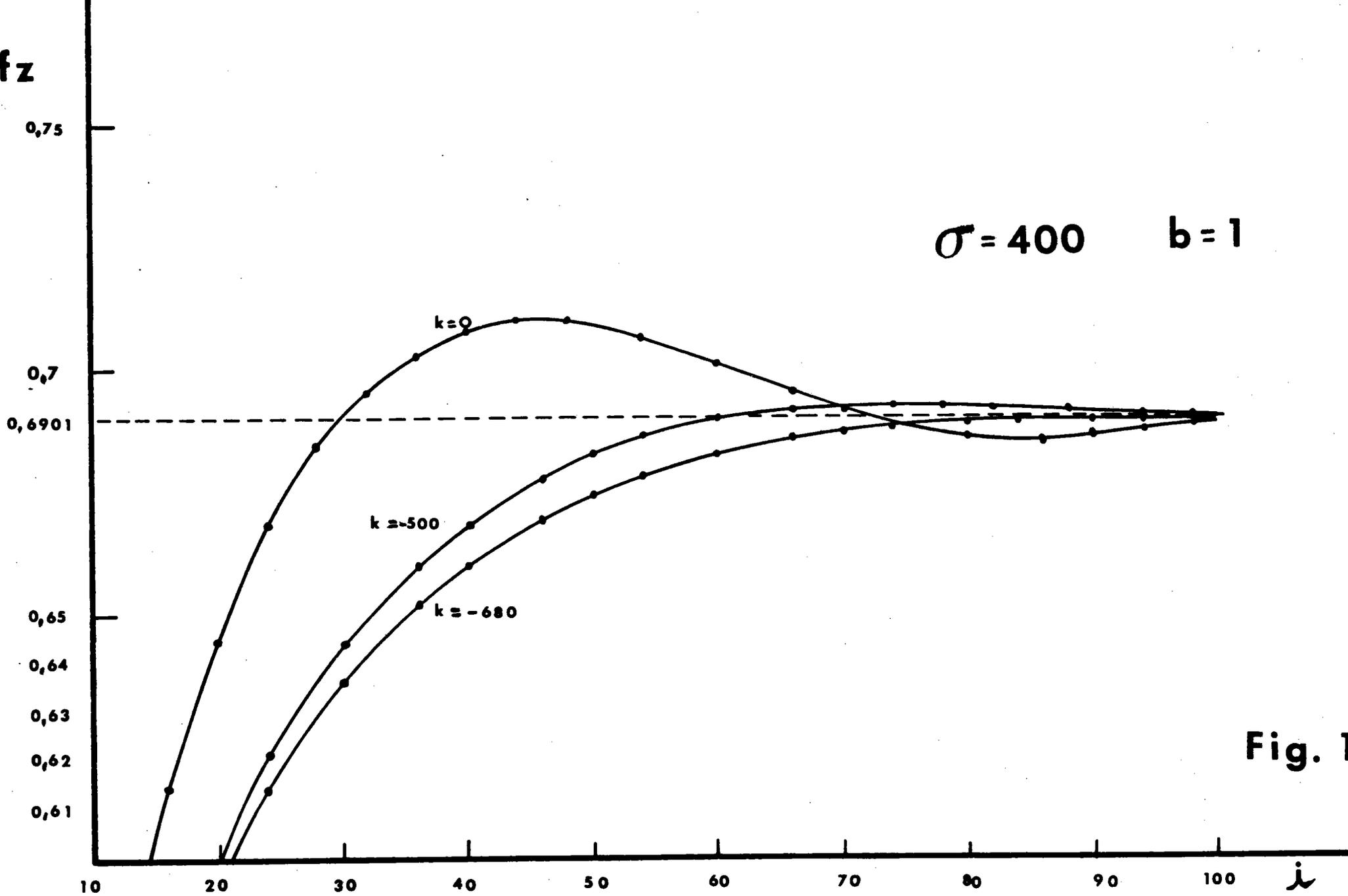
80

90

100

j

Fig. 10d



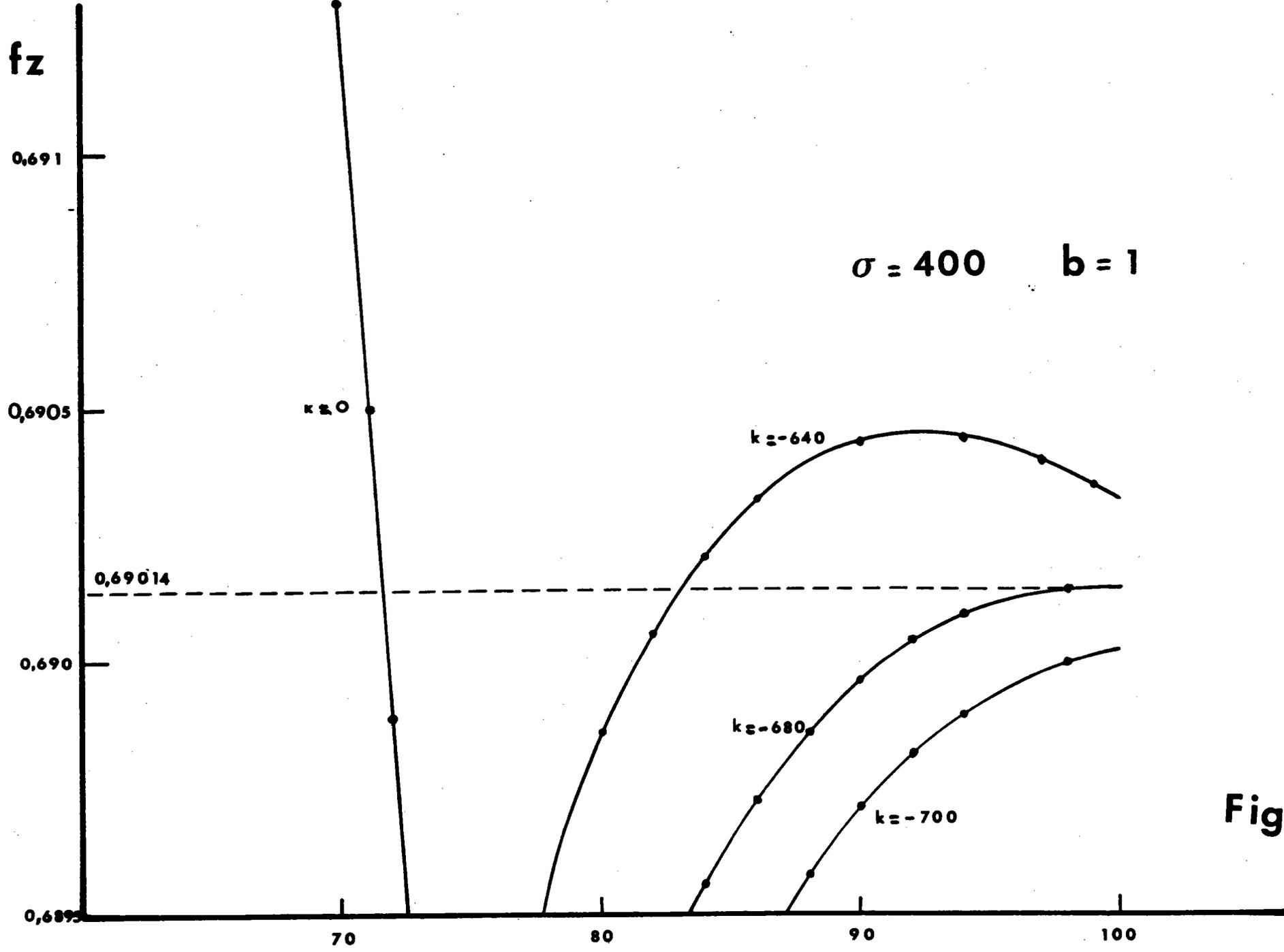
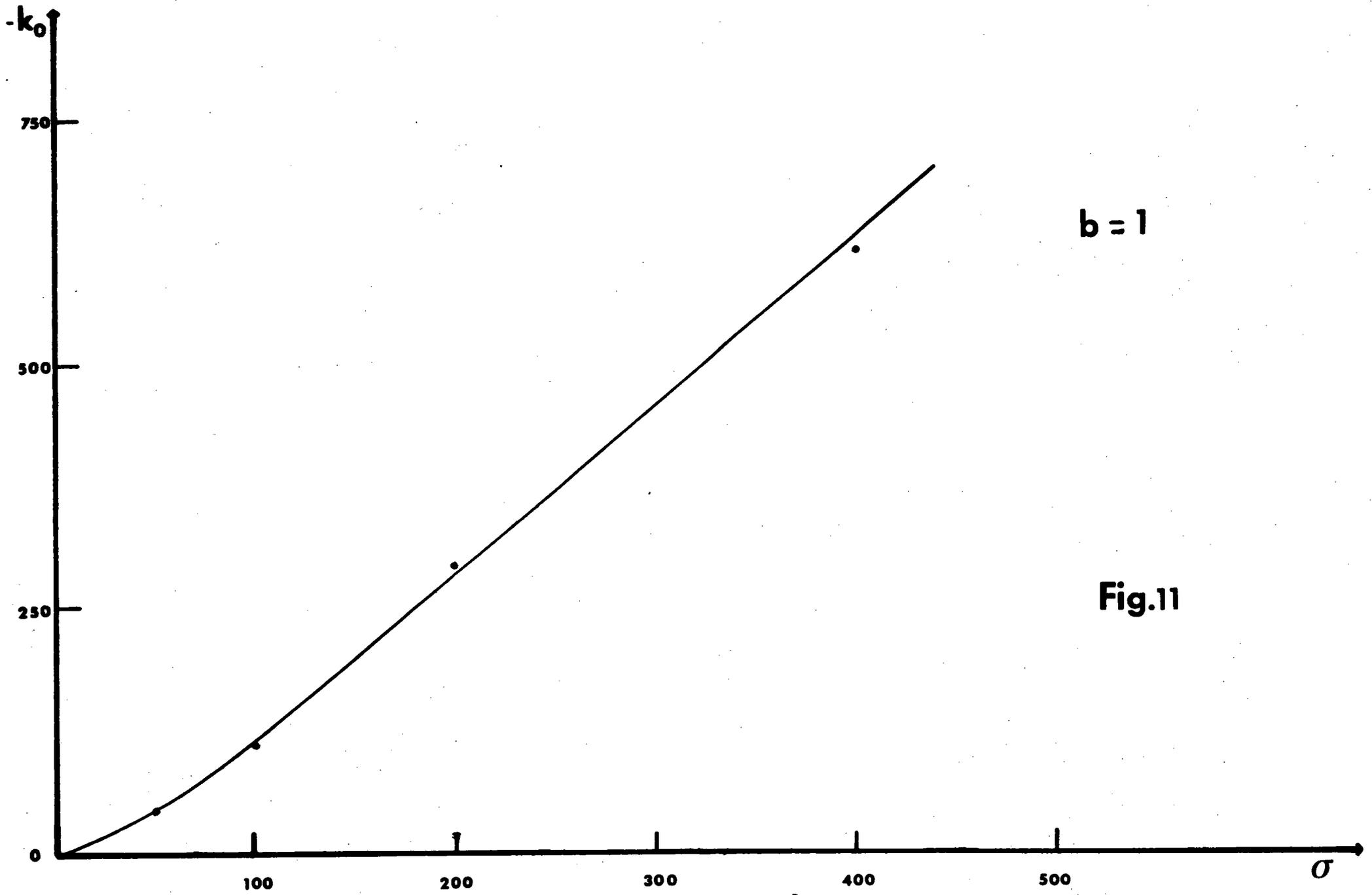
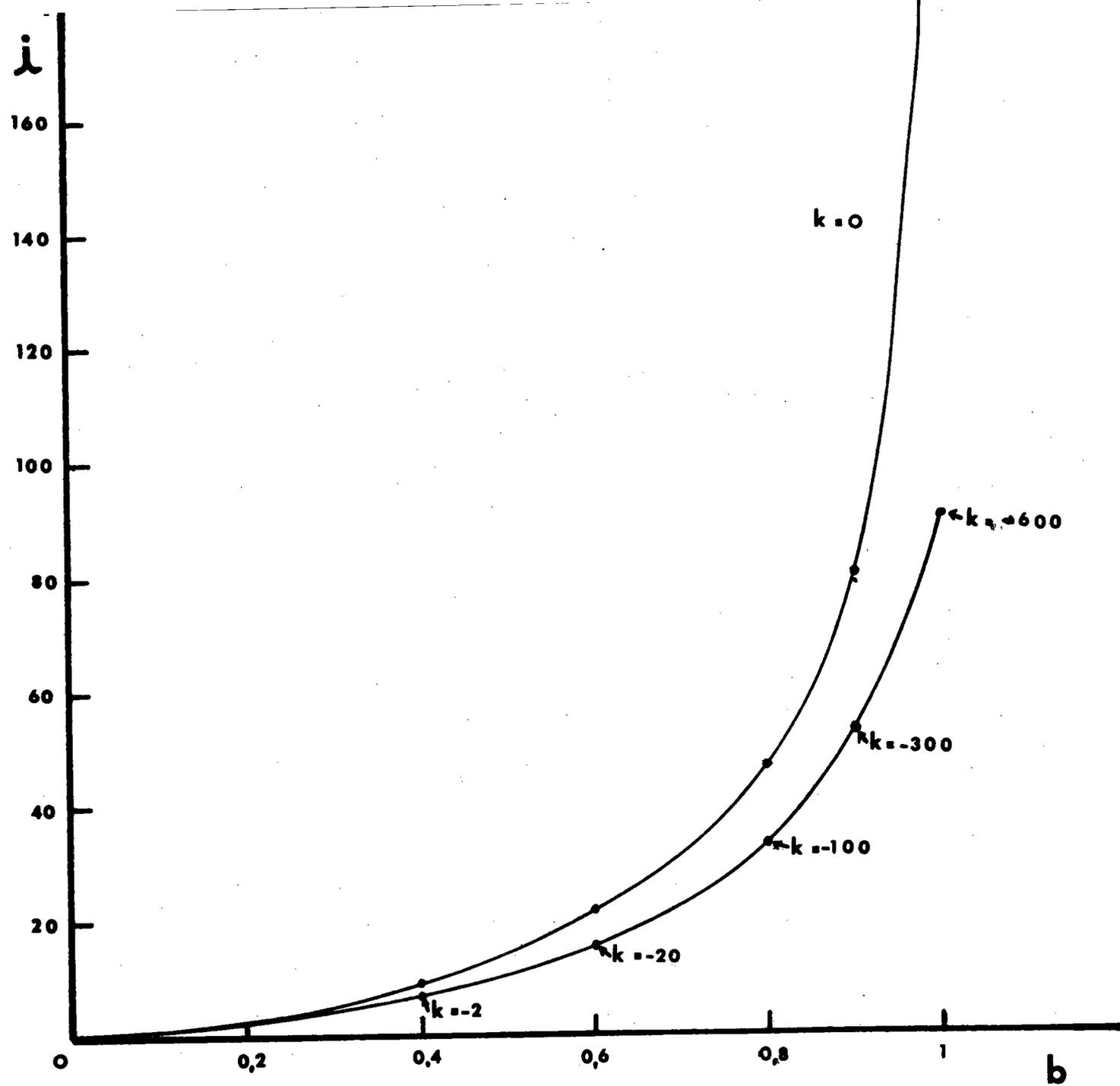


Fig. 10 d'



b = 1

Fig.11



$\text{tg } 2\Psi \quad \sigma = 400$

Fig. 12

Ainsi, il apparaît clairement que certaines questions restent en suspend, bien que le but que nous nous sommes assignés ait été effectivement atteint.

DEUXIEME PARTIE

MOUVEMENT BROWNIEN DE ROTATION LIBRE

Phénomène aléatoire par nature, le mouvement brownien ne peut être caractérisé que par des grandeurs moyennes, par exemple la rotation quadratique moyenne. Dans le calcul de cette quantité, les valeurs de la vitesse angulaire à des instants successifs jouent un rôle fondamental ; elles dépendent d'autant moins de la valeur initiale qu'elles en sont temporellement plus distantes. Au contraire la corrélation des deux vitesses augmente lorsque la durée qui les sépare diminue ; on l'exprime à l'aide de la valeur moyenne, prise sur un ensemble à l'équilibre, du produit des deux vitesses angulaires.

La fonction d'autocorrélation ainsi définie est directement reliée au déplacement angulaire quadratique moyen, lui-même proportionnel au temps (supposé long) et au coefficient de diffusion de rotation.

Ceci n'est qu'un exemple de l'intérêt de la fonction de corrélation. Cette notion de base va être étudiée pour elle-même, puis constamment utilisée, en particulier pour montrer l'influence des termes d'inertie et de frottement visqueux sur l'orientation de la particule brownienne.

CHAPITRE I : POINT DE VUE THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE

Dans ce chapitre nous rappelons la description de la diffusion selon F. PERRIN et sa généralisation par FOKKER-PLANCK aux coordonnées et aux vitesses angulaires.

1. Equation de diffusion d'une particule ellipsoïdale.

L'étude du mouvement brownien de translation a précédé celle de la rotation. Aussi, les premiers auteurs qui se sont attaqués au problème de la rotation, ont-ils calqué leurs travaux sur ceux de EINSTEIN (45) ou de SMOLUCHOWSKI (46).

Un des premiers buts recherchés a été l'établissement de l'équation de diffusion des positions angulaires. Ceci a été réalisé d'abord par DEBYE (47) et PERRIN (48) pour la particule sphérique, puis par GANZ (49) pour le modèle de révolution autour d'un axe (cylindre, ellipsoïde de révolution, etc...) et par PERRIN (12, 50) pour la particule à trois axes de symétrie (ellipsoïdes scalènes, etc...).

Cet auteur montre que le courant de diffusion $\underset{\sim}{J}$ autour des axes de symétries repérés par les vecteurs unitaires $\underset{\sim}{e}_i$ est relié à la densité de probabilité ρ d'un point sur l'ellipsoïde par la relation

$$\underset{\sim}{J} = \sum_1^3 \underset{\sim}{e}_i D_i \frac{\partial \rho}{\partial \alpha_i}$$

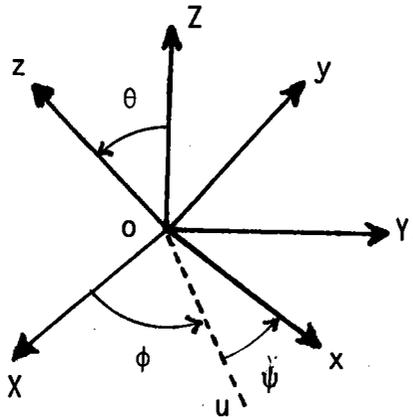
où $D_i = k_B T / \xi_i$ est le coefficient de diffusion de rotation autour de l'axe i et ξ_i , le coefficient de frottement visqueux de rotation correspondant.

La conservation de la densité de probabilité conduit alors à l'équation de diffusion (voir aussi 1ère partie) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^3 D_i \frac{\partial^2 \rho}{\partial \alpha_i^2}$$

Evidemment, il est toujours possible de choisir d'autres axes de rotation liés à la particule pour exprimer ρ . Dans ces conditions, cependant, le tenseur D comporte 9 composantes. Un tel choix ne présente donc pas grand intérêt.

Dans la pratique, l'équation précédente est donnée en coordonnées d'Euler. Sur la figure ci-dessous, le système $0x, y, z$, mobile autour de O , est lié à la particule, tandis que le système oX, Y, Z est fixe.



Entre les rotations infinitésimales $d\alpha_i$ autour des axes mobiles et les rotations $d\theta, d\phi, d\psi$ autour de Ou, OZ , et oz , existe la relation

$$\begin{vmatrix} d\theta \\ d\phi \\ d\psi \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ -\cotg \theta \sin \psi & -\cotg \theta \cos \psi & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} d\alpha_1 \\ d\alpha_2 \\ d\alpha_3 \end{vmatrix}$$

où la matrice de transfert est celle du vecteur vitesse angulaire.

On a alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} = & (D_1 \cos^2 \psi + D_2 \sin^2 \psi) \frac{\partial^2 \rho}{\partial \theta^2} + (D_1 \sin^2 \psi + D_2 \cos^2 \psi) \left(\cotg \theta \frac{\partial \rho}{\partial \theta} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \phi^2} + \cotg^2 \theta \frac{\partial^2 \rho}{\partial \psi^2} - 2 \frac{\cotg \theta}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \phi \partial \psi} \right) + \\ & (D_1 - D_2) \frac{\sin 2\psi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial \theta \partial \phi} - \cos \theta \frac{\partial^2 \rho}{\partial \theta \partial \psi} + \frac{1 + \cos^2 \theta}{2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \psi} - \cotg \theta \frac{\partial \rho}{\partial \phi} \right) \\ & + D_3 \frac{\partial^2 \rho}{\partial \psi^2} \end{aligned}$$

Lorsque $D_1 = D_2$, c'est-à-dire lorsque la particule est de révolution autour de Oz, l'équation précédente se réduit à :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} = & D_1 \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial \theta^2} + \cotg \theta \frac{\partial \rho}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \phi^2} + \cotg^2 \theta \frac{\partial^2 \rho}{\partial \psi^2} - \right. \\ & \left. - 2 \cotg \theta \frac{\partial^2 \rho}{\partial \phi \partial \psi} \right) + D_3 \frac{\partial^2 \rho}{\partial \psi^2} \\ = & \left[D_1 H_1^2 + (D_3 - D_1) H_2^2 \right] \rho \end{aligned}$$

FAVRO (51) a étendu l'étude précédente aux particules de forme quelconque.

Par rapport à un système d'axes lié au solide, il obtient :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = (\nabla_{\alpha} \cdot D \cdot \nabla_{\alpha}) \rho$$

où les composantes D_{ij} du tenseur D sont données par :

$$D_{ij} = \frac{1}{2 \Delta t} \int d^3 \alpha \alpha_i \alpha_j \rho(\alpha, \Delta t)$$

où $p(\alpha, \Delta t)$ est la probabilité d'une rotation α pendant le laps de temps Δt .
Le calcul effectif des D_{ij} conduit à la relation

$$D_{ij} = k_B T \frac{2}{\xi_{ij} + \xi_{ji}}$$

où ξ_{ij} sont les composantes du tenseur frottement de rotation.

Celle-ci montre que le tenseur de diffusion est symétrique. Il est aussi défini positif, de sorte que par un choix convenable d'axes appelés axes principaux, D peut être rendu diagonal.

Pour établir cette relation, FAVRO considérait que le couple de frottement visqueux est indépendant de la translation.

$$\Gamma_{\sim}^{(0)} = - \xi^{(0)} \cdot \omega_{\sim}$$

L'indice supérieur (0) désigne une origine arbitraire fixée dans le mobile.

En fait, BRENNER (52, 53) a montré plus tard qu'un couplage entre la translation et la rotation peut exister pour un solide de forme tout à fait arbitraire :

$$\Gamma_{\sim}^{(0)} = - \xi_c^{(0)} \cdot U_{\sim}^{(0)} - \xi_r^{(0)} \cdot \omega_{\sim}$$

$$F_{\sim} = - \xi_t \cdot U_{\sim}^{(0)} - \overline{\xi_c}^{(0)} \cdot \omega_{\sim}$$

les indices inférieurs t, r, c sont relatifs à la translation, à la rotation, et au couplage translation-rotation. $\overline{\xi_c}^{(0)}$ est le transposé de $\xi_c^{(0)}$;

U_{\sim}^0 est la vitesse de translation en o .

ξ_t et $\xi_r^{(0)}$ sont symétriques et définis positifs, mais $\xi_c^{(0)}$ n'a pas en général cette propriété, sauf en un point c , appelé centre de réaction.

Le courant de diffusion a la forme générale :

$$\tilde{J}_r = D_c^{(0)} \cdot \tilde{\nabla}_R + D_r \cdot \tilde{\nabla}_\alpha$$

$$\tilde{J}_r^{(0)} = D_t^{(0)} \cdot \tilde{\nabla}_R + \bar{D}_c^{(0)} \cdot \tilde{\nabla}_\alpha$$

avec :

$$D_t^{(0)} = k_B T \left[\xi_t - \bar{\xi}_c^{(0)} \cdot (\xi_r^{(0)})^{-1} \cdot \xi_c^{(0)} \right]^{-1}$$

$$D_r = k_B T \left[\xi_t^{(0)} - \bar{\xi}_c^{(0)} \cdot (\xi_t)^{-1} \cdot \xi_c^{(0)} \right]^{-1}$$

$$D_c^0 = k_B T (\xi_r^{(0)})^{-1} \cdot \xi_c^0 \cdot \left[\xi_t - \bar{\xi}_c^{(0)} \cdot (\xi_r^{(0)})^{-1} \cdot \xi_c^{(0)} \right]^{-1}$$

Etant donné que le courant de diffusion comporte des termes de couplage, on peut penser qu'il faille étudier le mouvement brownien dans son ensemble. En fait, l'équation de diffusion montre que par une intégration sur les coordonnées de la translation, on a accès à la rotation seule.

2. Equation générale de la diffusion

2.1. Distribution des vitesses angulaires :

Une seconde étape dans la compréhension du mouvement brownien de rotation a été, d'établir la fonction $K_1(\alpha, \omega, t)$ de distribution des orientations α et des vitesses ω . Intégrée sur l'espace des vitesses, elle fournit $\rho(\alpha, t)$ envisagée au paragraphe précédent. Intégrée sur l'espace des

positions angulaires, elle conduit à $f(\omega, t)$, la distribution des vitesses.

Avant d'établir l'équation à laquelle satisfait $K_1(\alpha, \omega, t)$ et qu'on a coutume de désigner par l'équation de FOKKER-PLANCK (en abrégé : F.P.), rappelons quelques notions sur le processus aléatoire de MARKOV (54-59).

Soit y une variable qui représentera par exemple la position ou la vitesse de la particule. Si elle était parfaitement déterminée à tout instant t , on pourrait définir une fonction continue du temps $y(t)$. Une telle fonction n'existe pas, mais on peut attacher à y une certaine densité de probabilité $P_1(y, t)$ d'avoir la valeur y à l'instant t ; dans le cas où le processus est continu, $P_1(y, t) dy$ représente la probabilité de trouver y dans le domaine $(y, y + dy)$ au temps t .

Sauf pour les processus purement aléatoires, $P_1(y, t)$ ne suffit pas à définir entièrement l'évolution de y . On considère alors l'expression $P_2(y_1, t_1 | y_2, t_2) dy_1 dy_2$ comme représentant la probabilité de trouver y dans l'intervalle $(y_1, y_1 + dy_1)$ à t_1 et dans l'intervalle $(y_2, y_2 + dy_2)$ à t_2 .

Entre P_1 et P_2 , il y a la relation

$$P_2(y_1, t_1 | y_2, t_2) = P_1(y_1, t_1) K_1(y_1, t_1 | y_2, t_2)$$

où K_1 représente la densité de probabilité conditionnelle de trouver y_2 à t_2 si y a la valeur y_1 à t_1 . On supposera par la suite que $t_2 > t_1$.

Un processus où toutes les informations sont contenues dans P_2 est un processus de MARKOV. Dans ces conditions, on a :

$$K_{i-1}(y_1, t_1 | \dots | \dots | y_{i-1}, t_{i-1} | y_i, t_i) = K_1(y_{i-1}, t_{i-1} | y_i, t_i)$$

et on établit l'équation de CHAPMAN-KOLMOGOROV.

$$K_1(y_1, t_1 | y_3, t_3) = \int K_1(y_1, t_1 | y_2, t_2) K_1(y_2, t_2 | y_3, t_3) dy_2$$

Un processus de MARKOV est dit stationnaire s'il ne dépend que de la différence $t_2 - t_1$.

$$P_2(y_1, t_1 | y_2, t_2) = P_2(y_1 | y_2, t_2 - t_1)$$

$$K_1(y_1 | y_3, t_3 - t_1) = \int K_1(y_1 | y_2, t_2 - t_1) K_1(y_2 | y_3, t_3 - t_2) dy_2$$

Enfin, d'après la relation qui lie P_2 et P_1 on déduit que :

$$\int K_1(y_1 | y_2, t_2 - t_1) dy_2 = 1$$

et d'autre part, si $t_2 - t_1 \rightarrow \infty$, le processus devient purement aléatoire, c'est-à-dire que :

$$\lim_{t_2 - t_1 \rightarrow \infty} K_1(y_1 | y_2, t_2 - t_1) = P_1(y_2, t_2)$$

Le mouvement brownien est un exemple typique de processus markovien stationnaire.

Considérons donc une particule en solution soumise à l'agitation permanente des molécules de solvant et désignons par α , ω ses coordonnées à l'instant t . Soit alors une fonction $R(\alpha, \omega)$ suffisamment régulière et s'annulant à ∞ suffisamment rapidement. Nous nous proposons d'étudier l'intégrale

$$\iint d\alpha_{\sim} d\omega_{\sim} R(\alpha_{\sim}, \omega_{\sim}) \frac{\partial K(\alpha_{\sim 0}, \omega_{\sim 0} | \alpha_{\sim}, \omega_{\sim}, t)}{\partial t}$$

On peut écrire qu'elle est égale à :

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} (\Delta t)^{-1} \iint d\alpha_{\sim} d\omega_{\sim} R(\alpha_{\sim}, \omega_{\sim}) \left[K_1(\alpha_{\sim 0}, \omega_{\sim 0} | \alpha_{\sim}, \omega_{\sim}, t + \Delta t) - K_1(\alpha_{\sim 0}, \omega_{\sim 0} | \alpha_{\sim}, \omega_{\sim}, t) \right]$$

ou encore à

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} (\Delta t)^{-1} \iint d\alpha_{\sim} d\omega_{\sim} R(\alpha_{\sim}, \omega_{\sim}) \left[\iint d\alpha'_{\sim} d\omega'_{\sim} K_1(\alpha_{\sim 0}, \omega_{\sim 0} | \alpha'_{\sim}, \omega'_{\sim}, t) K_1(\alpha'_{\sim}, \omega'_{\sim} | \alpha_{\sim}, \omega_{\sim}, \Delta t) - K_1(\alpha_{\sim 0}, \omega_{\sim 0} | \alpha_{\sim}, \omega_{\sim}, t) \right]$$

Développons alors $R(\alpha_{\sim}, \omega_{\sim})$ en série de TAYLOR au voisinage de $\alpha'_{\sim}, \omega'_{\sim}$

$$R(\alpha_{\sim}, \omega_{\sim}) = R(\alpha'_{\sim}, \omega'_{\sim}) + \sum_{i=1}^3 (\alpha_i - \alpha'_i) \frac{\partial R}{\partial \alpha'_i} + \sum_{i=1}^3 (\omega_i - \omega'_i) \frac{\partial R}{\partial \omega'_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (\omega_i - \omega'_i) (\omega_j - \omega'_j) \frac{\partial^2 R}{\partial \omega'_i \partial \omega'_j}$$

Seuls ces termes sont nécessaires comme nous le verrons par la suite.

Remplaçons alors $R(\alpha_{\sim}, \omega_{\sim})$ par ce développement dans l'équation précédente

$$\iint d\alpha_{\sim} d\omega_{\sim} R(\alpha_{\sim}, \omega_{\sim}) \frac{\partial K_1}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} (\Delta t)^{-1} \left\{ \iint d\alpha'_{\sim} d\omega'_{\sim} K_1(\alpha_{\sim 0}, \omega_{\sim 0} | \alpha'_{\sim}, \omega'_{\sim}, t) \iint d\alpha_{\sim} d\omega_{\sim} K_1(\alpha'_{\sim}, \omega'_{\sim} | \alpha_{\sim}, \omega_{\sim}, \Delta t) \left[R(\alpha'_{\sim}, \omega'_{\sim}) + \sum_{i=1}^3 (\alpha_i - \alpha'_i) \frac{\partial R}{\partial \alpha'_i} + \sum_{i=1}^3 (\omega_i - \omega'_i) \frac{\partial R}{\partial \omega'_i} + \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \sum_1^3 \sum_1^3 (\omega_i - \omega'_j) (\omega_j - \omega'_j) \frac{\partial^2 R}{\partial \omega'_i \partial \omega'_j} \left] - \iint d\alpha_{\sim} d\omega_{\sim} R(\alpha_{\sim}, \omega_{\sim}) K_1(\alpha_{\sim 0}, \omega_{\sim 0} | \alpha_{\sim}, \omega_{\sim}, t) \right\} \\
= & \lim_{\Delta t \rightarrow 0} (\Delta t)^{-1} \iint d\alpha'_{\sim} d\omega'_{\sim} K(\alpha_{\sim 0}, \omega_{\sim 0} | \alpha'_{\sim}, \omega'_{\sim}, t) \left[\sum_1^3 \omega'_i \Delta t \frac{\partial R}{\partial \alpha'_i} + \sum_1^3 \langle \Delta \omega_i \rangle \frac{\partial R}{\partial \omega'_i} \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} \sum_1^3 \sum_1^3 \langle \Delta \omega_i \Delta \omega_j \rangle \frac{\partial^2 R}{\partial \omega'_i \partial \omega'_j} \right]
\end{aligned}$$

où nous avons supposé que $\alpha_i - \alpha'_i = \omega'_i \Delta t$, et posé :

$$\langle \Delta \omega_i \rangle = \iint (\omega_i - \omega'_i) K_1(\alpha'_{\sim}, \omega'_{\sim} | \alpha_{\sim}, \omega_{\sim}, \Delta t) d\alpha_{\sim} d\omega_{\sim}$$

$$\langle \Delta \omega_i \Delta \omega_j \rangle = \iint (\omega_i - \omega'_i) (\omega_j - \omega'_j) K_1(\alpha'_{\sim}, \omega'_{\sim} | \alpha_{\sim}, \omega_{\sim}, \Delta t) d\alpha_{\sim} d\omega_{\sim}$$

En procédant ensuite à une intégration par partie, ce qui est possible ici à cause de l'hypothèse faite sur $R(\alpha_{\sim}, \omega_{\sim})$, il vient

$$\begin{aligned}
& \iint d\alpha_{\sim} d\omega_{\sim} R(\alpha_{\sim}, \omega_{\sim}) \left\{ \frac{\partial K_1}{\partial t} + \omega_{\sim} \cdot \nabla_{\alpha} K_1 + \lim_{\Delta t \rightarrow 0} (\Delta t)^{-1} \left[\Delta \omega_{\sim} \cdot (\langle \Delta \omega_{\sim} \rangle K_1) - \right. \right. \\
& \left. \left. - \frac{1}{2} \nabla_{\omega} \nabla_{\omega} : (\langle \Delta \omega_{\sim} \Delta \omega_{\sim} \rangle K_1) \right] \right\}
\end{aligned}$$

et comme $R(\alpha_{\sim}, \omega_{\sim})$ est arbitraire :

$$\frac{\partial K_1}{\partial t} + \omega_{\sim} \cdot \nabla_{\alpha} K_1 = - \lim_{\Delta t \rightarrow 0} (\Delta t)^{-1} \left[\nabla_{\omega} \cdot (\langle \Delta \omega_{\sim} \rangle K_1) - \frac{1}{2} \nabla_{\omega} \nabla_{\omega} : (\langle \Delta \omega_{\sim} \Delta \omega_{\sim} \rangle K_1) \right]$$

Cette équation est l'équation de FOKKER-PLANCK. Pour qu'elle soit parfaitement définie, il faut que les valeurs moyennes de $\Delta\omega_{\sim}$ ou $\Delta\omega_{\sim} \Delta\omega_{\sim}$ et par conséquent K_1 soient connus.

Il semble donc que nous soyons parvenus à une impasse.

En fait, il existe un autre chemin pour accéder aux valeurs moyennes.

Celles-ci peuvent être déterminées à partir de l'équation stochastique de LANGEVIN déjà mentionnée dans la première partie. Equation du mouvement, elle représente donc une application du théorème du moment cinétique à la diffusion de rotation, de la même manière que l'application du principe fondamental de la dynamique à la diffusion de translation fournit l'équation de LANGEVIN de la translation (54).

Pour une particule homogène à trois axes desymétrie trirectangles, elle s'écrit (60,61) :

$$I_i \frac{d\omega_i}{dt} = h_i \omega_j \omega_k - \xi_i \omega_i + A_i(t)$$

où $h_i = I_j - I_k$.

Le couple aléatoire $A_{\sim}(t)$ dû aux chocs de molécules du solvant est responsable du mouvement permanent de la particule ; il obéit aux règles suivantes :

$$\langle A_i(t) \rangle = 0$$

$$\langle A_i(t_1) A_i(t_2) \rangle = 2\gamma_i \delta_{ij} \delta(t_2 - t_1)$$

où γ_i est une constante.

La première règle exprime l'aspect fluctuant de ce couple et la seconde sa nature très rapidement variable.

On voit apparaître ici la notion de fonction de corrélation

de grandeurs physiques variant aléatoirement avec le temps. D'autre part, l'équation du mouvement indique aussi que l'impact des molécules du solvant sur la particule brownienne a deux effets dont l'un est la création d'un couple moteur qui assure le mouvement et l'autre la création d'un couple de frottement visqueux qui tend à annuler tout déplacement. Il est donc naturel de penser que ces deux couples sont corrélés, puisqu'ils ont même origine. Il existe, en effet, une relation entre eux que traduit le théorème de fluctuation-dissipation (62-64) et sur lequel nous reviendrons par la suite.

Pour un court laps de temps Δt , l'équation du mouvement s'écrit :

$$I_i \Delta\omega_i = (h_i \omega_j \omega_k - \xi_i \omega_i) \Delta t + \int_t^{t+\Delta t} A_i(t') dt'$$

soit :

$$\langle \Delta\omega_i \rangle = (r_i \omega_j \omega_k - \frac{\xi_i}{I_i} \omega_i) \Delta t$$

en posant :

$$r_i = \frac{I_j - I_k}{I_i}$$

De même, multipliant l'équation précédente par $I_j \Delta\omega_j$ et faisant appel à la relation de corrélation entre les couples aléatoires, il vient :

$$\langle \Delta\omega_i \Delta\omega_j \rangle = 2C_i \delta_{ij} \Delta t \quad \text{avec} \quad C_i = \frac{\gamma_i}{I_i^2}$$

L'équation de F.P. est à présent parfaitement définie et donne :

$$\frac{\partial K_1}{\partial t} + \vec{\omega} \cdot \nabla_{\vec{\omega}} K_1 = - \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial \omega_i} \left(r_i \omega_j \omega_k - \frac{\xi_i}{I_i} \omega_i \right) K_1 + \sum_{i=1}^3 C_i \frac{\partial^2 K_1}{\partial \omega_i^2}$$

Cette équation a été établie par STEELE (61), CONDIFF et DAHLER (65) et HUBBARD (60).

Intégrons F.P. sur l'espace des coordonnées de position angulaire, on a :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial \omega_i} \left(r_i \omega_j \omega_k - \frac{\xi_i}{I_i} \omega_i \right) f + \sum_{i=1}^3 C_i \frac{\partial^2 f}{\partial \omega_i^2}$$

C'est l'équation de diffusion pour la fonction de distribution des vitesses angulaires $f(\vec{\omega}_0 | \vec{\omega}, t)$.

Nous précisons ici que f dépend aussi de $\vec{\omega}$ à $t = 0$.

Pour résoudre cette équation, il faut connaître f au temps $t = 0$.

Or, par définition, la particule a la vitesse $\vec{\omega}_0$, de sorte que :

$$f_{t=0} = \delta(\vec{\omega} - \vec{\omega}_0).$$

Avec cette condition initiale, f a été obtenue par STEELE (61) pour la sphère et par HUBBARD (66), plus récemment, dans le cas de l'ellipsoïde de révolution. Nous avons donné en Annexe C une forme compacte à la solution de HUBBARD.

Cependant, le processus de la diffusion étant un processus lent on convient en général de négliger en première approximation les produits tels que $\omega_j \omega_k$. Dans ces conditions, F.P. se réduit à :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \sum_1^3 \frac{\partial}{\partial \omega_i} \left(\frac{\xi_i}{I_i} \omega_i + C_i \frac{\partial}{\partial \omega_i} \right) f$$

dont la solution basée sur celle de la translation est

$$f(\omega_0 | \omega, t) = \frac{3}{\pi} \frac{1}{(4\pi \epsilon_0)^{1/2}} e^{-\frac{(\omega_j - \omega_{0,j} e^{-\frac{\xi_j}{I_j} t})^2}{4\epsilon_j}}$$

avec $\epsilon_j = \frac{k_B T}{2I_j} (1 - e^{-\frac{\xi_j}{I_j} t})$ et dans laquelle on a remplacé C_j par sa valeur $\frac{\xi_j k_B T}{I_j^2}$, obtenue en notant que pour $t \rightarrow \infty$, $f \rightarrow P_1(\omega)$, la distribution de MAXWELL-BOLTZMAN.

L'un des intérêts de f est qu'elle permet de calculer les fonctions de corrélation des vitesses angulaires $\langle \omega_{0,i} \omega_i \rangle$ dont l'importance est grande dans ce genre de processus (Voir annexe C).

2.2. Equation aux orientations

Réécrivons l'équation F.P. sous la forme compacte :

$$\frac{\partial K_1}{\partial t} + Q K_1 = 0$$

où Q est l'opérateur :

$$Q = \vec{\omega} \cdot \vec{\nabla}_{\alpha} + \sum_1^3 \frac{\partial}{\partial \omega_i} \left[(r_i \omega_j \omega_k - \frac{\xi_i}{\Gamma_i} \omega_i) - C_i \frac{\partial}{\partial \omega_i} \right]$$

Cette équation s'apparente à l'équation de LIOUVILLE de la mécanique statistique $\frac{\partial F}{\partial t} + L F = 0$, où L est l'opérateur de LIOUVILLE ou liouvillien (voir aussi chapitre IV).

Aussi allons nous lui appliquer la technique des opérateurs de projection proposée par ZWANZIG (67). Soit donc P un opérateur linéaire indépendant de t , et tel que :

$$PK_1(t) = K'_1(t) \quad \text{et} \quad (1-P) K_1(t) = K''_1(t).$$

On peut écrire :

$$\frac{\partial K'(t)}{\partial t} = -PQ (K'_1(t) + K''_1(t))$$

$$\frac{\partial K''(t)}{\partial t} = -(1-P)Q (K'_1(t) + K''_1(t)).$$

Cette dernière équation a comme solution formelle :

$$K''_1(t) = e^{-t(1-P)Q} K''_1(0) - \int_0^t e^{-s(1-P)Q} (1-P)Q K'_1(t-s) ds$$

et par suite

$$\begin{aligned} \frac{\partial K'_1(t)}{\partial t} = & -PQ K'_1(t) - PQ \left[e^{-t(1-P)Q} K''_1(0) - \right. \\ & \left. - \int_0^t e^{-s(1-P)Q} (1-P)Q K'_1(t-s) ds \right] \end{aligned}$$

Définissons à présent P par la relation :

$$P = P_1(\omega) \int (\dots) d\omega$$

où $P_1(\omega)$ est la distribution de MAXWELL-BOLTZMAN.

Appliquons P à K_1 , on a :

$$P K_1 = P_1(\omega) K_1(\alpha_{\omega} | \alpha, t) = P_1(\omega) \rho(\alpha, t)$$

On vérifie aussi que $P = P^2 = \dots = P^n$.

Ainsi l'équation d'évolution ou cinétique à laquelle obéit $\rho(\alpha, t)$ est

$$P_1(\omega) \frac{\partial \rho(\alpha, t)}{\partial t} = -P Q \left[P_1(\omega) \rho(\alpha, t) \right] - P Q \left\{ e^{-t(1-P)Q} K_1''(o) - \int_0^t e^{-s(1-P)Q} (1-P)Q \left[P_1(\omega) \rho(\alpha, t-s) \right] ds \right\}$$

En admettant d'autre part que $K_1''(o) = 0$, ce qui signifie qu'à $t = 0$ la distribution des vitesses est déjà celle de BOLTZMAN, alors :

$$P_1(\omega) \frac{\partial \rho(\alpha, t)}{\partial t} = P Q \int_0^t e^{-s(1-P)Q} \left[P_1(\omega) \rho(\alpha, t-s) \right] ds$$

$$\frac{\partial \rho(\alpha, t)}{\partial t} = \int_{\omega} \int_0^t e^{-s(1-P)Q} \left[P_1(\omega) \rho(\alpha, t-s) \right] ds d\omega$$

puis successivement,

$$\frac{\partial \rho(\alpha, t)}{\partial t} = \int_{\omega} \int_0^t Q e^{-s(1-P)Q} \cdot \nabla_{\alpha} \left[P_1(\omega) \rho(\alpha, t-s) \right] ds d\omega$$

$$\frac{\partial \rho(\alpha, t)}{\partial t} = \int_{\omega} \int_0^t \nabla_{\alpha} \cdot \omega e^{-s(1-P)Q} \cdot \nabla_{\alpha} \left[P_1(\omega) \rho(\alpha, t-s) \right] ds d\omega$$

Une forme approchée de cette équation est (79) :

$$\frac{\partial \rho(\alpha, t)}{\partial t} = \nabla_{\alpha} \cdot \int_0^t \left(\int_{\omega} \omega e^{-s(1-P)Q} P_1(\omega) d\omega \right) \cdot \nabla_{\alpha} \rho(\alpha, t-s) ds$$

On vérifie que (voir Annexe D)

$$\int_{\omega} \omega e^{-s(1-P)Q} P_1(\omega) d\omega = \langle \omega \omega(s) \rangle$$

de sorte que :

$$\frac{\partial \rho(\alpha, t)}{\partial t} = \int_0^t \nabla_{\alpha} \cdot \langle \omega \omega(s) \rangle \cdot \nabla_{\alpha} \rho(\alpha, t-s) ds$$

et si on admet que le temps de relaxation des vitesses est bien inférieur à celui des coordonnées angulaires :

$$\frac{\partial \rho(\alpha, t)}{\partial t} \approx \nabla_{\alpha} \cdot \int_0^t \langle \omega \omega(s) \rangle ds \cdot \nabla_{\alpha} \rho(\alpha, t)$$

soit encore

$$\frac{\partial \rho(\alpha, t)}{\partial t} = (\nabla_{\alpha} \cdot D \cdot \nabla_{\alpha}) \rho(\alpha, t)$$

en posant $D = \int_0^t \langle \omega \omega (s) \rangle ds$, qui représente évidemment par identification le tenseur coefficient de diffusion de rotation si t est suffisamment grand.

CHAPITRE II : ESQUISSE MOLECULAIRE

L'équation aux positions angulaires que nous venons de rappeler fait apparaître pour la première fois certaines fonctions de corrélation temporelle. L'objet de ce chapitre est de les calculer, sans hypothèse nouvelle, et de montrer leur utilité pour déterminer les grandeurs physiques caractéristiques.

1. Fonctions de corrélation temporelle

1.1. Equation simplifiée du mouvement

Pour une particule en forme d'ellipsoïde scalène, l'équation de LANGEVIN est :

$$I_i \frac{d\omega_i(t)}{dt} = -\xi_i \omega_i(t) + A_i(t) \quad \omega_i(t) \omega_j(t) \approx 0$$

où nous spécifions que la vitesse est prise à l'instant t - ω devient $\omega(t)$ - et cela dans le but d'éviter toute confusion qui serait susceptible de se produire dans la suite de l'exposé. De même, nous écrivons $\omega(0)$ à la place de ω_0 .

Intégrons l'équation précédente sur $(0, t)$; il vient :

$$\omega_i(t) = \omega_i(0) e^{-\frac{\xi_i}{I_i} t} + \frac{1}{I_i} \int_0^t e^{-\frac{\xi_i}{I_i}(s-t)} A_i(s) ds$$

Multiplions par $\omega_i(0)$ et prenons la moyenne sur un ensemble à l'équilibre (61) :

$$\langle \omega_i(0) \omega_i(t) \rangle = \langle \omega_i(0)^2 \rangle e^{-\frac{\xi_i}{I_i} t} = \frac{k_B T}{I_i} e^{-\frac{\xi_i}{I_i} t}$$

puisque $\omega_i(0)$ ne peut être corrélée avec $A_i(t)$ pour $t > 0$.

Plus généralement, on a :

$$\langle \omega_i(0) \omega_j(t) \rangle = \frac{k_B T}{I_i} e^{-\frac{\xi_i}{I_i} t} \delta_{ij}$$

On parvient encore au même résultat de la façon suivante :

$\langle \omega_i(t) \rangle$, valeur moyenne de $\omega_i(t)$ pour un $\omega_i(0)$ fixé est solution de :

$$I_i \frac{d \langle \omega_i(t) \rangle}{dt} = -\xi_i \langle \omega_i(t) \rangle$$

puisque $\langle A(t) \rangle = 0$

On a alors :

$$\langle \omega_i(t) \rangle = \omega_i(0) e^{-\frac{\xi_i}{I_i} t}$$

puis,

$$\langle \omega_i(0) \langle \omega_i(t) \rangle \rangle = \langle \omega_i(0)^2 \rangle e^{-\frac{\xi_i}{I_i} t}$$

$$\langle \omega_i(0) \omega_i(t) \rangle = \frac{k_B T}{I_i} e^{-\frac{\xi_i}{I_i} t}$$

Cette seconde méthode (68) trouve d'ailleurs son origine dans le caractère markovien de ω . En effet, on sait que le processus est alors entièrement défini à partir de P par :

$$\begin{aligned} \langle \omega(0) \omega(t) \rangle &= \iint \omega(0) \omega(t) P_2 d\omega(0) d\omega(t) \\ &= \int \omega(0) P_1(\omega(0)) d\omega(0) \int \omega(t) f(\omega(0) | \omega(t), t) d\omega(t) \end{aligned}$$

La densité f ayant été calculée au chapitre I, on peut faire l'application et montrer que l'on trouve la même expression pour la fonction d'autocorrelation ϕ des vitesses angulaires (F.A.V.A.). On étudie en annexes C et D, une application détaillée dans le cas où les produits $\omega_i \omega_j$ ne sont plus négligés.

La forme exponentielle de F.A.V.A. est caractéristique d'un processus gaussien markovien (voir annexe E).

On a aussi $\phi_{i,i}(t'-t) = \phi_i(t'-t) = \langle \omega_i(t) \omega_i(t') \rangle$ et par suite si $t' = t$, $\phi_i(0) = \langle \omega_i(t)^2 \rangle$, ce qui implique que la valeur quadratique moyenne de ω ne dépend pas de t . Ceci est en parfait accord avec le fait que si la particule se trouve en équilibre statistique de MAXWELL à $t = 0$, elle l'est aussi à un instant ultérieur quelconque. On peut d'ailleurs le vérifier à partir de l'équation de LANGEVIN, et montrer que $\langle \omega_i(t)^2 \rangle = \frac{k_B T}{I_i}$

Dans un même ordre d'idée, il peut être intéressant de calculer $\langle \omega_i(t) A_i(t') \rangle$. On sait déjà que si $t' > t$, $\langle \omega_i(t) A_i(t') \rangle = 0$. Intéressons-nous au cas $t' < t$. Pour ce faire, il suffit d'écrire

$$\langle \omega_i(t) A_i(t') \rangle = \langle \omega_i(0) A_i(t') \rangle e^{-\frac{\xi_i}{I_i} t} + e^{-\frac{\xi_i}{I_i} t} \int_0^t e^{+\frac{\xi_i}{I_i} s} \langle A_i(s) A_i(t') \rangle ds$$

ou encore

$$\langle \omega_i(t) A_i(t') \rangle = e^{-\frac{\xi_i}{I_i} t} \int_0^t e^{+\frac{\xi_i}{I_i} s} 2 \xi_i k_B T \delta(s-t') ds$$

et on vérifie le résultat suivant :

$$t' = t \quad \langle \omega_i(t) A_i(t) \rangle = \xi_i k_B T$$

$$t' < t \quad \langle \omega_i(t) A_i(t') \rangle = 2 \xi_i k_B T e^{-\frac{\xi_i(t-t')}{I_i}}$$

La forme de ces relations est tout à fait semblable à celles de la translation (69,70).

1.2. Théorie linéaire de KUBO

On a pu noter l'importance de l'équation du mouvement en diffusion de rotation : grâce à elle, on peut résoudre l'équation de F.P. et déterminer toutes les corrélations entre vitesses angulaires elles-mêmes ou entre vitesses et couples aléatoires.

A titre de vérification de certains résultats obtenus au paragraphe précédent, on peut encore procéder de la façon suivante : on adjoint à l'équation de LANGEVIN une relation que l'on déduit de la théorie de la réponse linéaire de KUBO (71). Cette théorie étudie, en physique statistique, la réponse d'un système lorsqu'une perturbation extérieure trouble son équilibre. On conçoit que si l'action est suffisamment faible, la réaction du système doit lui être proportionnelle, ou plus généralement, être une fonctionnelle linéaire, et les coefficients de proportionnalité, ou les noyaux des fonctionnelles, avoir des propriétés spécifiques du système non-perturbé.

Ainsi, on montre que la vitesse angulaire moyenne $\langle \omega_{\sim}(t) \rangle$ d'une particule sous l'action d'un couple extérieur $\Gamma_{\sim}(t)$ est donnée par la relation :

$$\langle \omega_{\sim}(t) \rangle = \frac{1}{k_B T} \int_0^t \Phi(t-s) \cdot \Gamma_{\sim}(s) ds$$

Celle-ci jointe à l'équation du mouvement mise sous la forme :

$$I_i \frac{d \langle \omega_{\sim}(t) \rangle}{dt} = - \xi \langle \omega_{\sim}(t) \rangle + \Gamma_{\sim}(t)$$

permet, par l'intermédiaire de la transformation de LAPLACE, d'accéder aussi à $\Phi(t)$.

Notons encore que la forme de $\Gamma(t)$ est quelconque. On peut par exemple, choisir $\Gamma(t) = k e^{j\omega_e t}$, de sorte que :

$$\langle \omega(t) \rangle = \frac{1}{k_B T} \int_0^t \phi(s) \cdot \Gamma(t-s) ds = \left(\frac{1}{k_B T} \int_0^t \phi(s) e^{-j\omega_e s} ds \right) \cdot k e^{j\omega_e t}$$

et lorsqu'on fait tendre t vers $+\infty$:

$$\langle \omega(t) \rangle = \psi_{AA}(\omega_e) \cdot \Gamma(t) \quad \text{avec} \quad \psi_{AA} = \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} \phi(s) e^{-j\omega_e s} ds$$

La grandeur physique ψ_{AA} est appelée "susceptibilité généralisée".

Sous une forme plus générale ψ_{AB} , on sait qu'elle joue un rôle important dans grand nombre de domaines de la physique, tels que en R.M.N., dans les phénomènes de conductivité thermique ou électrique, de diffusion inélastique, en viscosité des fluides. Arrêtons-nous un instant sur ce dernier cas. Par une approche cinétique de la viscosité basée sur la notion d'équilibre local, MORI (73) montre qu'on a :

$$\psi_{AA}(\omega_e) = \mu(\omega_e) = \frac{1}{V k_B T} \int_0^{\infty} e^{-j\omega_e t} \langle J_{ij}(0) J_{ij}(t) \rangle dt$$

expression que fournit aussi la réponse linéaire.

Dans cette expression, V est le volume occupé par le fluide et J_{ij} est donné par la relation :

$$J_{ij} = \sum_{n=1}^N \frac{P_{n,i} P_{n,j}}{M_n} + \sum_{n=1}^N R_{n,i} F_{n,j}$$

où M_n représente la masse de la $n^{\text{ième}}$ molécule ; $R_{n,i}$, $P_{n,i}$ et $F_{n,i}$ sont respectivement les composantes suivant e_i de sa position, de son moment, et de la force à laquelle elle est soumise.

STOCKMAYER et CO¹¹(74-76) ont calculé $\mu(\omega_e)$ pour une solution diluée de macromolécules à modèle de chaîne flexible en appliquant l'expression de MORI, ce qui leur a permis de retrouver les principaux résultats de ROUSE (77) et ZIMM (78).

En revenant à $\langle \omega(t) \rangle$, on voit qu'on a aussi

$$\langle \omega(t) \rangle = \frac{1}{k_B T} D(\omega_e) \cdot k \cdot e^{j\omega_e t}$$

où $D(\omega_e)$ est le tenseur coefficient de diffusion pour la fréquence ω_e .

De même :

$$\langle \omega(t) \rangle = \frac{1}{k_B T} D \cdot k$$

si $I(t)$ est constant.

La réponse du système a donc la même fréquence que le stimulateur et le lien entre réponse et stimulateur est un coefficient de transport, caractéristique du milieu non-perturbé, ayant la forme d'une intégrale sur les fonctions d'autocorrélation du courant microscopique. Cette constatation est générale et s'adresse à tous les coefficients de transport.

2. Grandeurs physiques déduites des fonctions de corrélation temporelle

La F.A.V.A. est donnée par :

$$\phi_i(t) = \frac{k_B T}{I_i} e^{-\frac{\xi_i}{I_i} t}$$

et sa dérivée par :

$$\frac{d\phi_i(t)}{dt} = -\frac{\xi_i}{I_i} \phi_i(t)$$

Par suite de la forme de $\langle A(o) A(t) \rangle$, on a :

$$\frac{d\phi_i(t)}{dt} = -\frac{1}{I_i k_B T} \int_0^t \phi_i(t-s) G_i(s) ds$$

en posant $G(t) = \langle \underset{\sim}{A}(0) \underset{\sim}{A}(t) \rangle$

Cette relation qui a ce niveau de notre étude n'est qu'une équivalence est en fait vraie quel que soit $G(t)$. Elle permet ainsi de trouver $G(t)$ si $\phi(t)$ est donné.

Plus généralement (mobile de forme quelconque sans couplage) elle s'écrit:

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = - \frac{1}{I k_B T} \int_0^t \phi(t-s) \cdot G(s) ds$$

A partir de $\phi(t)$, on sait déjà qu'on déduit D par la relation :

$$D_i = \int_0^\infty \phi_i(t) dt = \frac{k_B T}{\xi_i}$$

Pour un ellipsoïde de révolution et dans le cas où $\omega_i(t) \omega_j(t) \neq 0$, D reste diagonal (voir annexe B)

D'autre part, on montre facilement que :

$$\xi_i = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty G_i(t) dt$$

relation qui reste vraie quel que soit $G(t)$ et qui permet de relier le coefficient ξ_i déterminé macroscopiquement par les équations de l'hydrodynamique à la structure des interactions entre solvant-soluté.

La relation précédente peut encore être une définition de D par :

$$D_i = \frac{(k_B T)^2}{\int_0^\infty G_i(t) dt}$$

Exprimer le frottement soit à partir des fluctuations des vitesses, soit à partir des fluctuations des couples aléatoires, représente deux formes différentes du théorème de fluctuation - dissipation de KUBO.

Une autre conséquence de l'équation de LANGEVIN est qu'elle indique un bilan d'énergie. En effet, on a :

$$\langle \omega_i(t) \frac{d\omega_i(t)}{dt} \rangle = 0$$

ou encore puisque $I_i \frac{d\omega_i(t)}{dt} = A_{T,i}(t)$

$$\langle \omega_i(t) A_{T,i}(t) \rangle = 0$$

Ce qui signifie que la puissance totale moyenne par degré de liberté de la particule brownienne est nulle ; autrement dit, la puissance dissipée par frottement, soit $-\xi_i \langle \omega_i(t)^2 \rangle = -\xi_i k_B T / I_i$, est à tout instant compensée par la puissance reçue au titre des fluctuations, soit $\langle \omega_i(t) A_i(t) \rangle = \xi_i k_B T / I_i$

Aussi, la particule garde en moyenne son énergie cinétique propre, de rotation comme de translation, au même titre d'ailleurs que les molécules du solvant, de sorte que la température du milieu ne varie pas.

CHAPITRE III : INFLUENCE DES TERMES D'INERTIE SUR LA DIFFUSION.
APPLICATION A L'ELLIPSOÏDE DE REVOLUTION

Nous nous proposons de résoudre l'équation de diffusion d'orientation à l'aide des fonctions de corrélation où figurent les termes d'inertie.

1. Fonction de distribution instantanée des orientations

Dans l'étude qui suit, nous considérons l'équation de diffusion régissant le comportement de $\rho(\alpha, t)$ pour un objet brownien possédant un axe de révolution, tel que l'ellipsoïde de révolution.

Pour ce modèle, on sait (Chapitre I) que :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \left[D_1 H_1^2 + (D_3 - D_1) H_2^2 \right] \rho$$

L'évolution de ρ au cours du temps dépend de sa valeur à $t = 0$.

Nous supposons qu'à l'instant initial, elle est diracienne, c'est-à-dire que $\rho(\alpha_0, 0) = \delta(\phi) \delta(\psi) \delta(\theta) / \sin \theta$. Etant donné les conditions de symétrie spécifiques à cette particule, ρ est donnée sous la forme du développement suivant :

$$\rho = \sum_{l,m,n} A_{m,n}^l C_{m,n}^l(t) T_1^{m,n}(\theta, \phi, \psi)$$

où les fonctions $T_1^{m,n}$ ont été définies à la première partie.

Comme

$$H_1^2 T_1^{m,n} = -l(l+1) T_1^{m,n} \quad H_2^2 T_1^{m,n} = -n^2 T_1^{m,n}$$

on a :

$$C_{m,n}^l(t) = e^{- \left[l(l+1)D_1 + n^2(D_3 - D_1) \right] t}$$

et les coefficients $A_{m,n}^1$ sont obtenus par normation.

Lorsque $t \rightarrow \infty$, $\rho(\alpha, t) \rightarrow P_1(\alpha) = A_{0,0}^0 T_0^{0,0} = 1/8\pi^2$ c'est-à-dire :

vers l'isotropie des distributions.

Nous avons dit que ρ dépend des conditions initiales. On peut aussi supposer qu'à l'instant $t = 0$, il y a déjà isotropie des distributions en ψ , puisque la particule est de révolution autour de Oz.

Alors,

$$\rho = \sum_{l,m} A_{m,0}^l T_l^{m,0}(\theta, \phi) e^{-l(l+1)D_1 t}$$

qui est la forme courante rencontrée en diffusion de rotation.

L'exponentielle du temps décrit la manière avec laquelle ρ tend vers l'isotropie et la constante de relaxation $1/l(l+1)D_1$, la rapidité avec laquelle on atteint l'isotropie.

D'autre part, $\underline{e}_1(t)$ étant le vecteur unitaire dirigé le long de l'axe de révolution à l'instant t , les fonctions de corrélation d'orientation sont :

$$\langle T_l^{m,0}(\underline{e}_1(0) \cdot \underline{e}_1(t)) \rangle = e^{-l(l+1)D_1 t} = C_{m,0}^l(t)$$

où la définition de la moyenne est analogue à celle sur les vitesses.

2. Approximation de STEELE

L'allure de ρ obtenue à partir de l'équation traditionnelle est une fonction exponentielle décroissante du temps quel que soit t . Or, au voisinage de l'origine, l'inertie de la particule ne peut pas être négligée.

STEELE (61) corrige en conséquence l'équation de diffusion de la sphère et l'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_1(t) H_1^2 \rho$$

avec

$$D_1(t) = D_3(t) = \frac{1}{3} \int_0^t \langle \omega(0) \omega(t) \rangle dt = \frac{kT}{I} \left[1 - e^{-\frac{\xi}{I} t} \right]$$

L'équation équivalente dans le cas de l'ellipsoïde est :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_1(t) H_1^2 \rho + (D_3(t) - D_1(t) H_2^2) \rho$$

avec

$$D_1(t) = \int_0^t \phi_1(t) dt \quad D_3(t) = \int_0^t \phi_3(t) dt$$

Tous calculs faits on a :

$$C_{m,n}^l(t) = \exp \left\{ \frac{I_1 k_B T}{\xi_1^2} (n^2 - 1(1+1)) \left(\frac{\xi_1 t}{I_1} - 1 + e^{-\frac{\xi_1 t}{I_1}} \right) - \frac{I_3 k_B T}{\xi_3^2} n^2 \left(\frac{\xi_3 t}{I_3} - 1 + e^{-\frac{\xi_3 t}{I_3}} \right) \right\}$$

Lorsque $t \rightarrow \infty$

$$C_{m,n}^l(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} e^{- \left[1(1+1) D_1 + n^2 (D_3 - D_1) \right] t}$$

qui est identique à la relation classique.

Par contre, si on fait tendre t vers 0, on voit que :

$$C_{m,n}^1(t) \underset{t \rightarrow 0}{\approx} e^{\left[-\frac{1}{2} l(l+1) \frac{k_B T}{I_1} + \frac{1}{2} n^2 \left(\frac{k_B T}{I_1} - \frac{k_B T}{I_3} \right) \right] t^2}$$

dont l'allure est cette fois gaussienne.

3. Approximation par une équation de convolution

On a vu à la fin du chapitre I qu'une équation plus exacte que celle de STEELE est une équation de convolution

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \int_0^t \nabla_{\alpha} \cdot \langle \omega \omega(s) \rangle \cdot \nabla_{\alpha} (t-s) ds$$

On en déduit l'équation à laquelle satisfont les $C_{m,n}^1(t)$

$$\frac{\partial C_{mn,n}^1(t)}{\partial t} = - \int_0^t \left[l(l+1) \phi_1(s) + n^2 (\phi_3(s) - \phi_1(s)) \right] C_{m,n}^1(t-s) ds$$

soit encore

$$C_{m,n}^1(t) = \left[p^2 + \left(\frac{\xi_1}{I_1} + \frac{\xi_3}{I_3} \right) p + \frac{\xi_1 \xi_3}{I_1 I_3} \right] \left\{ p^3 + \left(\frac{\xi_1}{I_1} + \frac{\xi_3}{I_3} \right) p^2 + \right. \\ \left. + \left[\frac{\xi_1 \xi_3}{I_1 I_3} + \frac{k_B T}{I_1} (l(l+1) - n^2) + \frac{k_B T}{I_3} n^2 \right] p + \right. \\ \left. + \frac{\xi_3}{I_3} \frac{k_B T}{I_1} (l(l+1) - n^2) + \frac{\xi_1}{I_1} \frac{k_B T}{I_3} n^2 \right\}^{-1}$$

après transformation de LAPLACE, p représentant la variable conjuguée de t .

Si on désigne par p_i les racines du dénominateur alors :

$$C_{m,n}^l(t) = \sum_1^3 e^{p_i t} \left[p_i^2 + p_i \left(\frac{\xi_1}{I_1} + \frac{\xi_3}{I_3} \right) + \frac{\xi_1 \xi_3}{I_1 I_3} \right] \left\{ 3p_i^2 + \right. \\ \left. + 2p_i \left(\frac{\xi_1}{I_1} + \frac{\xi_3}{I_3} \right) + \left[\frac{\xi_1 \xi_3}{I_1 I_3} + \frac{k_B T}{I_1} (1(1+1) - n^2) + \frac{k_B T}{I_3} n^2 \right] \right\}^{-1}$$

et on vérifie que pour des particules types macromolécules (dimension de l'ordre de un dixième de micron), toutes les racines sont réelles et négatives pour l pas trop grand. La détermination exacte des p_i est laborieuse ; il est plus intéressant de connaître les formes limites des $C_{m,n}^l(t)$.

pour $t \rightarrow 0$, ou $p \rightarrow \infty$

$$C_{m,n}^l(p) \approx \frac{1}{p} - \frac{1}{p^3} \left[\frac{k_B T}{I_1} (1(1+1) - n^2) + \frac{k_B T}{I_3} n^2 \right] + \dots$$

ou

$$C_{m,n}^l(t) \approx 1 - \frac{1}{2} t^2 \left[\frac{k_B T}{I_1} (1(1+1) - n^2) + \frac{k_B T}{I_3} n^2 \right] + \dots$$

et l'allure est quadratique.

Pour $t \rightarrow \infty$, en procédant comme précédemment, on montre que

$$C_{m,n}^l(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} e^{-t \left[D_1 (1(1+1) - n^2) + D_3 n^2 \right]}$$

D'autre part, l'isotropie autour de l'axe de révolution simplifie la relation aux $C_{m,0}^1$ qui devient :

$$C_{m,0}^1(P) = \frac{P + \frac{\xi_1}{I_1}}{P^2 + P \frac{\xi_1}{I_1} + \frac{k_B T}{I_1} l(l+1)}$$

La transformation inverse s'effectue facilement et donne :

$$C_{m,n}^1(t) = -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\xi_1}{I_1} - (\square)^{1/2} \right) e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\xi_1}{I_1} + (\square)^{1/2} \right) t} - \left(\frac{\xi_1}{I_1} + (\square)^{1/2} \right) e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\xi_1}{I_1} - (\square)^{1/2} \right) t} \right] (\square)^{-1/2}$$

avec

$$\square = \left[\left(\frac{\xi_1}{I_1} \right)^2 - \frac{4k_B T}{I_1} l(l+1) \right]$$

Cette relation n'est pas différente de celle de la sphère (80). Son originalité réside dans le fait qu'un régime oscillatoire amorti peut prendre naissance. Pour des macromolécules, il serait sans doute masqué par le phénomène principal puisqu'il ne pourrait apparaître qu'à des valeurs très grandes de l . De même, il paraît difficile de mettre expérimentalement en évidence le comportement quadratique en t au voisinage de l'origine de la fonction de distribution ρ (Fig.13).

4. Formulation rigoureuse

Nous avons vu au paragraphe I,2,2 que l'équation aux orientations était

$$\frac{\partial \rho(\alpha, t)}{\partial t} = \int_0^t \int_{\omega} \nabla_{\alpha} \cdot \omega e^{-s(1-P)Q} \omega \cdot \nabla_{\alpha} \left[P_1(\omega) \rho(\alpha, t-s) \right] ds d\omega$$

$m_o(t^x)$

0,97

$$a_3 = 2a_1 = 2a_2 = 10 A^\circ$$

$$\mu_o = 10^{-3} \text{ Pl}$$

$$(1) C_{m_o}^2(t^x) = e^{-6D_1 t} = e^{-6 \frac{I_1 k_o T}{\xi_1^2} t^x}$$

$$(2) C_{m_o}^2(t^x) = \exp\left[-6 \frac{I_1 k_o T}{\xi_1^2} (t^x + e^{-t^x} - 1)\right]$$

$$(3) C_{m_o}^2(t^x) = \frac{(1-\sqrt{\Delta'}) e^{-\frac{1}{2}(1+\sqrt{\Delta'})t^x} - (1+\sqrt{\Delta'}) e^{-\frac{1}{2}(1-\sqrt{\Delta'})t^x}}{2\sqrt{\Delta'}}$$

(1)

(3)

(2)

$$\Delta' = 1 - 24 \frac{I_1 k_o T}{\xi_1^2}$$

$$t^x = \frac{\xi_1^2}{I_1} t$$

$$I_1 = \frac{2}{15} \pi \rho_s (a_3^2 + a_1^2) a_1^2 a_3$$

$$\xi_1 = \frac{32}{3} \pi \mu_o \frac{a_3^4 - a_1^4}{(2a_3^2 - a_1^2)S - 2a_3}$$

$$S = \frac{2}{(a_3^2 - a_1^2)^{\frac{1}{2}}} \text{Log} \frac{a_3 + (a_3^2 - a_1^2)^{\frac{1}{2}}}{a_1}$$

0,98

0,99

1

0

2,5

5

7,5

 t^x

Fig. 13a

 $m_o(t^x)$

0,97

$$a_3 = 5a_1 = 5a_2 = 10 A^\circ$$

$$\mu_o = 10^{-3} \text{ Pl}$$

0,98

0,99

1

0

2,5

5

7,5

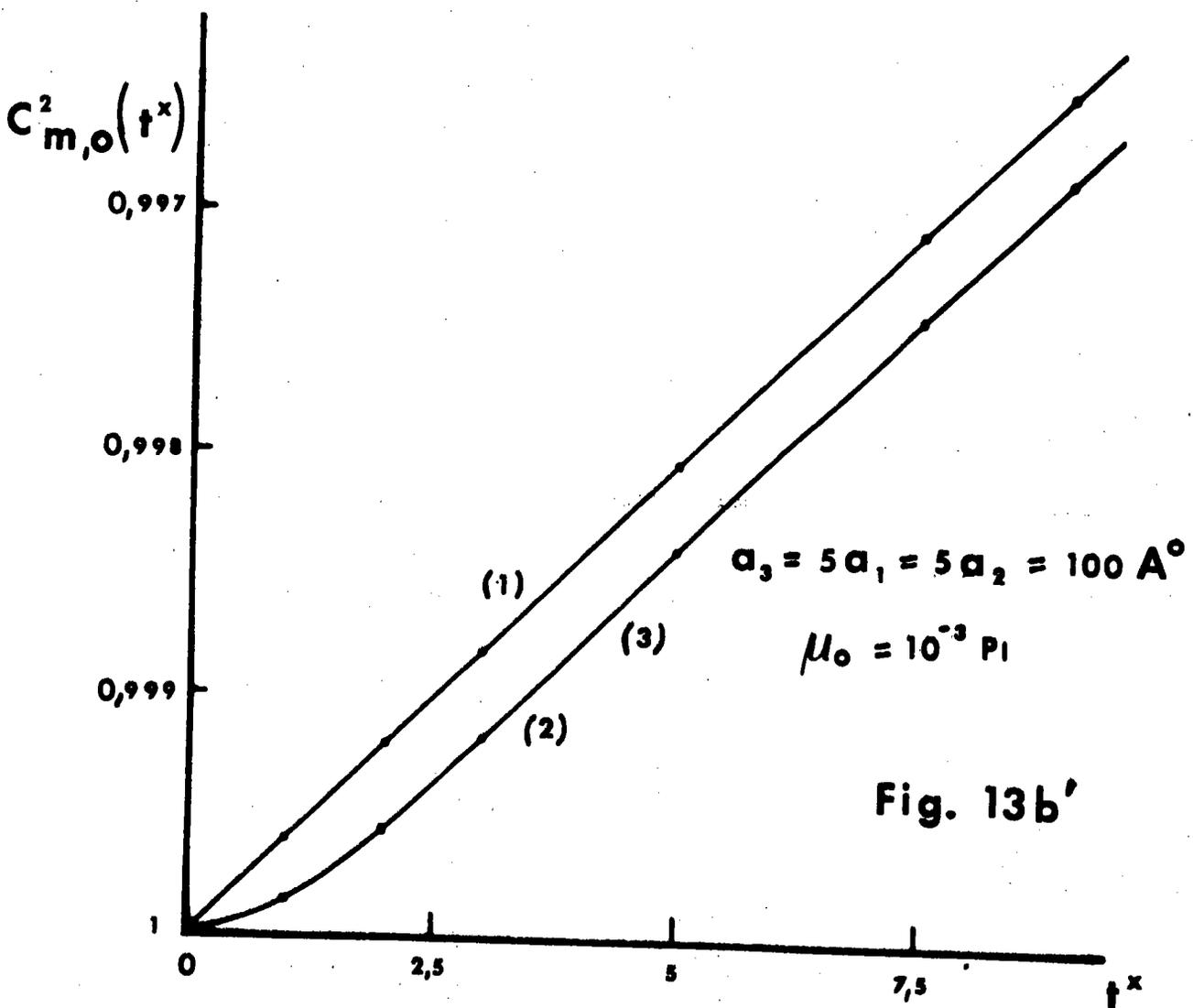
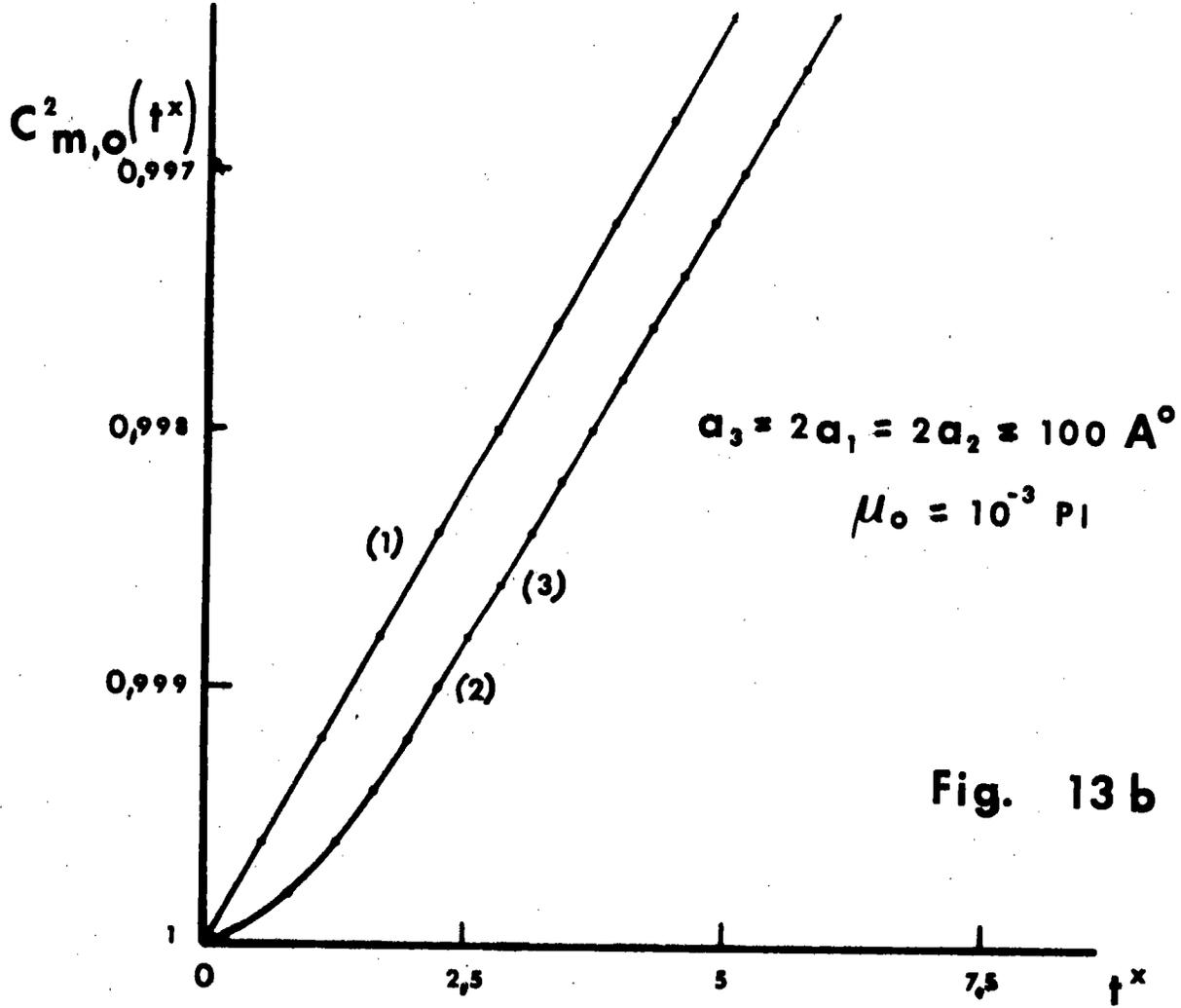
 t^x

(1)

(3)

(2)

Fig. 13a'



avec

$$P = P_1(\omega) \int_{\omega} (\dots) d\omega \quad Q = \omega \cdot \nabla_{\omega} \alpha + \sum_1^3 \frac{\partial}{\partial \omega_i} \left[(r_i \omega_j \omega_k - \frac{\xi_i}{I_i} \omega_i) - C_i \frac{\partial}{\partial \omega_i} \right]$$

La détermination de ρ se fait habituellement comme suit : l'opérateur Q peut être considéré comme la somme de :

$$Q_1 = \sum_1^3 \frac{\partial}{\partial \omega_i} \left[(r_i \omega_j \omega_k - \frac{\xi_i}{I_i} \omega_i) - C_i \frac{\partial}{\partial \omega_i} \right]$$

$$\text{et de } Q_2 = \omega \cdot \nabla_{\omega} \alpha$$

Suivant une identité bien connue, l'opérateur unitaire $e^{-t(1-P)Q}$ s'écrit alors :

$$e^{-t(1-P)Q} = e^{-t(1-P)Q_1} \int_0^t ds e^{-(t-s)(1-P)Q_1} e^{-s(1-P)Q}$$

et ρ est obtenu par itération sous le signe somme à partir de $e^{-t(1-P)Q_1}$.

Une variante consiste à utiliser la transformation de LAPLACE :

$$P \rho(\alpha, P) - \rho(\alpha, 0) = \int_{\omega} \nabla_{\omega} \alpha \cdot \omega \left[P + (1-P)Q \right]^{-1} \omega \cdot \nabla_{\omega} \alpha \left[P_1(\omega) \rho(\alpha, P) \right]$$

avec

$$\frac{1}{p + (1-P)Q} = \frac{1}{p + (1-P)Q_1} - \frac{(1-P)Q_2}{\left[p + (1-P)Q_1 \right] \left[p + (1-P)Q \right]}$$

Cette façon de procéder à été effectivement utilisée par EVANS (80) dans le but de représenter formellement l'équation de diffusion d'une particule quelconque et de calculer les quatre premiers termes du développement dans le cas d'une sphère.

Qu'on utilise la méthode directe ou inverse pour accéder à ρ , il n'en demeure pas moins que les calculs sont longs et laborieux. Cela tient sans doute au fait que l'équation de base comporte des opérateurs peu "sympathiques". On peut simplifier la recherche de la solution, en écrivant l'équation de F.P. sous la forme :

$$\frac{\partial K_1(t)}{\partial t} = - (Q_1 + Q_2) K_1(t)$$

La solution est :

$$K_1(t) = e^{-tQ_1} K_1(0) - \int_0^t e^{-(t-s)Q_1} Q_2 K_1(s) ds$$

où

$$K_1(0) = P_1(\omega) \delta(\alpha)$$

Comme $Q_1 P_1(\omega) = 0$, il vient

$$K_1(t) = P_1(\omega) \delta(\alpha) - \int_0^t e^{-(t-s)Q_1} Q_2 K_1(s) ds$$

Soit encore après intégration sur l'espace des vitesses.

$$\rho(\alpha, t) = \delta(\alpha) - \int_{\omega} \int_0^t e^{-(t-s)Q_1} Q_2 K_1(s) ds$$

On voit que sous le signe somme subsiste $K_1(s)$. Mais ceci n'est pas un handicap, dans la mesure où nous résolvons le système par la méthode aux perturbations.

Si on écrit :

$$\rho(\alpha, t) = \sum \rho_i(\alpha, t)$$

avec successivement :

$$\rho_0(\alpha, t) = \delta(\alpha)$$

$$\rho_1(\alpha, t) = \int_{\omega} \int_0^t e^{-(t-s)Q_1} Q_2 \left[P_1(\omega) \delta(\alpha) \right] ds d\omega$$

$$\rho_2(\alpha, t) = \int_{\omega} \int_0^t \int_0^s e^{-(t-s)Q_1} Q_2 e^{-(s-\tau)Q_1} Q_2 \left[P_1(\omega) \delta(\alpha) \right] ds d\tau d\omega$$

$$\rho_3(\alpha, t) = \int_{\omega} \int_0^t \int_0^s \int_0^\tau e^{-(t-s)Q_1} Q_2 e^{-(s-\tau)Q_1} Q_2 e^{-(\tau-u)Q_1} Q_2 \left[P_1(\omega) \delta(\alpha) \right] ds d\tau du d\omega$$

et compte tenu de la particularité des opérateurs Q_1 et Q_2 , on a encore :

$$\rho(\alpha, t) = \delta(\alpha) - \int_{\omega} \int_0^t \omega \cdot \nabla_{\alpha} \left[P_1(\omega) \delta(\alpha) \right] ds d\omega +$$

$$+ \int_{\omega} \int_0^t \int_0^s \omega \cdot \nabla_{\alpha} e^{-\tau Q_1} \omega \cdot \nabla_{\alpha} \left[P_1(\omega) \delta(\alpha) \right] ds d\tau d\omega$$

$$- \int_{\omega} \int_0^t \int_0^s \int_0^\tau \omega \cdot \nabla_{\alpha} e^{-\tau Q_1} \omega \cdot \nabla_{\alpha} e^{-u Q_1} \omega \cdot \nabla_{\alpha} \left[P_1(\omega) \delta(\alpha) \right] ds d\tau du d\omega$$

+

Puis, en se souvenant de la définition des fonctions d'autocorrélation et du moyen de les déterminer à partir des densités de probabilité, on obtient :

$$\rho(\alpha, t) = \delta(\alpha) - \int_0^t \langle \omega \rangle \cdot \nabla_{\alpha} \delta(\alpha) ds + \int_0^t \int_0^s \langle (\omega \cdot \nabla_{\alpha}) (\omega(\tau) \cdot \nabla_{\alpha}) \rangle \delta(\alpha) ds d\tau$$

$$- \int_0^t \int_0^s \int_0^s \langle (\omega \cdot \nabla_{\alpha}) \cdot (\omega(\tau) \cdot \nabla_{\alpha}) (\omega(u) \cdot \nabla_{\alpha}) \rangle \delta(\alpha) ds d\tau du + \dots$$

ou

$$\rho(\alpha, t) = \delta(\alpha) - \int_0^t \langle \omega(s) \cdot \nabla_{\alpha} \delta(\alpha) \rangle ds + \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t \langle \omega(s) \cdot \nabla_{\alpha} (\omega(s') \cdot \nabla_{\alpha}) \rangle \delta(\alpha) ds ds'$$

$$- \frac{1}{3!} \int_0^t \int_0^t \int_0^t \langle (\omega(s) \cdot \nabla_{\alpha}) (\omega(s') \cdot \nabla_{\alpha}) (\omega(s'') \cdot \nabla_{\alpha}) \rangle \delta(\alpha) ds ds' ds'' + \dots$$

On constate alors qu'une forme très simple est équivalente à ce développement,

c'est-à-dire :

$$\rho(\alpha, t) = \left\langle e^{-\int_0^t \omega(s) \cdot \nabla_{\alpha} ds} \right\rangle \delta(\alpha)$$

Or, une expression comme celle-ci faisant intervenir la variable aléatoire se résoud par la méthode dite aux "cumulants" (81-82) :

$$\left\langle e^{-\int_0^t \omega(s) \cdot \nabla_{\alpha} ds} \right\rangle = e_0 + \left\langle \exp \left(-\int_0^t \omega(s) \cdot \nabla_{\alpha} ds \right) - 1 \right\rangle_c$$

l'indice 0 dans l'exponentielle indique que les opérateurs ∇_{α} ne commutent pas, c'est-à-dire qu'il faut respecter un certain ordre dans les calculs.

Cette restriction tombe lorsqu'on étudie le mouvement brownien de translation. On en déduit les coefficients d'amortissement par la relation

$$C_{m,n}^l(t) = e_0 \left\langle \exp \left(- \int_0^t \omega_{\sim}(s) \cdot \nabla_{\sim\alpha} ds \right) - 1 \right\rangle_c$$

pour tout l tel que $H_1^2 = (\nabla_{\sim\alpha})^2 = -l(l+1)$

L'expression précédente permettant de calculer les $C_{m,n}^l(t)$ est à rapprocher d'un résultat donné par POMEAU et WEBER (83). Ces auteurs, prenant comme point de départ l'équation d'évolution dans le temps d'un vecteur unitaire $e_{\sim}(t)$ attaché à la particule en rotation montrent que :

$$e_{\sim}(t) = \left[e^{\int_0^t \omega_{\sim}(s) \cdot \tau ds} \right] e_{\sim}(0)$$

où τ_1, τ_2, τ_3 représentent les trois matrices de rotation infinitésimale.

Si l'orientation initiale est équiprobable alors :

$$C_{0,0}^1(t) = \left\langle T_{1,1}^{0,0} \left(e_{\sim 1}(t) \cdot e_{\sim}(0) \right) \right\rangle = \frac{1}{3} \text{tr} \left\langle e_0 \int_0^t \omega_{\sim}(s) \cdot \tau ds \right\rangle$$

Pour obtenir une expression similaire des $C_{0,0}^l(t)$, il suffit d'introduire l'espace à $2l+1$ dimensions de la $l^{\text{ième}}$ représentation irréductible du groupe des rotations dans R^3 ; il vient :

$$C_{0,0}^l(t) = \frac{1}{2l+1} \text{tr} \left\langle e_0 \int_0^t \omega_{\sim}(s) \cdot \tau ds \right\rangle$$

avec $\sum_{i=1}^3 \tau_i \tau_j = -1$ $l(l+1)$ ou 1 est la matrice unitaire de dimension $2l+1$.

On voit que cette méthode et la nôtre concordent parfaitement.

POMEAU et WEBER ont étudié essentiellement la sphère et nous reviendrons un peu plus loin sur leurs résultats.

Considérons à présent une particule en forme d'ellipsoïde de révolution. Les coefficients d'amortissement sont calculés en annexe E. Ils ont la forme suivante :

$$C_{m,n}^l(t) = \exp \left\{ \frac{I_1 k_B T}{\xi_1^2} (n^2 - l(l+1)) \left(\frac{\xi_1}{I_1} t - 1 + e^{-\frac{\xi_1}{I_1} t} \right) - \frac{I_3 k_B T}{\xi_3^2} n^2 \left(\frac{\xi_3}{I_3} t - 1 + e^{-\frac{\xi_3}{I_3} t} \right) - 2l(l+1)(f_5(t) - \frac{1}{2} f_9(t) + n^2(5f_5(t) - f_7(t) - f_8(t) - 3f_9(t)) + \dots \right\}$$

On voit qu'une partie de l'exponentielle s'identifie avec la solution de STEELE (61). Si, comme on l'a déjà évoqué précédemment, nous supposons que ρ est isotrope autour de l'axe de révolution, alors

$$C_{m,0}^l(t) = \exp \left\{ -l(l+1) D_1 \left[t + \frac{I_1}{\xi_1} \left(e^{-\frac{\xi_1}{I_1} t} - 1 \right) - l(l+1) \left[2f_5(t) - f_9(t) \right] + \dots \right] \right\}$$

avec comme valeurs limites :

$$C_{m,0}^l(t) \underset{t \rightarrow 0}{\approx} e^{-l(l+1) \frac{k_B T}{2I_1} t^2 + \dots}$$

$$C_{m,0}^l(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} e^{-l(l+1) t \left(D_1 + D_1^2 \frac{I_1}{\xi_1} - D_1 D_3 \frac{I_1}{\xi_1} \frac{I_1 \xi_3}{I_3 \xi_1 + I_1 \xi_3} + \dots \right)}$$

Le premier résultat confirme l'allure quadratique en t ; quant au second, il conduit à deux observations :

a) bien que ρ soit isotrope autour de l'axe de révolution, les $C_{m,0}^l(t)$ comportent des termes correctifs dont certains font intervenir des grandeurs physiques liées à cet axe : I_3, ξ_3 .

b) l'apparition de signes positifs dans l'expression des $C_{m,0}^l(t)$.

A ce niveau du calcul (approximation du deuxième ordre), le terme de couplage est en fait numériquement plus petit que les précédents. Mais, cette alternance de signes qu'on serait susceptible de rencontrer en poussant plus loin le développement, pose le problème de la validité de la méthode utilisée. Ainsi, si on revient au cas de la sphère, qui est beaucoup plus facile à traiter, on trouve avec POMEAU-WEBER :

$$C_{m,0}^l(t) \approx \exp \left\{ -t \, l(l+1) \left[D_1 + \frac{1}{2} D_1^2 \left(\frac{I_1}{\xi_1} \right) + \frac{7}{12} D_1^3 \left(\frac{I_1}{\xi_1} \right)^2 + \frac{17}{18} D_1^4 \left(\frac{I_1}{\xi_1} \right)^3 - \frac{1}{8} D_1^4 \, l(l+1) \left(\frac{I_1}{\xi_1} \right)^3 + \dots \right] \right\}$$

expression qui contient au niveau du 6^{ième} cumulant un terme positif en $l^2(l+1)^2$, dont l'influence peut être très grande aux fortes valeurs de l .

On peut penser que cette complication supplémentaire se produise aussi pour des particules dont la forme géométrique est plus générale que celle de la sphère.

Cependant, en se référant à un travail de HUBBARD (60), nous avons fait une constatation qui laisserait à penser que la méthode aux cumulants est effectivement applicable à notre problème. HUBBARD détermine les $C_{m,n}^1(t)$ pour des particules sphériques entièrement libres ($\xi = 0$). Ce cas représente par définition celui des molécules d'un gaz parfait dont les vitesses ne sont pas modifiées par les chocs. La densité de probabilité conditionnelle est à tout instant $\delta(\omega - \omega_0)$ avec une distribution d'ensemble de MAXWELL. Le problème est alors beaucoup plus aisé à traiter et HUBBARD montre que

$$C_{m,n}^1(t) = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} \left(1 - m^2 \frac{k_B T}{I} t^2\right) e^{-m^2 \frac{k_B T}{2I} t^2}$$

On constate que si $t \rightarrow \infty$, $C_{m,n}^1(t) \rightarrow \frac{1}{2l+1}$

Or, si nous appliquons à ce cas particulier la technique aux cumulants, on trouve :

$$C_{m,n}^1(t) \approx \exp \left\{ -l(l+1) \left[\frac{1}{2} \frac{k_B T}{I} t^2 + \frac{1}{24} \left(\frac{k_B T}{I}\right)^2 t^4 + \frac{1}{144} \left(\frac{k_B T}{I}\right)^4 t^6 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{1920} \left(\frac{k_B T}{I}\right)^6 t^8 - \frac{l(l+1)}{2880} \left(\frac{k_B T}{I}\right)^6 t^8 + \dots \right] \right\}$$

et on note, comme précédemment, la présence d'un terme en $l^2(l+1)^2$ de sorte que sur ce développement il n'est pas possible de se prononcer à t infini.

En fait, ce développement est une expression approchée de la solution exacte, et par conséquent tend bien vers une valeur finie.

Une application numérique montre que l'influence des termes correctifs dans l'expression des $C_{m,n}^I(t)$ est peu importante même pour des sphères de petites tailles ($a < 10 \text{ \AA}$) ; Par contre, il n'en est plus de même pour des particules très allongées à supposer que la forme du développement reste semblable à celle de la sphère (voir Fig. 14).

Un autre type de correction apparaît lorsqu'on décide de tenir compte des produits $\omega_i \omega_j$. On sait (Annexe C) qu'alors les fonctions de corrélations des vitesses angulaires sont plus compliquées; autour des axes transverses 1 et 2, on a :

$$\begin{aligned} \langle \omega_1 \omega_1(t) \rangle = \langle \omega_2 \omega_2(t) \rangle &= \frac{k_B T}{I_1} e^{-r_1^2 \frac{k_B T}{I_3} \left(\frac{I_3}{\xi_3}\right)^2} \left\{ \exp - \left[\frac{\xi_1}{I_1} t + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + r_1^2 \frac{k_B T}{I_3} \left(\frac{I_3}{\xi_3} t + \left(\frac{I_3}{\xi_3}\right)^2 e^{-\frac{\xi_3}{I_3} t} \right) \right] \right\} \end{aligned}$$

La F.A.V.A. ne suit donc plus un processus markovien.

Autour de l'axe 3, on a :

$$\langle \omega_3 \omega_3(t) \rangle = \frac{k_B T}{I_3} e^{-\frac{\xi_3}{I_3} t}$$

et

$$\langle \omega_i \omega_j(t) \rangle = 0 \quad i \neq j$$

En injectant ces relations dans l'expression générale des $C_{m,n}^I(t)$, on obtient (1er cumulant) :

$$C_{m,n}^I(t) \approx e^{-1(1+1) \bar{D}_1 t + \dots}$$

avec

$$\bar{D}_1 = \frac{k_B T}{I_1} e^{\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{B^n}{n! (A+nE)}} = D_1 \frac{\xi_1}{I_1} e^{\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{B^n}{n! (A+nE)}}$$

et où on a posé

$$A = \frac{\xi_1}{I_1} + r_1^2 D_3 \quad B = \frac{I_3}{\xi_3} r_1^2 D_3 \quad E = \frac{\xi_3}{I_3}$$

\bar{D}_1' représente donc une nouvelle expression du coefficient de diffusion de rotation autour d'un axe transverse d'un ellipsoïde de révolution ; celle-ci a été obtenue par HUBBARD (66). Sur la figure 15 , on a représenté la variation

relative $\frac{D_1 - \bar{D}_1}{D_1}$ pour différentes valeurs de r_1 . On voit que la correction

augmente avec l'allongement.

Enfin, pour conclure ce paragraphe, indiquons que deux articles de FORD, LEWIS et Mc CONNELL (84) traitent aussi de la détermination des coefficients d'amortissement. La méthode consiste d'abord à résoudre l'équation de LANGEVIN par une technique aux perturbations dont le paramètre est r_1 dans le but de calculer les F.A.V.A. Or, cette façon de procéder, déjà mentionnée par HUBBARD, est sans doute valable pour des particules de forme géométrique arbitraire, mais conduit à une approximation très grossière pour l'ellipsoïde.

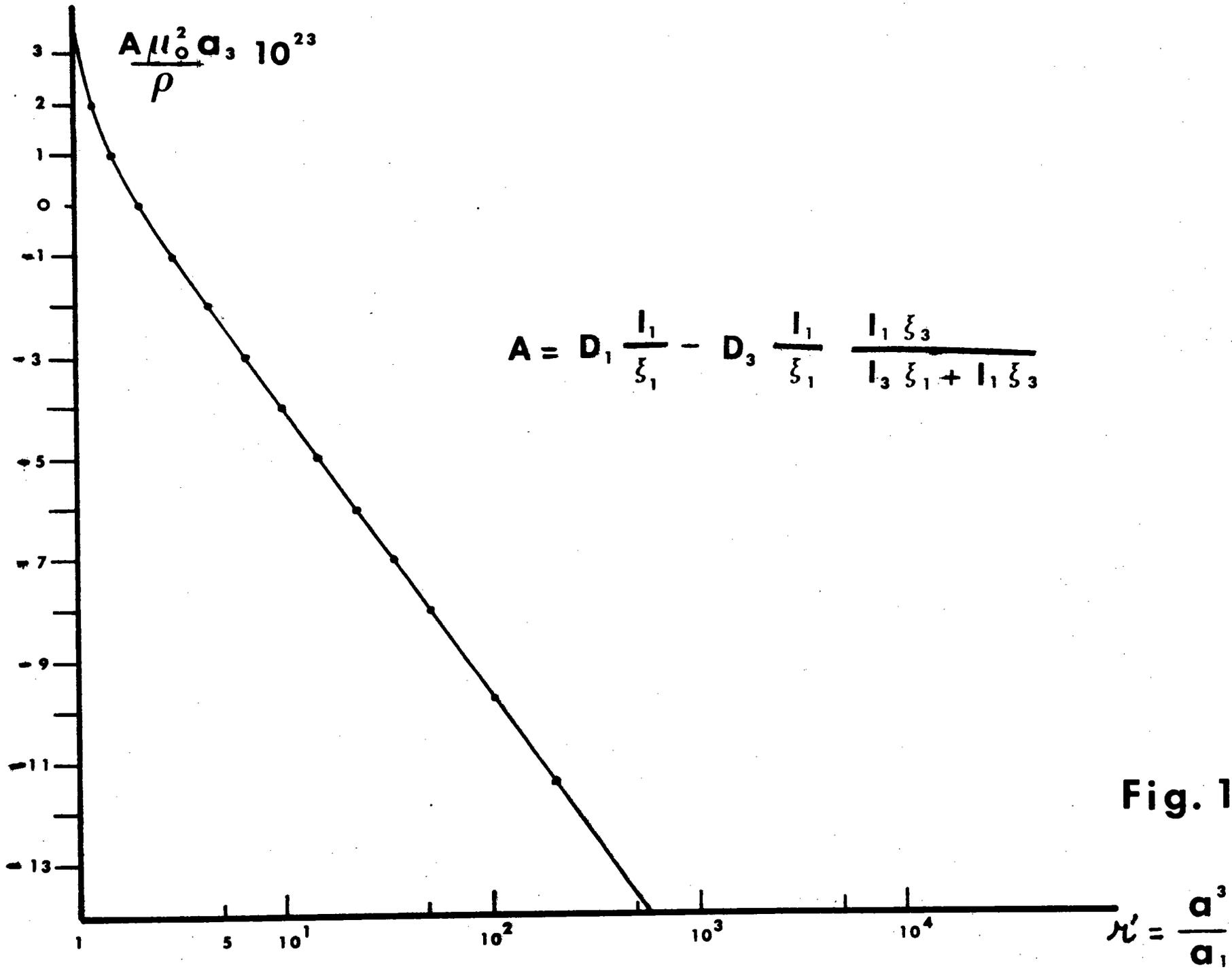


Fig. 14

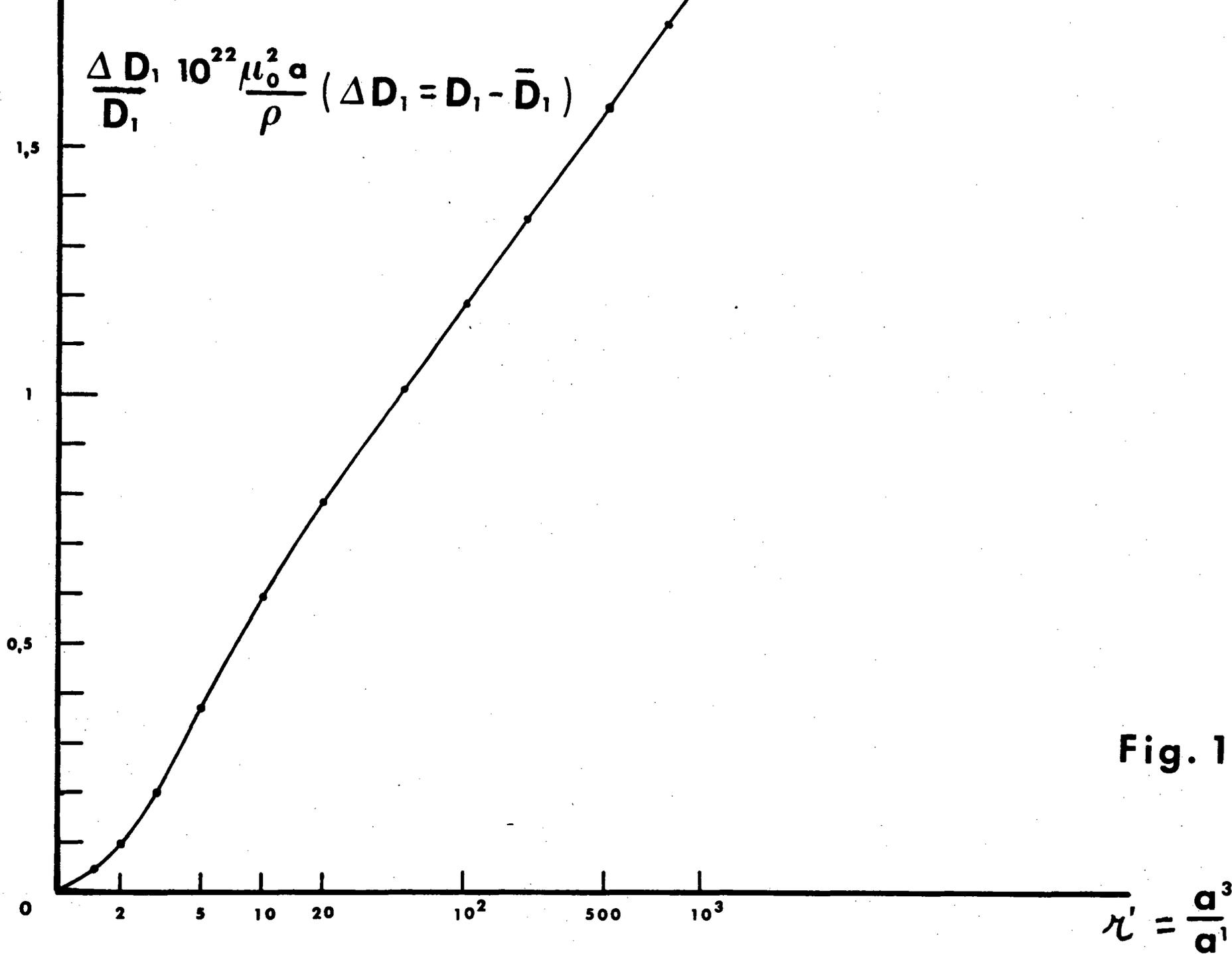


Fig. 15

MISE AU POINT SUR L'ASPECT TRADITIONNEL DU MOUVEMENT BROWNIEN

A ce stade de notre étude, il est bon de se remémorer les résultats les plus importants auxquels nous sommes parvenus.

Nous avons constaté que l'étude du mouvement brownien s'est développée suivant deux voies, l'une passant par la recherche et le perfectionnement de la F.A.V.A., l'autre par l'établissement et la résolution d'une équation de diffusion des orientations.

Par suite des conditions de symétrie des particules, nous avons vu que la fonction de distribution des orientations s'exprime sous la forme d'un développement en série de fonctions sphériques simples ou généralisées où les coefficients d'amortissement ont une forme assez simple lorsqu'on résoud d'abord des expressions approchées de l'équation de diffusion.

Puis, ayant établi la relation rigoureuse à laquelle obéissent les $C_{m,n}^1(t)$, nous avons cherché à calculer ces coefficients en utilisant successivement les expressions des F.A.V.A. tenant compte ou non des produits des vitesses angulaires. Nous avons pour cela employé la technique mathématique dite "aux cumulants", remarqué qu'elle est assez bien adaptée à ce genre de problème, et qu'elle conduit notamment à écrire les $C_{m,n}^1(t)$ sous forme d'une exponentielle simple du temps comportant toutefois un grand nombre de termes.

En outre, nous avons observé aussi que la détermination des F.A.V.A. est fondamentale ici mais qu'il est de plus en plus difficile d'y parvenir à mesure que se complique le modèle. En particulier, la non-linéarité des équations du mouvement rend leur recherche plus laborieuse et leur confère un caractère non-markovien.

Enfin, les améliorations qui ont été apportées à la théorie jusqu'à présent sont loin d'être exhaustives. En effet, lorsqu'on écrit l'équation de LANGEVIN en y introduisant les produits de vitesses, on garde cependant le couple de frottement proportionnel à la vitesse, ce qui suppose précisément que celle-ci soit faible. On assiste donc là à une contradiction. Pour lever cette objection

il faudrait réexaminer le problème hydrodynamique. Cette remarque étant faite, nous allons voir aux chapitres suivants qu'une correction plus importante encore doit être apportée à l'équation de LANGEVIN.

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

CHAPITRE IV : APERCU MOLECULAIRE DU MOUVEMENT BROWNIEN

Au chapitre II le solvant est considéré comme un milieu discontinu pour expliquer le couple moteur désordonné, puis comme un milieu continu pour exprimer le frottement visqueux qu'il exerce sur la particule. Or ces deux effets ont même origine, l'agitation thermique. Aussi, est-il naturel de chercher à interpréter le second par le même mécanisme que le premier, d'autant que la théorie hydrodynamique envisagée précédemment n'est qu'une des approximations possibles du traitement moléculaire.

Pour cela nous allons calculer la fonction d'autocorrélation des vitesses et établir l'équation du mouvement à partir du liouvillien.

1. Fonction d'autocorrélation généralisée

On sait que les équations macroscopiques de l'hydrodynamique (équations de continuité, de conservation du moment, de l'énergie) se déduisent d'une équation microscopique appelée équation de LIOUVILLE. Rappelons brièvement en quoi elle consiste. Soit un ensemble constitué par N molécules en interaction. La densité de probabilité conditionnelle de la translation est solution de l'équation

$$\frac{\partial K_1}{\partial t} + \left[H, K_1 \right] = \frac{\partial K_1}{\partial t} + LK_1 = 0$$

avec L

$$L = \sum_{n=1}^N \frac{p_n}{M_n} \cdot \nabla R_n + F_n \cdot \nabla p_n$$

et où \vec{R}_n , \vec{P}_n , \vec{F}_n sont respectivement la position, la quantité de mouvement, et la force qui agit sur la particule n.

Lorsque $t \rightarrow \infty$, K_1 devient la distribution de BOLTZMANN

Une équation semblable peut rendre compte de la rotation (79,81,85). Pour N particules sphériques, on a :

$$L = \sum_{n=1}^N \vec{\omega}_n \cdot \vec{\nabla}_{\vec{\alpha}_n} + \vec{F}_n \cdot \vec{\nabla}_{\vec{L}_n}$$

où

$$\vec{L}_n = I_n \vec{\omega}_n$$

Dans le but d'étudier plus correctement le mouvement brownien, on peut donc tenter de partir de l'équation de LIOUVILLE, d'autant que les équations de l'hydrodynamique s'en déduisent moyennant certaines approximations. C'est ainsi que des auteurs comme RICE (86) pour la translation et STEELE (61) pour la rotation ont calculé de cette manière les F.A.V.

En effet, une des propriétés de l'opérateur de LIOUVILLE est de donner une représentation formelle de l'évolution temporelle d'une variable dynamique telle que \vec{P} , \vec{R} , $\vec{\omega}$ ou $\vec{\alpha}$. Ainsi, si on considère la vitesse angulaire pour une particule donnée on a :

$$\vec{\omega}(t) = e^{-tL} \vec{\omega}(0)$$

et par conséquent

$$\Phi(t) = \langle \vec{\omega}(0) \vec{\omega}(t) \rangle = \langle \vec{\omega}(0) e^{-tL} \vec{\omega}(0) \rangle$$

Tous calculs faits, on trouve :

$$\langle \omega(0) \cdot \omega(t) \rangle = \frac{3k_B T}{I} e^{-\frac{\langle \nabla \alpha \cdot \Gamma \rangle}{6 I} t^2}$$

puisque'il y a isotropie des vitesses.

On constate donc qu'à partir d'une forme généralisée de $\Phi(t)$, on aboutit à un résultat différent de celui qu'on obtient à partir de l'équation de LANGEVIN. Par contre, D n'est pas modifié.

En fait, le calcul conduisant à la forme gaussienne en t de $\Phi(t)$ suppose l'existence d'un potentiel d'interaction continu ; en faisant l'hypothèse plus réaliste d'un potentiel de sphère dure (lisse ou rugueuse), on montre que le comportement de F.A.V.A. est une exponentielle simple du temps. De très nombreuses études ont été faites dans ce sens pour les liquides purs (87-90). Le passage à une particule de taille plus grande que celle des molécules de solvant est possible si on tient compte d'un paramètre de volume exclu plus important.

2. Equation généralisée du mouvement

Parallèlement aux travaux signalés au paragraphe précédent, d'autres auteurs abordent le problème par une technique mathématique déjà envisagée au chapitre I, celle des opérateurs de projection. MORI (91) obtient ainsi une équation de LANGEVIN généralisée.

$$\frac{d \mathcal{P}(t)}{dt} = -m^{-1} \int_0^t dt' K'(t-t') \cdot \mathcal{P}(t') + \mathcal{F}^X(t)$$

qui, au prix d'approximations sévères, redonne l'expression traditionnelle, c'est-à-dire que $K(t) \approx \frac{1}{3k_B T} \langle \mathcal{F} \mathcal{F}(t) \rangle$ et $\mathcal{F}^X(t) \approx \mathcal{F}(t)$

Plus tard, MAZUR et OPPENHEIM (92) perfectionnent encore la théorie et trouvent :

$$\frac{d \tilde{P}(t)}{dt} = - \int_0^t dt' e^{-L(t-t')} \left[\frac{\tilde{P}(t')}{m} - \frac{1}{k_B T} \nabla_P \right] \cdot K^+(t') + F^+(t)$$

En remarquant que les variables liées aux molécules de solvant ont des corrélations temporelles de courtes durées et pour m très grand et t suffisamment long, cette équation se réduit encore à l'équation traditionnelle.

Une étude très critique des théories précédentes par HYNES, KAPRAL, WEINBERG (93) montre leur équivalence sur plusieurs points et fait apparaître que la dépendance en t de certains termes est tributaire du choix du projecteur.

La même technique a été étendue à la rotation de l'haltère rigide, symétrique ou non par KIM et OPPENHEIM (94). Ces auteurs ont ainsi établi une équation du mouvement généralisée dans laquelle intervient un couplage translation-rotation, déjà signalé dans les travaux de BRENNER (53) (voir aussi Chapitre I).

3. Mécanisme de la viscosité du solvant

A partir de l'équation de LIOUVILLE, LEBOWITZ, RUBIN, RESIBOIS et DAVIS (95-97) écrivent l'équation de F.P. de la translation d'une sphère de masse beaucoup plus grande que celle des molécules de solvant. Ces auteurs font remarquer que dans cette hypothèse, l'hamiltonien de la particule peut être considéré comme un terme perturbateur, d'où l'utilisation de la technique aux perturbations habituelle. En même temps, il parviennent à l'importante relation :

$$\xi_i = \frac{1}{3m k_B T} \int_0^\infty \langle \tilde{F}_i \cdot \tilde{F}_i(t) \rangle dt$$

où $F(t)$ est la force exercée sur la particule supposée au repos par les molécules de solvant ; c'est donc la partie fluctuante de la force de LANGEVIN. Le coefficient $1/3$ suppose l'isotropie des distributions.

Il est évidemment tentant de savoir si une relation semblable existe dans le cas de la rotation. La réponse est affirmative et nous allons très succinctement en donner une démonstration approchée. En schématisant à l'extrême, nous considérons une sphère en rotation uniforme et sans mouvement de translation, entourée de N molécules de solvant supposées ponctuelles. L'Hamiltonien correspondant est par rapport à un système d'axes fixes dont l'origine se confond avec le centre de la sphère :

$$H' = H'_1 + H'_2$$

avec

$$H'_1 = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N (\underset{\sim}{v}_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U(|\underset{\sim}{r}_i - \underset{\sim}{r}_j|)$$

$$H'_2 = \frac{I(\omega)^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N'} \sum_{j=1}^N U(|R_i - \underset{\sim}{r}_j|)$$

R_i représente ici la position du point matériel i de la sphère.

Rapportons à présent le mouvement au référentiel lié à la sphère. Le nouvel hamiltonien devient :

$$H'' = \frac{1}{2} m \sum_1^N (\underset{\sim}{v}'_i)^2 + m \sum_1^N \underset{\sim}{v}'_i \cdot (\underset{\sim}{r}_i \wedge \omega) + \frac{1}{2} m \sum_1^N (\underset{\sim}{r}_i \wedge \omega)^2$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_1^N \sum_1^N U(|\underset{\sim}{r}_i - \underset{\sim}{r}_j|) + \frac{1}{2} \sum_1^{N'} \sum_1^N U(|R_i - \underset{\sim}{r}_j|)$$

Si on suppose la vitesse de rotation de la particule telle que

$r_i \wedge \omega \ll \dot{r}_i$, on peut négliger le troisième terme dans l'hamiltonien ; le second terme joue alors le rôle d'une perturbation.

L'opérateur L' attaché à la perturbation est

$$L' = \sum_1^N (r_i \wedge \omega) \cdot \nabla_i$$

avec

$$\nabla_i = \frac{\partial}{\partial r_i}$$

La solution de l'équation :

$$\frac{\partial K_1}{\partial t} = - (L + L'') K_1$$

dans le cadre de la théorie linéaire est :

$$K_1(t) \approx K_1^0 - \int_0^t ds e^{-L(t-s)} L' K_1^0$$

où K^0 représente la fonction de distribution stationnaire à $t = 0$, c'est-à-dire juste au moment où la perturbation est introduite.

En remarquant que :

$$L' K_1^0 = - \left[\sum_1^N (r_i \wedge \omega) \cdot \sum_1^N \frac{\partial U(|R_j - r_i|)}{\partial r_i} \right] \frac{K_1^0}{k_B T} = - (\overline{A \cdot \omega}) \frac{K_1^0}{k_B T}$$

le couple moyen qui s'exerce à l'instant t sur la particule est alors :

$$\langle \Gamma_i(t) \rangle = - \frac{1}{k_B T} \int_0^t ds \overline{A(t)} e^{-L(t-s)} (\overline{A(s) \cdot \omega}) K_1^0 = - \frac{1}{k_B T} \int_0^t \langle \overline{AA(s)} \rangle ds \cdot \omega$$

On retrouve donc la loi classique du frottement visqueux, et on peut poser par identification

$$\xi_i = \frac{1}{3 k_B T} \int_0^\infty \langle \overline{A \cdot A(t)} \rangle dt$$

Il est évident que notre raisonnement s'applique à des particules dont la forme est plus complexe ; il conduit alors à faire une distinction entre les degrés de liberté, autrement dit ξ est un tenseur.

En conséquence, la viscosité du solvant peut s'écrire indifféremment :

$$\mu_0 = \frac{1}{18\pi a k_B T} \int_0^\infty \langle \vec{F} \cdot \vec{F}(t) \rangle dt = \frac{1}{2\pi a^3 k_B T} \int_0^\infty \langle \vec{A} \cdot \vec{A}(t) \rangle dt$$

et les coefficients de diffusion D dépendent de $\langle \vec{A} \cdot \vec{A}(t) \rangle$ par la relation déjà mentionnée du chapitre II, mais sans qu'on ait à spécifier la forme de cette corrélation.

Par cette seconde approche moléculaire, on retrouve donc un certain nombre de points déjà rencontrés au cours de la première approche et en particulier, le fait très général qu'un coefficient de transport est représenté par une intégrale sur les fonctions de corrélation de grandeurs microscopiques. Rappelons que ceci n'a été rendu possible que parce qu'en mécanique statistique la loi d'évolution dans le temps d'une grandeur dynamique est purement déterministe. C'est seulement la distribution stochastique de cette grandeur à un instant t qui induit ce même caractère à un instant ultérieur. Cette vision est radicalement différente de celle qui était envisagée au premier chapitre puisqu'elle était essentiellement probabiliste.

-0-0-0-0-0-0-0-

CHAPITRE V : MOUVEMENT INSTANTANE D'UNE PARTICULE AXISYMETRIQUE

L'un des résultats obtenus ci-dessus est une équation de mouvement d'un type nouveau, dans laquelle le couple de frottement est une fonction de convolution. Sa résolution demanderait des hypothèses complémentaires sur la nature des chocs. Nous allons chercher à tourner cette difficulté en utilisant une méthode hydrodynamique en régime instantané, plus réaliste que l'ancienne.

En effet celle-ci postule que le frottement suit la loi de STOKES de proportionnalité à la vitesse, ce qui suppose que le mouvement satisfait aux deux restrictions suivantes :

- 1) il est uniforme, donc à vitesse constante.
- 2) il n'est pas trop rapide.

Si, en pratique, la seconde est assez bien vérifiée, ainsi qu'on pourrait le montrer simplement, la première, par contre, est une approximation sévère car, ayant son origine dans les chocs incessants, la vitesse de la particule change à tout instant.

On doit donc s'attendre à des modifications des fonctions de corrélation.

Pour rendre compte de ce mécanisme nous allons calculer le frottement à partir de l'équation de NAVIER-STOKES.

1. Rappels sur la sphère

1.1. Mouvement de translation

Lorsque la vitesse $\underline{v}(t)$ de la particule est une fonction du temps, la force de frottement visqueux qu'elle subit (98) est :

$$\tilde{F}(t) = -\xi \tilde{v}(t) - \frac{1}{2} m_0 \frac{d \tilde{v}(t)}{dt} + 6 a^2 (\Pi \mu_0 \rho_0)^{1/2} \int_0^t ds (t-s)^{-\frac{1}{2}} \frac{d \tilde{v}(s)}{ds}$$

où m_0 est la masse d'un volume de liquide équivalent à celui de la sphère et ρ_0 la densité du liquide.

Les principales modifications apportées à la théorie classique par suite de ce changement sont les suivantes :

- allure hyperbolique et non exponentielle de $\Phi(t)$, avec au voisinage des points limites la forme :

$$\Phi(t) \underset{t \rightarrow 0}{\simeq} A - B(t)^{1/2} \qquad \Phi(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\simeq} C t^{-\frac{3}{2}}$$

où A, B, C sont des constantes.

- $G(t)$ n'est plus un dirac en t et se comporte à t grand comme $\Phi(t)$.
- L'équation de F.P. devient :

$$\frac{\partial K_1}{\partial t} + \frac{p}{m} \cdot \nabla_R K_1 = \int_0^t ds G(t-s) \nabla_P \cdot \left(\nabla_P + \frac{p}{m k_B T} \right) K_1(s)$$

Ce nouvel aspect de la théorie du mouvement brownien de translation mentionné pour la première fois en 1971 par WINDOW (99) et ZWANZIG et BIXON (100) a évolué et s'est beaucoup perfectionné depuis, bien que certains points demandent encore aujourd'hui à être élucidés. La littérature traitant de ce sujet est extrêmement riche ; on trouvera en référence quelques articles à caractère général (101-106) ou critique (107,108).

1.2. Mouvement de rotation

L'application des nouvelles conceptions à la rotation est postérieure à la translation. Elle a été faite d'abord par BERNE (109) qui établit $\phi(t)$ et indique un certain nombre d'informations qui en découlent. Rappelons la suite de ses calculs ainsi que certains points nouveaux établis par d'autres auteurs ou par nous-même .

Pour une particule sphérique en rotation non uniforme dans un liquide visqueux incompressible, le couple de frottement autour d'un axe quelconque est donné par l'expression :

$$\Gamma_i(p) = - 8\pi \mu_0 a^3 \omega_i(p) \left[1 + \frac{a^2 p}{3\nu} \right]$$

où p est la variable conjuguée de t dans la transformation de LAPLACE, et $\nu = \frac{\mu_0}{\rho_0}$, la viscosité cinématique du solvant.

L'équation du mouvement devient :

$$I p \omega_i(p) - I \omega_i(0) = \Gamma_i(p) + A_i(p)$$

Si on soumet la particule à un couple extérieur $\gamma_i(p)$, on a :

$$I p \langle \omega_i(p) \rangle = \langle \Gamma_i(p) \rangle + \gamma_i(p)$$

D'autre part, la théorie linéaire de KUBO (voir Chapitre II) fournit la relation :

$$\langle \omega_i(p) \rangle = \frac{1}{k_B T} \phi_i(p) \gamma_i(p)$$

L'élimination $\gamma(p)$ entre les deux dernières relations conduit à l'expression :

$$\Phi_i(p) = k_B T / I p + 8\pi \mu_0 a^3 \left[1 + \frac{a^2 \frac{p}{v}}{3(1 + a(\frac{p}{v})^{1/2})} \right]$$

avec les valeurs extrêmes

$$\Phi_i(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} p \Phi_i(p) = 0 \quad \Phi_i(t) = \lim_{t \rightarrow 0^+} p \Phi_i(p) = \frac{k_B T}{I}$$

On remarque que le principe d'équipartition de l'énergie est préservé alors que BERNE trouve $\frac{k_B T}{I^X}$, où I^X tient compte du moment d'inertie d'un volume de liquide identique à la sphère. Cette anomalie (110,111) paraît due à une erreur.

Le comportement de $\Phi_i(t)$ au voisinage des points extrêmes est le suivant :

$$\Phi_i(p) \underset{p \rightarrow \infty}{\approx} \Phi_i(0) \left[\frac{1}{p} - \frac{8\pi \mu_0 a^4}{3(v)^{1/2}} \frac{1}{p^{3/2}} + \dots \right]$$

ou

$$\Phi_i(t) \underset{t \rightarrow 0}{\approx} \frac{k_B T}{I} \left[1 - \frac{16 a^4}{3} (\mu_0 \rho_0 \Pi)^{1/2} (t)^{1/2} + \dots \right]$$

de même

$$\Phi_i(p) \underset{p \rightarrow 0}{\approx} \frac{k_B T}{24\pi \mu_0} \cdot \left(\frac{p}{v}\right)^{3/2}$$

ou

$$\Phi_i(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} \frac{k_B T}{32 \pi^{3/2}} \rho_0^{3/2} (\mu_0 t)^{-5/2}$$

on constate une décroissance du type hyperbolique.

D'autre part, le coefficient de diffusion reste inchangé :

$$D_i = \int_0^{\infty} \Phi_i(t) dt \underset{p \rightarrow 0}{=} \lim_{p \rightarrow 0} \int_0^{\infty} e^{-pt} \Phi_i(t) dt = \Phi_i(p) \underset{p \rightarrow 0}{=} \frac{k_B T}{\xi_i}$$

L'expression de $\Phi(t)$ est obtenue par transformation inverse de LAPLACE de $\Phi(p)$:

$$\Phi_i(t) = \Phi_i(0) \left[A_1 e^{\alpha^2 t} \operatorname{Erfc}(\alpha\sqrt{t}) + B_1 e^{\beta^2 t} \operatorname{Erfc}(\beta\sqrt{t}) + B_1^* e^{\beta^{*2} t} \operatorname{Erfc}(\beta^*\sqrt{t}) \right]$$

où A_1 , α sont des grandeurs réelles, B_1 , β sont complexes.

Sur la fig. 16, on a tracé les courbes représentatives des F.A.V.A.

traditionnelle et nouvelles en fonction de $t^x = t \frac{\xi_i}{I_i}$ et pour

différentes valeurs du rapport $\frac{\rho_0}{\rho_1}$ où ρ_1 est la densité de la particule.

Avant de calculer $G(t)$, notons que $\Phi(p)$ peut encore s'obtenir simplement en multipliant l'équation du mouvement par $\omega_i(0)$, puis en prenant la moyenne sur un ensemble à l'équilibre comme au chapitre II.

A ce chapitre nous avons également indiqué que $G(t)$ était un dirac en t . Nous allons voir ici que son comportement en fonction du temps est plus complexe.

Pour le montrer, plusieurs méthodes sont envisageables.

La première qui a sans doute été la plus utilisée consiste à remarquer que de l'équation de F.P. on peut déduire une relation simple entre $\Phi(t)$ et $G(t)$ déjà mentionnée au Chapitre II :

$$\frac{d\Phi_i(t)}{dt} = - \frac{1}{I_i k_B T} \int_0^t \Phi_i(t-s) G_i(s) ds$$

Par transformation, il vient :

$$G_i(p) = \frac{I_i k_B T}{\Phi_i(p)} \left((\Phi_i(0) - p \Phi_i(p)) \right)$$

et par suite :

$$G_i(p) = 8\pi \mu_0 a^3 k_B T \left[1 + \frac{a^2 \frac{p}{v}}{3(1+a \left(\frac{p}{v}\right)^{1/2})} \right]$$

dont la forme est manifestement différente d'un dirac (Fig.17) ; par inversion, on vérifie que $G(t) \approx \delta(t)$ pour $t \rightarrow 0$ et varie comme $t^{-5/2}$ pour t grand.

La seconde méthode, plus récente, est due à BEDEAUX et MAZUR (112) pour la translation, et à HILLS (113) pour la rotation. Elle s'appuie sur une remarque très simple : si on immobilise la particule, le couple restant est $\Lambda(t)$.

Le calcul de celui-ci est alors un problème d'hydrodynamique où la vitesse du liquide très loin de la particule n'est pas perturbée par sa présence et obéit à des relations de corrélation spatiale et temporelle bien connues (114).

Les auteurs cités précédemment abordent ce problème par une technique mathématique familière en électricité et qui consiste à introduire dans les équations de STOKES une densité de force induite, dont la valeur est nulle en tout point extérieur à la sphère et qui permet de prolonger la validité de ces équations

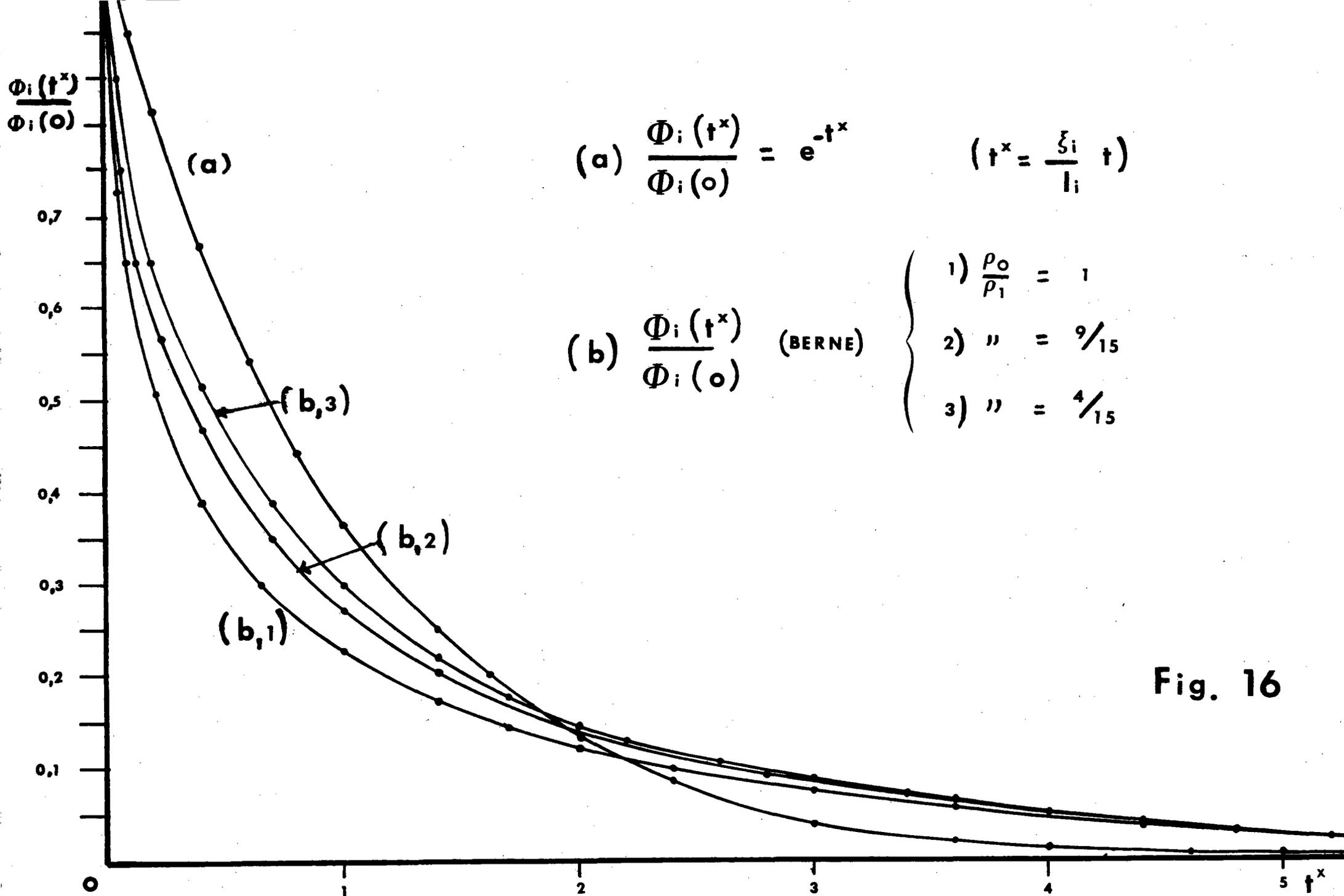


Fig. 16

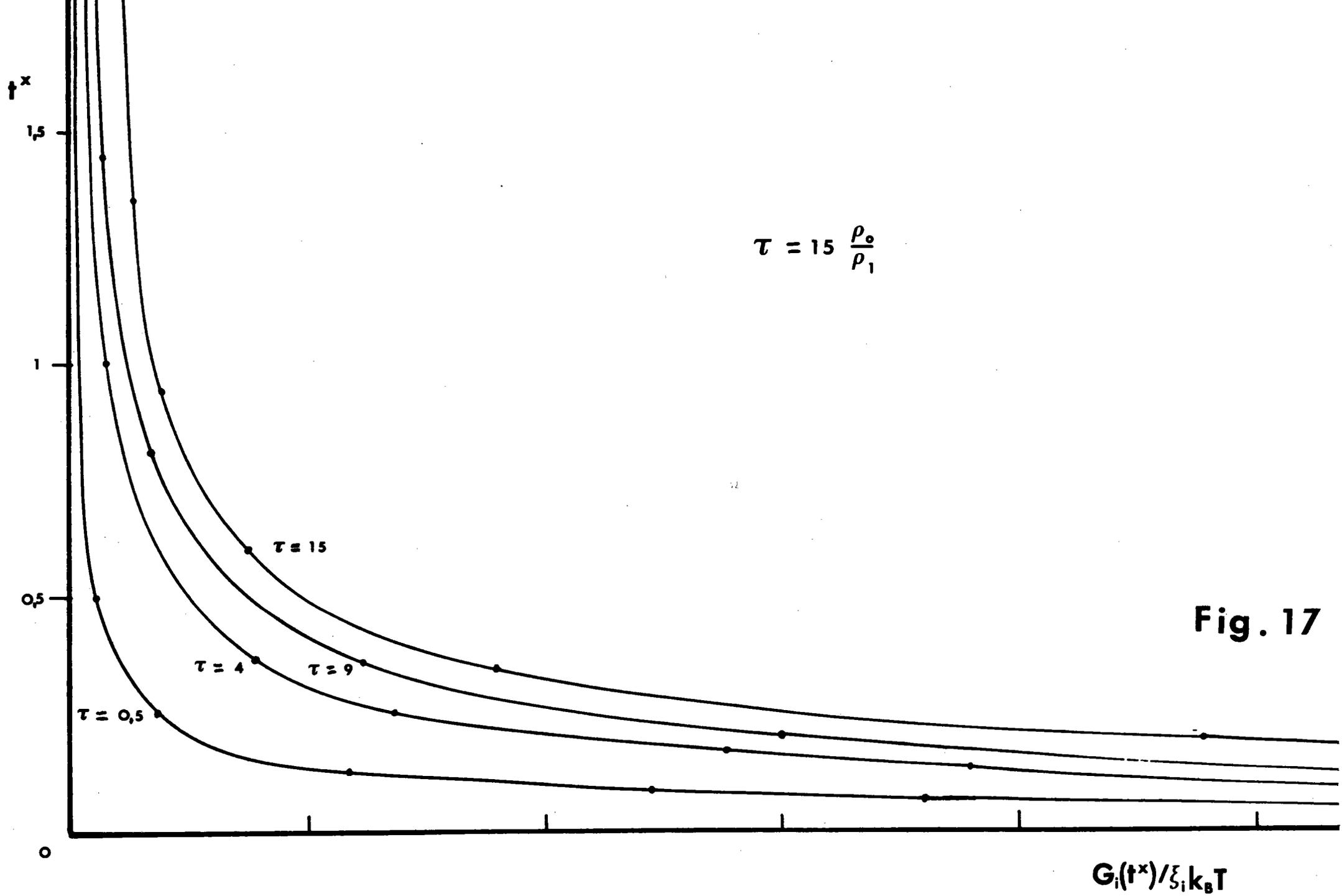


Fig. 17

dans le domaine intérieur à la sphère. Les calculs effectués dans ce sens sont en général longs et laborieux. Nous avons donné en annexe F, une autre méthode généralisant au cas des mouvements non permanents la technique employée jadis par PERES (115) pour retrouver simplement le théorème de FAXEN (116).

On obtient de cette façon :

$$A_{\sim}(p) = 6\mu_0 \left[1 + \frac{a^2 \frac{p}{v}}{3(1 + a(\frac{p}{v})^{1/2})} \right] \int_{\Delta} \underline{\Omega} d\underline{R} + \mu_0 \frac{p}{v} \int (\underline{R} \wedge \underline{V}) d\underline{R}$$

où $\underline{\Omega} = \frac{1}{2} \underline{v} \wedge \underline{v}$ est le vecteur tourbillon du solvant dans tout le domaine que va occuper la particule.

On applique ensuite la transformation de FOURIER spatiale à cette équation et on calcule $\langle A_{\sim}(p_1) A_{\sim}(p_2) \rangle$ grâce aux relations de corrélations spatio-temporelles de LANDAU et LIFSCHITZ :

$$\langle V_{\sim}(q_1, p_1) V_{\sim}(q_2, p_2) \rangle = \frac{2 k_B T \mu_0}{(2\pi)^3} \frac{1}{p_1 + p_2} \frac{((q_1)_{\sim}^2 - q_{\sim 1} q_{\sim 1}) \delta(q_{\sim 1} + q_{\sim 2})}{(\rho_0 p_1 + \mu_0 (q_1)_{\sim}^2) (\rho_0 p_2 + \mu_0 (q_2)_{\sim}^2)}$$

$$\langle \underline{\Omega}_{\sim}(q_1, p_1) \underline{\Omega}_{\sim}(q_2, p_2) \rangle = - \frac{(q_1)_{\sim}^2}{4} \langle V_{\sim}(q_1, p_1) V_{\sim}(q_2, p_2) \rangle$$

$$\langle \underline{\Omega}_{\sim}(q_1, p_1) V_{\sim}(q_2, p_2) \rangle = 0$$

Il vient tous calculs faits :

$$\langle A_i(p_1) A_j(p_2) \rangle = \frac{k_B T}{p_1 + p_2} (C_i(p_1) + C_i(p_2)) \delta_{ij}$$

où $C_i(p)$ représente le coefficient de frottement tel que $\Gamma_i = - C_i(p) \omega_i(p)$ et par suite :

$$G_i(p) = k_B T C_i(p)$$

Une troisième possibilité d'accéder à $G(t)$ est de remarquer que l'équation de LANGEVIN se suffit à elle-même, c'est-à-dire que dans la mesure où on connaît $\Phi(t)$, on peut en déduire $G(t)$.

En effet, on a vu précédemment que :

$$\omega_i(p) = \frac{I\omega_i(o) + A_i(p)}{Ip + C_i(p)}$$

de sorte que :

$$\langle \omega_i(p_1) \omega_i(p_2) \rangle = \frac{I^2 \langle (\omega_i(o))^2 \rangle + \langle A_i(p_1) A_i(p_2) \rangle}{(Ip_1 + C_i(p_1)) (Ip_2 + C_i(p_2))}$$

or, $\langle \omega_i(p_1) \omega_i(p_2) \rangle$ se déduit facilement de $\Phi_i(t_1 - t_2)$:

$$\langle \omega_i(p_1) \omega_i(p_2) \rangle = \frac{\Phi_i(p_1) + \Phi_i(p_2)}{p_1 + p_2} = \frac{k_B T}{p_1 + p_2} \left[\frac{1}{Ip_1 + C_i(p_1)} + \frac{1}{Ip_2 + C_i(p_2)} \right]$$

Par identification, on a alors :

$$\langle A_i(p_1) A_i(p_2) \rangle = \frac{k_B T}{p_1 + p_2} (C_i(p_1) + C_i(p_2))$$

relation qui est bien identique à la précédente. Cette méthode traduit le théorème de fluctuation-dissipation ; elle a été utilisée pour la première fois par CASE (101) pour le mouvement brownien de translation. Mais la relation très simple entre fonction de corrélation des couples aléatoires et coefficient

de frottement est encore une conséquence de l'aspect moléculaire du mouvement brownien. En effet, au Chapitre IV nous avons montré que :

$$\Gamma_i(t) = - \frac{1}{k_B T} \left(\int_0^t \langle A_i A_i(s) \rangle ds \right) \omega_i$$

Plus généralement, si ω est une fonction du temps, on a :

$$\Gamma_i(t) = - \frac{1}{k_B T} \int_0^t \langle A_i A_i(s) \rangle \omega_i(t-s) ds$$

soit encore :

$$\Gamma_i(p) = - \frac{1}{k_B T} \langle A_i A_i(p) \rangle \omega_i(p)$$

et par suite :

$$G_i(p) = k_B T C_i(p)$$

Ainsi, l'introduction d'un couple de frottement instantané dans l'équation du mouvement, modifie totalement l'allure des différentes fonctions d'autocorrélation. Celles-ci sont en effet plus "serrées", c'est-à-dire à plus longue "portée" par rapport au temps. Cette constatation s'applique encore aux corrélations telles que $\langle \omega_i(t) A_j(t') \rangle$, et au coefficient de diffusion $D_i(t)$ qui tend vers sa valeur finale comme $t^{-3/2}$.

Ces lois de comportement sont caractéristiques d'une particule sphérique. Il semble naturel de faire une étude similaire pour des particules plus complexes afin de se rendre compte de l'influence de leur forme géométrique sur les résultats.

En fait, la structure de l'écoulement du liquide autour d'une particule devient vite impossible à déterminer lorsque la forme géométrique de celle-ci s'écarte de quelques modèles simples, comme l'haltère rigide ou l'ellipsoïde de révolution. C'est ce dernier modèle qui a retenu notre attention d'autant qu'il peut représenter un grand nombre de macromolécules solides, voire même déformable dans certaines conditions expérimentales (117,118).

2. Etude de l'ellipsoïde de révolution

2.1. Couples instantanés

Il s'agit d'abord d'établir l'expression des couples visqueux instantanés agissant sur le solide en suspension dans un liquide incompressible, de viscosité μ_0 , de densité ρ_0 , en supposant qu'il n'y a pas glissement à la paroi ; puis d'en déduire les caractéristiques du mouvement brownien.

On sait que le mouvement de rotation d'ensemble est décomposable en trois rotations indépendantes autour des axes principaux. Pour l'ellipsoïde de révolution, il suffit d'étudier les rotations autour de l'axe de révolution et autour d'un axe transverse quelconque.

Les coefficients de frottement du régime permanent ont été calculés par EDWARDES(119) pour un ellipsoïde scalène et leur expression confirmée bien plus tard par CHWANG et YAG-TSU-VU (120) par une méthode plus générale .

Une approche du problème non permanent a été indiquée par KANWAL (40).

Elle conduit à résoudre une équation type FREDHOLM, c'est-à-dire à un procédé classique d'itération.

On va voir qu'on peut connaître exactement les coefficients de frottement en régime instationnaire lorsqu'on applique aux équations de STOKES la transformation de LAPLACE.

2.1.1. Autour de l'axe de révolution

L'écoulement du liquide autour de la particule animée de la vitesse angulaire $\omega(t)$ est régi par les équations de STOKES.

$$\nu \nabla_{\sim}^2 \underline{V} = \frac{1}{\rho_0} \nabla_{\sim} P' + \frac{\partial \underline{V}}{\partial t}$$

$$\nabla_{\sim} \cdot \underline{V} = 0$$

avec les conditions aux limites : absence de glissement à la paroi S et liquide au repos à l'infini.

Le système envisagé présente la symétrie cylindrique autour de l'axe de révolution ; il en résulte que P' est constant et que V_{ϕ} est la seule composante de \underline{V} dans le repère (r, ϕ, Z) .

Les équations générales se réduisent alors à :

$$\nabla_{\sim}^2 V_{\phi} - \frac{V_{\phi}}{r^2} = \frac{1}{\nu} \frac{\partial V_{\phi}}{\partial t}$$

$$V_{\phi} = \omega(t)r \quad \text{sur } S$$

où encore à

$$\nabla_{\sim}^2 \bar{V}_{\phi} - \frac{\bar{V}_{\phi}}{r^2} = \frac{p}{\nu} \bar{V}_{\phi}$$

$$\bar{V}_{\phi} = \bar{\omega} r \quad \text{sur } S$$

après application de la transformation de LAPLACE. On a posé $\bar{V}_{\phi} = V_{\phi}(p)$ et $\bar{\omega} = \omega(p)$

Pour rendre compte des conditions aux limites, il est commode de passer en coordonnées ellipsoïdales ; pour un ellipsoïde allongé, elles sont définies par :

$$\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} = C(\zeta^2 - 1)^{1/2} (1 - \eta^2)^{1/2} \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} \phi$$

$$Z = C \zeta \eta$$

avec

$$1 < \zeta < \infty \quad -1 < \eta < 1 \quad 0 < \phi < 2\pi$$

Ces coordonnées définissent un système d'ellipsoïdes homofocaux de grand axe $C\zeta$ et de petit axe $C(\zeta^2 - 1)^{1/2}$ coupés perpendiculairement par des hyperboloïdes de révolution $\eta = \text{cte}$; lorsqu'on fait tendre simultanément $c \rightarrow 0$ et $\zeta \rightarrow \infty$, de telle sorte que $C\zeta \rightarrow R$, on retrouve les coordonnées sphériques.

Dans ce repère, l'équation à laquelle obéit \bar{V}_ϕ est :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[(\zeta^2 - 1) \frac{\partial \bar{V}_\phi}{\partial \zeta} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \bar{V}_\phi}{\partial \eta} \right] - \left[\frac{1}{\zeta^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right] \bar{V}_\phi \\ = \lambda^2 (\zeta^2 - \eta^2) \bar{V}_\phi \end{aligned}$$

avec

$$\bar{V}_\phi = c \bar{\omega} (\zeta_0^2 - 1)^{1/2} (1 - \eta^2)^{1/2} \quad \text{pour } \zeta = \zeta_0 \text{ sur } S.$$

$$\lambda^2 = \frac{P}{V} c^2$$

La solution cherchée est un développement en série de produits de fonctions d'onde ellipsoïdales du type :

$$P_{s,1}^1(\eta, \lambda) \cdot S_1^{1(3)}(\zeta, \lambda)$$

où

$$P_{s,1}^1(\eta, \lambda) = \sum_{i=0}^{\infty} d_{2i}^{1,1}(\lambda) P_{1+2i}^1(\eta)$$

$$S_1^{1(3)}(\zeta, \lambda) = e^{-\lambda\zeta} \sum_{i=-1}^{\infty} (-1)^i A_i^{1,1}(\lambda) Q_{1+i}^1(\zeta)$$

et $P_1^1(\eta)$ et $Q_1^1(\zeta)$ sont respectivement les fonctions de LEGENDRE de première et seconde espèce. Les coefficients $d_i^{m,1}$ et $A_i^{m,1}$ satisfont à des relations de récurrence que l'on trouvera en annexe G ; la théorie des fonctions elliptiques est faite dans les livres de ERDELEYI (121), de FLAMMER (122) ou encore dans les articles de MEIXNER (123).

Dans l'expression de $P_{s,1}^1$, l est impair, puisque l'écoulement ne change pas si on transforme η en $-\eta$. En conséquence, c'est aussi le cas dans $S_1^{1(3)}$. Compte tenu de la condition sur S , on est conduit à écrire \bar{V}_ϕ sous la forme (124) :

$$\bar{V}_\phi = c \bar{\omega}(\zeta_0^2 - 1)^{1/2} \sum_{l \geq 1} \frac{4}{3} \frac{2l+1}{2} \frac{(l-1)!}{(l+1)!} d_0^{1,1} P_{s,1}^1 \frac{S_1^{1(3)}(\zeta, \lambda)}{S_1^{1(3)}(\zeta_0, \lambda)}$$

On remarque en effet que si $\zeta = \zeta_0$

$$\bar{V}_\phi = c \bar{\omega}(\zeta_0^2 - 1)^{1/2} \sum_{l \geq 1} \frac{4}{3} \frac{2l+1}{2} \frac{(l-1)!}{(l+1)!} d_0^{1,1} P_{s,1}^1$$

$$= c \bar{\omega}(\zeta_0^2 - 1)^{1/2} P_1^1(\eta) = c \bar{\omega}(\zeta_0^2 - 1)^{1/2} (1 - \eta^2)^{1/2}$$

$$= \bar{\omega} r$$

A titre de vérification de l'expression de \bar{V}_ϕ appliquons-la dans deux cas limites :

- Le régime devient stationnaire, c'est-à-dire que $\lambda \rightarrow 0$ avec p . Dans ces conditions, tous les $d_0^{1,1}$ sont nuls sauf $d_0^{1,1}$ qui vaut 1, comme d'ailleurs $A_0^{1,1}$. Par suite,

$$\bar{V}_\phi = c \bar{\omega} (\zeta_0^2 - 1)^{1/2} P_1^1(\eta) \frac{Q_1^1(\zeta)}{Q_1^1(\zeta_0)}$$

résultat conforme à celui de JEFFERY (125).

- L'ellipsoïde tend vers la sphère.

$c \rightarrow 0$ et $\zeta \rightarrow \infty$ avec $c\zeta \rightarrow R$, module du rayon vecteur \tilde{r} ; les valeurs limites des premiers coefficients sont faciles à calculer (voir annexe F) et en tenant compte de ce que $Q_1^1(\zeta)$ tend vers 0

comme $\frac{1}{\zeta^{n+1}}$, on obtient :

$$\bar{V}_\phi = a \bar{\omega} P_1^1(\eta) \frac{e^{-\left(\frac{p}{v}\right)^{1/2} R} \left[\frac{1}{R^2} + \frac{\left(\frac{p}{v}\right)^{1/2}}{R} \right]}{e^{-\left(\frac{p}{v}\right)^{1/2} a} \left[\frac{1}{a^2} + \frac{\left(\frac{p}{v}\right)^{1/2}}{a} \right]}$$

résultat qui s'identifie avec celui du calcul direct (voir aussi annexe E).

L'expression générale du couple de frottement est :

$$\Gamma_{\tilde{r}} = \int_S \tilde{r} \wedge (\sigma' \cdot d\tilde{s})$$

où σ' est le tenseur des contraintes ; appliquée à notre problème, elle conduit à une composante unique dirigée suivant l'axe de rotation :

$$\Gamma_3 = -2\pi v \int_{-1}^{+1} r^3 (\zeta_0^2 - 1)^{1/2} \left[\frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\frac{V_\phi}{r} \right) \right]_{\zeta = \zeta_0} (1 - \eta^2)^{1/2} d\eta$$

Après substitution de l'expression de \bar{V}_ϕ , on obtient finalement :

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma}_3 = & \frac{8\pi}{3} v \bar{\omega} c^3 \lambda (\zeta_0^2 - 1)^2 + \frac{8\pi}{3} v \bar{\omega} c^3 \zeta_0 (\zeta_0^2 - 1) \\ & - \frac{32\pi}{9} v \bar{\omega} c^3 (\zeta_0^2 - 1)^2 \Sigma \frac{2l+1}{2} \frac{(l-1)!}{(l+1)!} d_0^{l,l} \left[\frac{e^{\lambda \zeta_0} S_1^{1(3)}(\zeta_0, \lambda)}{e^{\lambda \zeta_0} S_1^{1(3)}(\zeta_0, \lambda)} \right] \end{aligned}$$

où l'indice l signifie une dérivée par rapport à ζ_0

Les formules donnant \bar{V}_ϕ et $\bar{\Gamma}_3$ s'appliquent aussi au modèle ellipsoïdal aplati moyennant les substitutions de $\pm j\zeta$ à ζ et de $\pm jc$ à c . Le bâtonnet infiniment long de rayon $\frac{d}{2}$ peut être approximé par un ellipsoïde allongé pour lequel on a $c \rightarrow \infty$, $\zeta_0 \rightarrow 0$ avec $c \zeta_0 \rightarrow \frac{d}{2}$; de même, le disque circulaire de rayon $\frac{d}{2}$ est un ellipsoïde aplati dégénéré avec $\zeta \rightarrow 0$ et $c \rightarrow \frac{d}{2}$.

2.1.2. Autour de l'axe transverse

La vitesse d'un point du liquide étant repérée par rapport à des axes qui coïncident à l'instant t avec les axes principaux de la particule d'équation

$\frac{X^2}{a_1^2} + \frac{Y^2}{a_2^2} + \frac{Z^2}{a_3^2} = 1$ et tournant autour de OX , on a à résoudre le système d'équations :

$$\nabla_{\sim}^2 \bar{V}_{\sim} - \frac{P}{v} \bar{V}_{\sim} = \frac{1}{\mu_0} \nabla_{\sim} \bar{P}_{\sim}$$

$$\nabla_{\sim} \cdot \bar{V}_{\sim} = 0$$

avec les conditions aux limites :

$$- \bar{v}_z \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad P' \rightarrow P'_0 \quad \text{à} \quad \infty$$

- le fluide adhère à la paroi

$$\bar{v}_{zs} = \begin{cases} \bar{v}_x = 0 \\ \bar{v}_y = - \bar{\omega} z \\ \bar{v}_z = + \bar{\omega} y \end{cases}$$

Comme dans le cas stationnaire $\nabla^2 \bar{P}' = 0$ de sorte que formellement la solution générale est :

$$\bar{v}_{zs} = - \frac{\nu}{P \mu_0} \nabla^2 \bar{P}' + \bar{V}'$$

avec :

$$\nabla^2 \bar{V}' = \frac{P}{\nu} \bar{V}'$$

La marche systématique des calculs étant longue et laborieuse, nous ne donnons ici que les principales étapes, d'autant que notre but est de discuter de l'impact de Γ sur le mouvement brownien.

Le point de départ est la solution de EDWARDES (119) du régime stationnaire :

$$V_X = - \sigma_1 \omega (a_1^2 - a_3^2) \lambda_1 \frac{\partial \chi_1}{\partial X}$$

$$V_Y = - \sigma_1 \omega (a_1^2 \beta' + a_3^2 \gamma') Z + \sigma_1 \omega (\gamma' - \beta') \lambda_1 Z - \sigma_1 \omega (a_1^2 - a_3^2) \lambda_1 \frac{\partial \chi_1}{\partial Y}$$

$$V_Z = \sigma_1 \omega (a_1^2 \beta' + a_3^2 \gamma') Y + \sigma_1 \omega (\gamma' - \beta') \lambda_1 Y - \sigma_1 \omega (a_1^2 - a_3^2) \frac{\partial \chi_1}{\partial Z}$$

$$P' = P'_0 - 2\sigma_1 \omega \mu_0 (a_1^2 - a_3^2) \frac{a_1^2 + \lambda_1}{X} \frac{\partial \chi_1}{\partial X}$$

où :

λ_1 est tel que $a_1^2 + \lambda_1$, $a_3^2 + \lambda_1$ sont les carrés des demi-axes d'ellipsoïdes homofocaux à la particule.

$$\chi_1 = \gamma Z \int_{\lambda_1}^{\infty} \frac{dx}{(a_1^2 + x)^2 (a_3^2 + x)^{3/2}} \quad \nabla^2 \chi_1 = 0$$

$$\beta' = \int_{\lambda_1}^{\infty} \frac{dx}{(a_1^2 + x)^2 (a_3^2 + x)^{1/2}} \quad \gamma' = \int_{\lambda_1}^{\infty} \frac{dx}{(a_1^2 + x) (a_3^2 + x)^{3/2}}$$

$$\sigma_1 = \frac{1}{a_1^2 \beta'_0 + a_3^2 \gamma'_0} \quad \beta'_0 = \beta'(\lambda_1 = 0) \quad \gamma'_0 = \gamma'(\lambda_1 = 0)$$

Pour la suite des calculs, il est nécessaire d'exprimer les composantes de \vec{V} en coordonnées ellipsoïdales :

$$V_X = -\sigma_1 \omega \sum_1^{\infty} (4l+3) \frac{(2l-1)!}{(2l+1)!} P_{2l+1}^2(\eta) Q_{2l+1}^2(\zeta) (\zeta^2 - \zeta_0^2) \sin 2\phi$$

$$V_Y = -c \omega \zeta_0 \frac{Q_1^0(\zeta)}{Q_1^0(\zeta_0)} P_1^0(\eta) + \sigma_1 \omega \left(\frac{Q_1^0(\zeta)}{Q_1^0(\zeta_0)} - 1 \right) P_1^0(\eta)$$

$$+ \sigma_1 \omega \sum_0^{\infty} (4l+3) P_{2l+1}^0(\eta) Q_{2l+1}^0(\zeta) (\zeta^2 - \zeta_0^2)$$

$$+ \sigma_1 \omega \sum_1^{\infty} (4l+3) \frac{(2l-1)!}{(2l+1)!} P_{2l+1}^2(\eta) Q_{2l+1}^2(\zeta) (\zeta^2 - \zeta_0^2) \cos 2\phi$$

$$V_Z = -c \omega (\zeta_0^2 - 1)^{1/2} \frac{Q_1^1(\zeta)}{Q_1^1(\zeta_0)} P_1^1(\eta) \sin \phi + 2\sigma_1 \omega \left[\frac{\zeta_0}{(\zeta_0^2 - 1)^{1/2}} \frac{Q_1^1(\zeta)}{Q_1^1(\zeta_0)} - \right.$$

$$\left. - \frac{\zeta}{(\zeta^2 - 1)^{1/2}} \right] P_1^1(\eta) \sin \phi - 2\sigma_1 \omega \sum_0^{\infty} (4l+3) \frac{2l!}{(2l+2)!} P_{2l+1}^1(\eta) Q_{2l+1}^1(\zeta) (\zeta^2 - \zeta_0^2)^2 \sin \phi$$

On a de même :

$$P' = - \frac{4 \sigma_1 \omega \mu_0}{c} \sum_1^{\infty} (4l+1) \frac{(2l-1)!}{(2l+1)!} P_{2l}^1(\eta) Q_{2l}^1(\zeta) \sin \phi + P'_0$$

$$\frac{\partial P'}{\partial X} = - \frac{\sigma_1 \omega \mu_0}{c^2} \sum_1^{\infty} (4l+3) \frac{(2l)!}{(2l+2)!} P_{2l+1}^2(\eta) Q_{2l+1}^2(\zeta) \sin 2\phi$$

$$\frac{\partial P'}{\partial Y} = - \frac{\sigma_1 \omega \mu_0}{c^2} \sum_1^{\infty} (4l+3) 2l(2l+3) P_{2l+1}^0(\eta) Q_{2l+1}^0(\zeta)$$

$$- \frac{\sigma_1 \omega \mu_0}{c} \sum_1^{\infty} (4l+3) \frac{(2l)!}{(2l+2)!} P_{2l+1}^2(\eta) Q_{2l+1}^2(\zeta) \cos 2\phi$$

$$\frac{\partial P'}{\partial Z} = \frac{2\sigma_1 \omega \mu_0}{c^2} \sum_1^{\infty} (4l+3) 2l(2l+3) \frac{(2l)!}{(2l+2)!} P_{2l+1}^1(\eta) Q_{2l+1}^1(\zeta) \sin \phi$$

La forme des relations en régime permanent et le fait que \bar{V}' se développe sur la base des fonctions ellipsoïdales, incitent à poser (126) :

$$\begin{aligned} \bar{V}_X = & - \frac{\bar{\omega}}{\lambda^2} \sum_1^{\infty} A_l (4l+3) \frac{(2l)!}{(2l+2)!} P_{2l+1}^2 Q_{2l+1}^2 \sin 2\phi \\ & + \frac{\bar{\omega}}{\lambda^2} \sum_1^{\infty} A_l (4l+3) \frac{(2l)!}{(2l+2)!} \sum_1^{\infty} \frac{4l'+3}{4l+3} \cdot \frac{(2l+3)!}{(2l-1)!} \frac{(2l'-1)!}{(2l'+3)!} \times \\ & \times d_{2l-1}^{2,2l'+1} Q_{2l+1}^2(\zeta_0) P_{s,2l'+1}^2 \frac{S_{2l'+1}^{2(3)}}{S_{2l'+1}^2(\zeta_0)} \sin 2\phi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bar{V}_Y = & -c \bar{\omega} \zeta_0 \sum_0^{\infty} \frac{4l+3}{3} d_1^{0,2l+1} P_{s,2l+1}^0 \frac{S_{2l+1}^{0(3)}}{S_{2l+1}^{0(3)}(\zeta_0)} \\
& + \frac{\bar{\omega}}{\lambda^2} \sum_1^{\infty} A_1 (4l+3) 2l(2l+3) P_{2l+1}^0 Q_{2l+1}^0 \\
& - \frac{\bar{\omega}}{\lambda^2} \sum_1^{\infty} A_1 (4l+3) 2l(2l+3) \sum_1^{\infty} \frac{4l'+3}{4l+3} d_{2l+1}^{0,2l'+1} Q_{2l+1}^0(\zeta_0) P_{s,2l'+1}^0 \frac{S_{2l'+1}^{0(3)}}{S_{2l'+1}^{0(3)}(\zeta_0)} \\
& + \frac{\bar{\omega}}{\lambda^2} \sum_1^{\infty} A_1 (4l+3) \frac{(2l)!}{(2l+2)!} P_{2l+1}^2 Q_{2l+1}^2 \cos 2\phi \\
& - \frac{\bar{\omega}}{\lambda^2} \sum_1^{\infty} A_1 (4l+3) \frac{(2l)!}{(2l+1)!} \sum_1^{\infty} \frac{4l'+3}{4l+3} \frac{(2l+3)!}{(2l-1)!} \frac{(2l'-1)!}{(2l'+3)!} d_{2l-1}^{2,2l'+1} Q_{2l+1}^2(\zeta_0) \times \\
& \times P_{s,2l'+1}^2 \frac{S_{2l'+1}^{2(3)}}{S_{2l'+1}^{2(3)}(\zeta_0)} \sin \phi
\end{aligned}$$

$$\bar{V}_Z = -c \bar{\omega} (\zeta_0^2 - 1)^{1/2} \sum_0^{\infty} \frac{2}{3} (4l+3) \frac{(2l)!}{(2l+2)!} d_0^{1,2l+1} P_{s,2l+1}^1 \frac{S_{2l+1}^{1(3)}}{S_{2l+1}^{1(3)}(\zeta_0)} \sin \phi$$

$$- \frac{\bar{\omega}}{\lambda^2} \sum_1^{\infty} A_1 2(4l+3) \frac{(2l)!}{(2l+2)!} 2l(2l+3) P_{2l+1}^1 Q_{2l+1}^1 \sin \phi$$

$$+ \frac{\bar{\omega}}{\lambda^2} \sum_1^{\infty} A_1 2(4l+3) \frac{(2l)!}{(2l+2)!} \sum_1^{\infty} \frac{4l'+3}{4l+3} \frac{(2l+2)!}{(2l)!} \frac{(2l')!}{(2l'+2)!} d_{2l}^{1,2l'+1} Q_{2l+1}^1(\zeta_0) \times$$

$$\times P_{s,2l'+1}^1 \frac{S_{2l'+1}^{1(3)}}{S_{2l'+1}^{1(3)}(\zeta_0)} \sin \phi$$

$$\bar{P}' = -\frac{4 \mu_0 \bar{\omega}}{c} \sum_1^{\infty} A_1 \left[(4l+1) \frac{(2l-1)!}{(2l+1)!} + (l-1) \frac{(2l-1)!}{(2l)!} \right] P_{2l}^1 Q_{2l}^1 \sin \phi$$

$$+ \frac{4 \mu_0 \bar{\omega}}{c} \sum_1^{\infty} A_1 1 \frac{(2l+1)!}{(2l+2)!} P_{2l+2}^1 Q_{2l+2}^1 \sin \phi + P'_0$$

où les coefficients A_l dépendent de c , λ et ζ_0 . Ils sont déterminés par la condition d'incompressibilité du milieu $\nabla \cdot \underline{V} = 0$. Lorsque celle-ci est appliquée aux relations précédentes, on constate que seules subsistent les fonctions $P_{s,2l}^1$, $S_{2l}^{1(3)} \sin \phi$ avec l variant de 1 à ∞ :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \underline{V} = & \sum_1^{\infty} A_l (4l+3) \frac{(2l)!}{(2l+2)!} \sum_1^{\infty} \alpha_l^1(\zeta_0, \lambda) P_{s,2l}^1 S_{2l}^{1(3)} \sin \phi \\ & - \sum_1^{\infty} A_l (4l+3) 2l(2l+3) \sum_1^{\infty} \beta_l^1(\zeta_0, \lambda) P_{s,2l}^1 S_{2l}^{1(3)} \sin \phi \\ & + \sum_1^{\infty} A_l 2(4l+3) \frac{(2l)!}{(2l+2)!} \sum_1^{\infty} \gamma_l^1(\zeta_0, \lambda) P_{s,2l}^1 S_{2l}^{1(3)} \sin \phi \\ & - c \lambda^2 \zeta_0 \sum_1^{\infty} d_l^1(\zeta_0, \lambda) P_{s,2l}^1 S_{2l}^{1(3)} \sin \phi \\ & - c \lambda^2 (\zeta_0^2 - 1)^{1/2} \sum_1^{\infty} c_l^1(\zeta_0, \lambda) P_{s,2l}^1 S_{2l}^{1(3)} \sin \phi \end{aligned}$$

La résolution du système correspondant à chaque valeur de l fournit les coefficients A_l . Pour de faibles valeurs de λ , on peut faire un calcul approché et vérifier qu'à la limite $\lambda \rightarrow 0$, $A_l \rightarrow A_{l0} \rightarrow \sigma_l$ (régime permanent).

L'expression générale du couple hydrodynamique mentionnée en 2.1.1. montre qu'il ne possède qu'une composante dirigée suivant l'axe de rotation OX. Tous calculs faits, il vient :

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma}_1 = & -\frac{4}{3} c^3 \mu_0 \bar{\omega} \zeta_0 (\zeta_0^2 - 1) + \frac{4}{3} c^2 \mu_0 \bar{\omega} A_1 (\zeta_0^2 - 1)^{1/2} Q_2^1(\zeta_0) \\ & + \frac{2}{3} c^3 \mu_0 \bar{\omega} \zeta_0^2 (\zeta_0^2 - 1) \sum_0^{\infty} \frac{4l+3}{3} (d_1^{0,2l+1})^2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[\text{Log } S_{2l+1}^{0(3)} \right]_{\zeta = \zeta_0} \\ & + \frac{2}{3} c^3 \mu_0 \bar{\omega} (\zeta_0^2 - 1)^2 \sum_0^{\infty} \frac{2}{3} (4l+3) \frac{(2l)!}{(2l+2)!} (d_1^{1,2l+1})^2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[\text{Log } S_{2l+1}^{1(3)} \right]_{\zeta = \zeta_0} \end{aligned}$$

$$+ \frac{2}{3} \frac{c^2}{\lambda^2} \mu_0 \bar{\omega} \zeta_0 (\zeta_0^2 - 1) \sum_1^{\infty} A_1 (4l+3)(2l)(2l+3) \sum_1^{\infty} \frac{4l'+3}{4l+3} d_{2l+1}^{0,2l'+1} d_1^{0,2l'+1} \times$$

$$\times Q_{2l+1}^0(\zeta_0) \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[\text{Log } S_{2l+1}^{0(3)} \right]_{\zeta = \zeta_0}$$

$$+ \frac{2}{3} \frac{c^2}{\lambda^2} \mu_0 \bar{\omega} (\zeta_0^2 - 1)^{3/2} \sum_1^{\infty} A_1 2(4l+3) \frac{(2l)!}{(2l+2)!} 2l(2l+3) \sum_1^{\infty} \frac{4l'+3}{4l+3} \frac{(2l+2)!}{(2l)!} \times$$

$$\times d_{2l}^{1,2l'+1} d_0^{1,2l'+1} Q_{2l+1}^1(\zeta_0) \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[\text{Log } S_{2l+1}^{1(3)} \right]_{\zeta = \zeta_0}$$

En faisant tendre λ vers 0, on retrouve le résultat du régime permanent ; de même, si $c \rightarrow 0$ avec $\zeta_0 \rightarrow \infty$ et tel que $c\zeta_0 \rightarrow R$, on voit apparaître la solution du modèle sphérique.

2.2. Application au mouvement brownien :

Les deux couples de frottement, l'un autour de l'axe de révolution et l'autre autour d'un axe transverse, peuvent s'écrire :

$$\bar{\Gamma}_3 = -\bar{\omega}_3 \bar{C}_3 \quad \bar{\Gamma}_1 = -\bar{\omega}_1 \bar{C}_1$$

où \bar{C}_3 et \bar{C}_1 sont les coefficients de frottement donnés précédemment.

On en déduit immédiatement l'expression des deux principales fonctions de corrélation (127) :

$$\bar{G}_3 = k_B T \bar{C}_3 \quad \bar{G}_1 = k_B T \bar{C}_1$$

$$\bar{\Phi}_3 = \frac{k_B T}{I_3 p + \bar{C}_3} \quad \bar{\Phi}_1 = \frac{k_B T}{I_1 p + \bar{C}_1}$$

Leur comportement au voisinage des points limites est :

$$G_3(t) \underset{t \rightarrow 0}{\approx} \delta(t) \quad G_3(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} A_3 t^{-5/2} \quad G_1(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} A_1 t^{-5/2}$$

$$\Phi_3(t)_{t \rightarrow 0} \approx \Phi_3(0) (1 - B_3 t^{1/2} + \dots) \quad \Phi_3(t)_{t \rightarrow \infty} \approx c_3 t^{-5/2}$$

$$\Phi_1(t)_{t \rightarrow \infty} \approx c_1 t^{-5/2}$$

où $A'_1, A'_3, B_3, C_1, C_3$ sont des fonctions de c et ζ_0 , donc des demi-axes a_1 et a_3 de l'ellipsoïde.

A titre d'exemple, on montre que :

$$C_3 = \frac{3}{4\pi} \frac{c^3}{v^{3/2}} D_3 K(\zeta_0) \quad C_1 = \frac{3}{4\pi} \frac{c^3}{v^{3/2}} D_1 K(\zeta_0)$$

avec

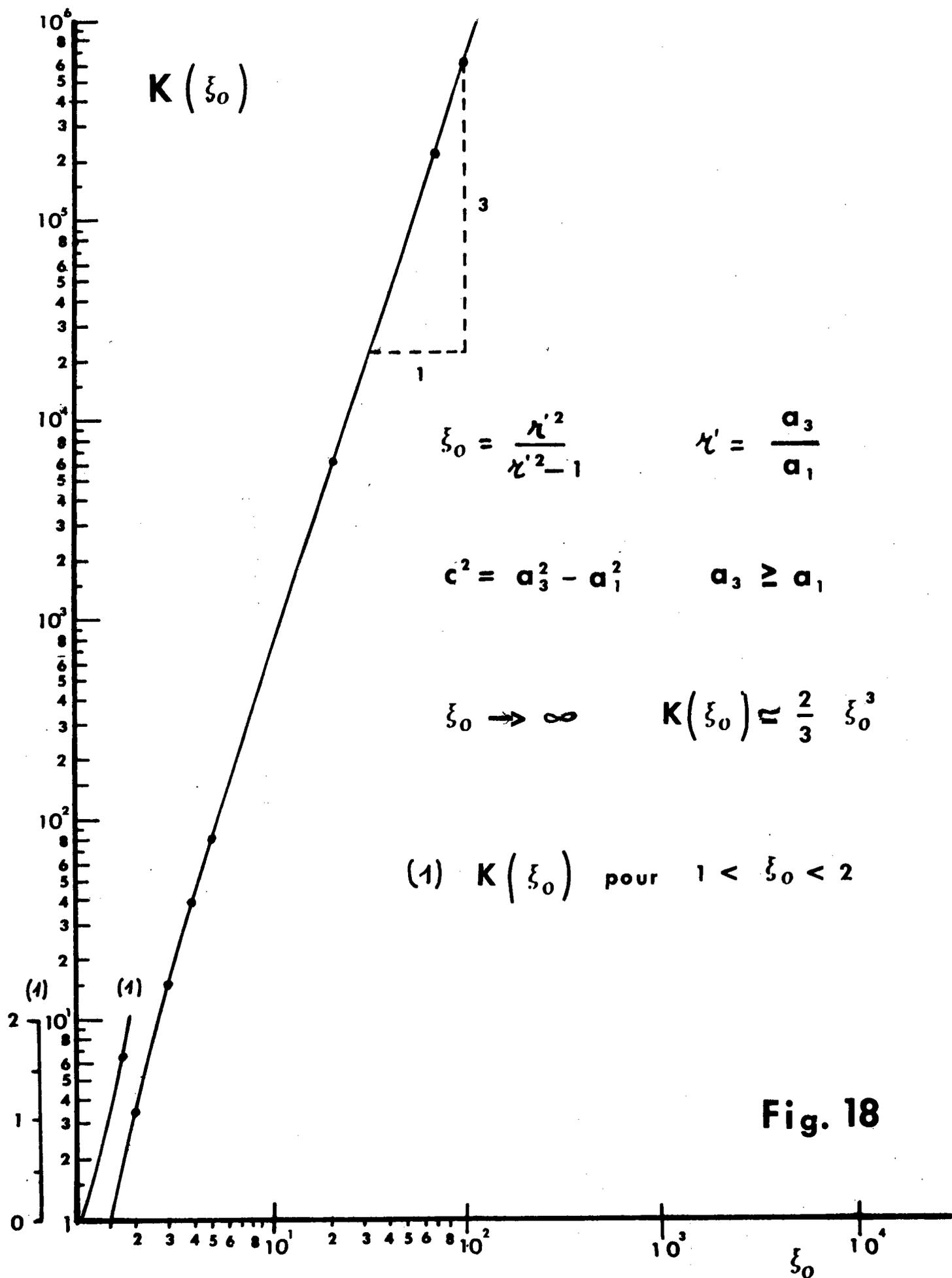
$$K(\zeta_0) = \frac{4}{q} \zeta_0 - \frac{4}{q} \frac{Q_0^1 + \frac{1}{5} Q_3^1}{Q_1^1} - \frac{2}{45} (\zeta_0 - 3 \zeta_0^2) (\zeta_0^2 - 1)^{1/2} Q_3^1 \\ - \frac{8}{45} \zeta_0 (\zeta_0^2 - 1)^{1/2} Q_2^1 - (\zeta_0^2 - 1)^{3/2} (\zeta_0^2 Q_1^1 - \frac{23}{300} Q_1^1 - \frac{2}{45} Q_3^1)$$

Sur la figure 18, on a tracé la courbe représentative de $K(\zeta_0)$ en fonction de ζ_0 , c'est-à-dire aussi en fonction de $\frac{r'^2}{r'^2-1}$. Lorsque $\zeta_0 \rightarrow \infty$ alors

$K(\zeta_0) \rightarrow \frac{2}{3} \zeta_0^3$; si en même temps $c \rightarrow 0$, de telle sorte que $c \zeta_0 \rightarrow a$, on revient au cas de la sphère.

Les coefficients de diffusion instantanés tendent vers leur valeur traditionnelle comme $t^{-3/2}$.

En comparant ces résultats à ceux de la sphère, on constate un comportement semblable de $\Phi_3(t)_{t \rightarrow 0}$, que l'on peut attribuer à la similitude de la structure de l'écoulement.



Par contre $\phi_1(t)_{t \rightarrow 0}$ ne semble pas présenter la même allure. La forme exacte est difficile à préciser car au voisinage de $p \approx \infty$, on ne possède que très peu de renseignements sur les fonctions elliptiques. Le comportement est encore le même pour $\phi_3(t)$ ou $\phi_1(t)$ lorsque $t \rightarrow \infty$.

Cette dernière constatation est particulièrement intéressante ; il semble, en effet, que cette loi asymptotique ne dépende pas de la forme de la particule, mais plutôt de la dimensionnalité de l'écoulement qu'elle produit.

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

CHAPITRE VI : TENTATIVE D'EXTENSION A UNE PARTICULE QUELCONQUE

Comme on pouvait s'y attendre, l'étude du mouvement se complique à mesure que la particule devient plus complexe ; en pratique le champ des vitesses que crée sa rotation ne peut être décrit complètement que pour des modèles simples, sphère ou ellipsoïde de révolution.

Cependant nous avons vu sur ces exemples que les F.A.C. paraissent insensibles à la forme de la particule lorsque le temps devient très grand.

Nous allons chercher à le confirmer en utilisant une technique qui évite le calcul du champ d'écoulement.

Pour cela nous réutilisons la seconde méthode qui a permis d'établir $G(t)$ au chapitre précédent, avec un $\underset{\sim}{A}(t)$ simplifié.

1. Absence de couplage rotation/translation

Après avoir testé la méthode sur la sphère, nous l'appliquons à l'ellipsoïde scalène puis la généralisons à une particule quelconque en indiquant les conditions de découplage.

Examinons d'abord la sphère. Ecrivons le couple $\underset{\sim}{A}(t)$ sous la forme :

$$\underset{\sim}{A}(t) = 6 \mu_0 \int_{\Delta} \underset{\sim}{\Omega}(\underset{\sim}{R}, t) \underset{\sim}{dR}$$

formule de FAXEN du régime permanent dans laquelle nous considérons que $\underset{\sim}{\Omega}$ varie avec le temps et qui constitue une approximation de l'expression exacte du chapitre V.

Après transformation de FOURIER spatiale, il vient :

$$\underset{\sim}{A}(t) = 8\pi \mu_0 a^3 \int_{\sim} \underset{\sim}{\Omega}(q, t) \left[\frac{\sin q a}{q^3 a^3} - \frac{\cos q a}{q^2 a^2} \right] d\underset{\sim}{q}$$

D'autre part, on a :

$$\langle \underset{\sim}{V}(q', 0) \underset{\sim}{V}(q'', t) \rangle = \frac{2k_B T}{\rho_0 \mu_0} \frac{1}{(2\pi)^3} \left(1 - \frac{\underset{\sim}{q}' \underset{\sim}{q}'}{\underset{\sim}{q}'^2} \right) e^{-\frac{\mu_0 q'^2 t}{\rho_0}} \delta(\underset{\sim}{q}' + \underset{\sim}{q}'')$$

et par suite :

$$\langle \underset{\sim}{\Omega}(q', 0) \underset{\sim}{\Omega}(q'', t) \rangle = -\frac{k_B T}{2\rho_0 \mu_0} \frac{1}{(2\pi)^3} \left(1 - \frac{\underset{\sim}{q}' \underset{\sim}{q}'}{\underset{\sim}{q}'^2} \right) \underset{\sim}{q}'^2 e^{-\frac{\mu_0 q'^2 t}{\rho_0}} \delta(\underset{\sim}{q}' + \underset{\sim}{q}'')$$

La fonction de corrélation $G(t)$ est alors :

$$\begin{aligned} G_i(t) &\approx \int q^2 \left(1 - \frac{q_i^2}{q^2} \right) e^{-\frac{\mu_0 q^2 t}{\rho_0}} \left(\frac{\sin q a}{q^3 a^3} - \frac{\cos q a}{q^2 a^2} \right) d\underset{\sim}{q} \\ &\approx \int q^2 e^{-\frac{\mu_0 q^2 t}{\rho_0}} \left(\frac{\sin q a}{q^3 a^3} - \frac{\cos q a}{q^2 a^2} \right) q^2 dq \end{aligned}$$

Le comportement de $G(t)$ pour $t \rightarrow \infty$, c'est-à-dire aussi lorsque $q \rightarrow$ peut s'écrire :

$$G_i(t)_{t \rightarrow \infty} \approx \int q^4 e^{-\frac{\mu_0 q^2 t}{\rho_0}} dq$$

et par le changement de variables $q' = \sqrt{t} q$, on voit que :

$$G_i(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} t^{-5/2}$$

Intéressons-nous maintenant à l'ellipsoïde scalène.

PERES (128) donne la formule suivante :

$$A_1(t) = 4 \int_S (C_0 V_3 n_2 - B_0 V_2 n_3) ds$$

dans laquelle C_0 , B_0 sont des constantes qui dépendent des caractéristiques géométriques de la particule et \vec{n} , le vecteur unitaire de la normale intérieure à S .

Transformons cette intégrale en une intégrale de volume.

$$A_1(t) = 4 \int_{\Delta} (C_0 \frac{\partial V_3}{\partial Y} - B_0 \frac{\partial V_2}{\partial Z}) d\tau$$

Par le changement de variable $X = X' a_1$, $Y = Y' a_2$, $Z = Z' a_3$, l'ellipsoïde scalène devient une sphère de rayon unité ; appliquons ensuite la transformation de FOURIER spatiale, il vient pour $q \rightarrow 0$:

$$A_1(t) \approx \int \left\{ C'_0 \left[jq_2 V_3(q,t) \right] - B'_0 \left[jq_3 V_2(q,t) \right] \right\} dq$$

On vérifie alors, comme pour la sphère, que

$$G_1(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} \int q^4 e^{-\frac{\mu_0 q^2 t}{\rho_0}} dq \approx t^{-5/2}$$

Dans le cas d'un solide fini, de surface S , mais de forme quelconque, on montre que la force $\underset{\sim}{F}$ et le couple $\underset{\sim}{A}$ sont données par les formules générales (128) :

$$\underset{\sim}{F}_1 = \int_S (V_1 \phi_1 + V_2 \phi_2 + V_3 \phi_3) dS$$

$$\underset{\sim}{A}_1 = \int_S (V_1 \psi'_1 + V_2 \psi'_2 + V_3 \psi'_3) dS$$

où les fonctions ϕ_j et ψ'_j sont calculées en tout point de S .

Ces formules, on le sait, supposent la particule au repos. Or, en régime indépendant du temps, il y a une équivalence entre un solide au repos dans un liquide en écoulement et un solide en mouvement dans un liquide au repos. Cette remarque permet d'acquérir certains renseignements sur les fonctions ϕ_j et ψ'_j . En particulier, pour des particules homogènes à isotropie sphérique (sphère, cube, etc...) ou possédant un axe de révolution plus un plan qui lui est orthogonal (ellipsoïde de révolution, cylindre, sphères, etc...) ou encore ayant trois plans de symétrie trirectangles (ellipsoïdes scalènes, etc...) c'est-à-dire pour lesquelles il n'existe pas de couplage translation-rotation, on peut montrer que le système d'équations précédentes se simplifie et devient :

$$\underset{\sim}{F}_1 = \int_S V_1 \phi_1 dS \qquad \underset{\sim}{A}_1 = \int_S (V_2 \psi'_2 + V_3 \psi'_3) dS$$

Si on déplace la particule avec une vitesse $V_{\sim 2}$ constante, alors

$$\int \psi'_2 dS = 0$$

Cette remarque vaut aussi pour ψ'_3 .

Considérons maintenant l'intégrale $\int_S V_2 \psi'_2 dS$ extraite de A .

$$\int_S V_2 \psi'_2 dS = \int_S \psi'_2 \left(\int_{\sim} V_2(q,t) e^{-jR \cdot q} dq \right) dS = \int V_2(q,t) \left(\int_S \psi'_2 e^{-jR \cdot q} dS \right) dq_{\sim}$$

En supposant q_{\sim} petit sous le signe intégrale, on obtient en première approximation :

$$\int_S V_2 \psi'_2 dS \approx \int_{\sim} V_2(q,t) (a_0 q_1 + b_0 q_2 + c_0 q_3) dq_{\sim}$$

de sorte que :

$$A_1(t) \approx \int \left[V_2(q,t) (a_0 q_1 + b_0 q_2 + c_0 q_3) + V_3(q,t) (a'_0 q_1 + b'_0 q_2 + c'_0 q_3) \right] dq_{\sim}$$

tous calculs faits, on est conduit au même résultat que pour l'ellipsoïde c'est-à-dire que $G_1(t)_{t \rightarrow \infty} \approx t^{-5/2}$. Cette loi est évidemment la même pour $G_2(t)$ ou $G_3(t)$. D'autre part, à partir de la relation entre $G(t)$ et $\Phi(t)$ (V,1,1), il est facile de voir que $\Phi_i(t)_{t \rightarrow \infty} \approx t^{-5/2}$.

Nous confirmons donc que, en l'absence de couplage, les fonctions d'autocorrélation sont insensibles à la forme de la particule.

2. Cas général où il y a couplage

Si le solide ne possède aucune des symétries précédentes, il apparaît alors un couplage translation-rotation, ce qui signifie qu'il ne peut pas se mouvoir librement en translation sans tourner et inversement ; s'il est au repos dans un liquide animé d'une vitesse uniforme, il est à la fois soumis à une force et à un couple.

Le modèle le plus typique répondant à cette définition est l'hélice.

En général, il n'est pas possible de simplifier les formules de la force \tilde{F}_i et du couple \tilde{A}_i (voir aussi chapitre I), de sorte qu'on montre que :

$$\langle \tilde{F}_i \tilde{F}_i(t) \rangle_{t \rightarrow \infty} \approx \langle \tilde{F}_i \tilde{A}_i(t) \rangle_{t \rightarrow \infty} \approx \langle \tilde{A}_i \tilde{A}_i(t) \rangle_{t \rightarrow \infty} \approx \int e^{-\frac{\mu_0 q^2 t}{\rho_0}} q^2 dq \approx t^{-\frac{3}{2}}$$

Ainsi, par suite du couplage, toutes ces fonctions de corrélations décroissent comme $t^{-3/2}$, c'est-à-dire comme la fonction de corrélation des forces aléatoires lorsqu'il n'y a pas couplage.

Si le comportement des fonctions de corrélations des forces, couples ou force-couple aléatoires à temps élevé est facile à obtenir, il n'en va pas de même pour les fonctions de corrélations des vitesses. En effet, la relation entre ces fonctions est (129) :

$$k_B T \left[m \delta_{\beta_1} + I \delta_{\beta_2} \right] \frac{d\phi^{\alpha\beta}}{dt} = - \sum_{\mu=1}^2 \int_0^t G^{\beta\mu}(t-s) \cdot \phi^{\alpha\mu}(s) ds$$

dans laquelle ϕ^{11} , ϕ^{22} , ϕ^{12} , ϕ^{21} désignent respectivement les fonctions de corrélation des vitesses de translation, de rotation, et de couplage des vitesses, tandis que G^{11} , G^{22} , G^{12} , G^{21} sont les fonctions de corrélation pour les forces, couples, force-couple, dont nous avons donné précédemment la loi de décroissance en t .

En particulier, on peut constater que ϕ^{22} dépend des quatre fonctions $G^{\beta\mu}$ et il n'est pas possible de se prononcer sur son comportement à t élevé puisque les coefficients numériques de $t^{-3/2}$ dans les $G^{\beta\mu}$ ne sont pas connus.

3. Lois asymptotiques et dimensionalité de l'écoulement

Jusqu'ici l'écoulement du liquide autour de la particule a été supposé tridimensionnel, on peut se demander ce que deviennent les formes précédentes lorsque l'écoulement est bidimensionnel (ou plan), par exemple autour d'un cylindre circulaire de longueur très grande devant les dimensions transversales et tournant autour de son axe. Il suffit de transposer les expressions précédentes au cas plan ; on obtient :

$$G_i(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} \quad \phi_i(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} t^{-2}$$

La détermination directe du couple instantané qui s'exerce sur l'unité de longueur du cylindre infiniment long, conduit à :

$$G_i(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} \quad \phi_i(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} \frac{d^2}{dt^2} \left[\theta(t) \text{Log } t \right] \approx t^{-2}$$

au sens des distributions ($\theta(t)$ est la fonction échelon). Ce résultat est donc conforme à l'étude générale.

Les expressions des fonctions de corrélations sont formellement valables quel que soit le nombre de dimensions, de sorte que leurs comportements

asymptotiques peuvent se résumer comme suit :

- il n'y a pas couplage translation-rotation, alors

$$t \rightarrow \infty \quad G_i(t) \approx \phi_i(t) \approx t^{-(1 + \frac{n}{2})}$$

- il y a couplage translation-rotation, alors

$$t \rightarrow \infty \quad \langle F_i F_i(t) \rangle \approx \langle F_i A_i(t) \rangle = \langle A_i A_i(t) \rangle \approx t^{-\frac{n}{2}}$$

où n représente la dimensionalité de l'écoulement.

4. Passage de la particule à la molécule

Ces formules sont à rapprocher de celles de la translation pure. Dans ce cas, la loi est en $t^{-n/2}$, donc identique à celle du couplage. Elle fut découverte par ALDER et WAINWRIGHT (130) par simulation sur ordinateur d'un calcul de dynamique des molécules (modèle du disque ou de la sphère) d'un fluide à différentes densités. L'aspect théorique fut envisagé d'abord par DORFMAN et COHEN (131) (théorie cinétique), puis par ERNST, HAUGE et VAN LEUVEN (132), à partir de la notion d'équilibre local d'un fluide, notion qui permet aussi, grâce à la méthode des fonctions de corrélation, de donner une formulation compacte des coefficients de transport. La corrélation de l'ensemble des intégrants intervenant dans les expressions des coefficients de viscosité et de conductibilité thermique a été étudiée en détail par POMEAU (133) et elle conduit toujours à la même loi en $t^{-n/2}$.

Cette brève revue bibliographique concerne il est vrai les liquides purs. Mais on sait depuis quelques années qu'il existe beaucoup de points communs entre la dynamique d'une molécule de liquide et celle d'une grosse particule immergée dans le liquide. Ainsi, par exemple, ALDER et WAINWRIGHT (134) ont montré, toujours par simulation sur ordinateur, que le coefficient de frottement de translation d'une molécule en forme de sphère appartenant à un liquide pur est égal à $4\pi \mu_0 a$, résultat identique à celui qu'on calculerait pour une sphère macroscopique avec glissement à la paroi. Plus généralement, diverses constatations expérimentales semblent confirmer que l'on passe progressivement du frottement sans glissement au frottement avec glissement (135-137) à mesure que la taille de la molécule diminue. Si donc le lien est effectivement réalisé entre les phénomènes de diffusion macroscopique et microscopique, on peut penser qu'alors nos résultats seront encore valables à l'échelle moléculaire.

5. Perspectives de vérification expérimentale des lois asymptotiques

BOON et BOUILLER (138), utilisant la spectroscopie RAYLEIGH (fonction d'autocorrélation du courant photoélectrique) sur des sphères de polystyrène (diamètre $\approx 0,2 \mu$) en suspension dans du méthanol ont conclu que leurs résultats sont compatibles avec un effet en $t^{-3/2}$ lorsque t est grand. Il n'est pas impossible que cette technique puisse aussi mettre en évidence un effet en $t^{-5/2}$.

Récemment, FEDELE et KIM (139) ont tenté de mesurer $\phi(t)$ de la translation pour une particule en suspension dans un gaz à différentes pressions, en photographiant ses déplacements pendant des intervalles de temps très courts.

Leurs résultats montrent que dès que t dépasse un temps caractéristique de la particule, il y a un désaccord très net avec une décroissance exponentielle de $\phi(t)$ et un accord satisfaisant avec la loi en $t^{-3/2}$. En fait, la courbe expérimentale prévoit un exposant un peu supérieur à $-3/2$, d'où, peut-être, une correction à apporter à la théorie. Cette méthode expérimentale d'étude de $\phi(t)$ est assez proche de celle d'OKAGAWA et MASON (38) observant par photographie le comportement en rotation des particules en forme de disque ou de cylindre dans un écoulement de couette (voir aussi première partie, chapitre III). Il est possible que cette technique puisse parvenir également à détecter le comportement de la fonction d'autocorrélation des vitesses angulaires avec des particules axy-symétriques de grandes tailles.

-0-0-0-0-0-0-0-0-

CONCLUSION GENERALE

Motivé initialement par l'étude des phénomènes hydrodynamiques, nous avons, dans la première partie de ce travail, souligné la parenté qui existe entre la biréfringence d'écoulement et la viscosité non-newtonienne ; en principe ces deux aspects de l'orientation dynamique peuvent se substituer l'un à l'autre. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés tout particulièrement à la fonction de distribution des orientations qui permet de les prévoir l'un et l'autre.

Nous avons montré de deux façons différentes que la série de PETERLIN qui la représente converge à tout gradient fini et pour tout allongement.

Ayant constaté que sa convergence est lente lorsque le modèle est très allongé ou très aplati, nous avons indiqué un moyen de construire une série plus satisfaisante à cet égard ; la confirmation numérique et l'essai de justification analytique laissent néanmoins subsister un problème d'optimisation du procédé.

Un examen critique des hypothèses traditionnelles qui sont à la base de la théorie, nous a conduit à revoir le mouvement brownien de rotation libre. La seconde partie de notre travail aborde ce vaste domaine au fond, sans négliger, à l'occasion, l'aspect méthodologique.

Nous avons déterminé pour l'ellipsoïde de révolution, et compte tenu de ses moments d'inertie, la fonction d'autocorrélation des vitesses angulaires -fonction décroissante du temps- dans deux hypothèses sur le frottement :

- proportionnalité à la vitesse angulaire : alors c'est une exponentielle dont l'argument n'est plus linéaire si on fait intervenir les produits des vitesses angulaires.
- le couple de frottement a la valeur que nous avons calculée en négligeant les produits des vitesses : alors elle s'apparente à une fonction hyperbolique. Il est clair que si l'on voulait tenir compte de ces produits, il faudrait les introduire dans le couple de frottement lui-même, donc dans la fonction d'autocorrélation.

Dans le cas d'une particule de géométrie plus compliquée, nous n'avons pu obtenir que le comportement à t infini de la fonction de corrélation et nous l'avons relié à la dimensionnalité de l'écoulement.

La généralisation de l'équation de diffusion des orientations nous a convaincu qu'il était nécessaire pour résoudre de connaître la fonction d'autocorrélation des vitesses. C'est donc de cette façon que nous avons procédé, dans le cas markovien, pour établir la fonction de distribution angulaire de l'ellipsoïde de révolution. A cette occasion, nous avons noté l'existence d'un couplage entre les deux composantes de la rotation, calculé les coefficients de diffusion correspondants et observé que seul le coefficient relatif à un axe transverse diffère de la formule bien connue lorsqu'on tient compte des produits des vitesses angulaires.

Bien entendu, on pourrait étendre le même calcul aux cas non-markoviens cités précédemment.

De même, notre analyse peut être appliquée à des modèles déformables comme l'haltère élastique ou le collier de perles qui sont utilisés pour représenter les macromolécules en chaîne.

Terminons en évoquant un prolongement possible de notre travail.

En comparant l'équation de diffusion de translation d'une particule sphérique et l'équation qui régit le comportement de la fonction de distribution de l'extrémité d'une chaîne gaussienne de longueur L , dont l'origine est fixée, on constate que l'on passe de la première à la seconde en substituant L à t . Cette analogie est encore plus frappante si on complique le modèle par exemple en choisissant la chaîne à longueur de persistance. En effet, pour ce type de macromolécule, la distance quadratique moyenne entre extrémités peut s'obtenir à partir d'une équation de LANGEVIN classique, dans laquelle la coordonnée curviligne du point courant de la chaîne remplace le temps t .

On devrait s'attendre à ce que cette analogie formelle se retrouve dans l'expression des termes homologues des coefficients de frottement. Dans l'affirmative, on aurait ainsi la possibilité de décrire ces deux phénomènes de diffusion à l'aide du même formalisme.

-0-0-0-0-0-0-0-0-

ANNEXE A

Calcul de $\langle \sin^4 \theta \sin^2 2\phi \rangle$ en fonction des valeurs moyennes intervenant en biréfringence

La fonction de distribution des orientations ρ est solution de :

$$H_1^2 \rho = \sigma \left[\frac{1}{2} (1 + b \cos 2\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{b}{2} \sin \theta \cos \theta \sin 2\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{3}{2} b \sin^2 \theta \sin 2\phi \right] \rho$$

Par le changement de variable $Z = \cos \theta$, il vient :

$$H_1^2 \rho = \sigma \left[\frac{1}{2} (1 + b \cos 2\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{b}{2} Z(1-Z^2) \sin 2\phi \frac{\partial}{\partial Z} - \frac{3}{2} b(1-Z^2) \sin 2\phi \right] \rho$$

avec

$$H_1^2 = \frac{\partial}{\partial Z} \left[(1-Z^2) \frac{\partial}{\partial Z} \right] + \frac{1}{1-Z^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Multiplions cette équation par la quantité $(1-Z^2) \sin 2\phi$ et sommons sur tout l'angle solide. On a d'abord :

$$\begin{aligned} \int_0^{4\pi} (1-Z^2)^2 \sin^2 2\phi \rho d\Omega &= \langle (1-Z^2)^2 \sin^2 2\phi \rangle \\ &= \frac{2}{3b} \int_0^{4\pi} (1-Z^2) \sin 2\phi \left[\frac{1}{2} (1 + b \cos 2\phi) \frac{\partial \rho}{\partial \phi} \right. \\ &\quad \left. - \frac{b}{2} Z(1-Z^2) \sin 2\phi \frac{\partial \rho}{\partial Z} - \frac{1}{\sigma} H_1^2 \rho \right] d\Omega \end{aligned}$$

Puis on vérifie que :

$$\frac{1}{2} \int_0^{4\pi} (1-Z^2) \sin 2\phi (1 + b \cos 2\phi) \frac{\partial \rho}{\partial \phi} d\Omega = - \langle (1-Z^2) (\cos 2\phi + b \cos 4\phi) \rangle$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^{4\pi} (1-Z^2)^2 \sin^2 2\phi \frac{\partial \rho}{\partial Z} d\Omega &= \langle (1-Z^2) \rangle - \langle (1-Z^2) \cos 4\phi \rangle - \\ &\quad - \frac{5}{2} \langle (1-Z^2)^2 \sin^2 2\phi \rangle \end{aligned}$$

$$\int_0^{4\pi} (1-Z^2) \sin 2\phi H_1^2 \rho d\Omega = -6 \langle (1-Z^2) \sin 2\phi \rangle$$

de sorte que :

$$\langle (1-Z^2)^2 \sin^2 2\phi \rangle = \langle (1-Z^2) \rangle + \frac{1}{b} \langle (1-Z^2) \cos 2\phi \rangle - \frac{6}{b\sigma} \langle (1-Z^2) \sin 2\phi \rangle$$

D'autre part, la viscosité intrinsèque $[\mu]$ est donnée par :

$$[\mu] = (J + K - L') \langle (1 - Z^2)^2 \sin^2 2\phi \rangle + L' \langle (1 - Z^2) \rangle + M \langle Z^2 \rangle + \frac{N}{\sigma} \langle (1 - Z^2) \sin 2\phi \rangle$$

En reportant l'expression de $\langle (1 - Z^2)^2 \sin^2 2\phi \rangle$ dans $[\mu]$ et en regroupant les termes semblables, on a finalement

$$[\mu] = (J + K) + (M - K) \langle Z^2 \rangle + \frac{J + K - L'}{b} \langle (1 - Z^2) \cos 2\phi \rangle + \left[\frac{N}{\sigma} - \frac{6}{b\sigma} (J + K - L') \right] \langle (1 - Z^2) \sin 2\phi \rangle$$

ANNEXE B

Sur la convergence des séries envisagées dans la première partie

I) Notion de fonctions de GREEN

Considérons d'abord le problème à une dimension qui consiste à supposer que l'ellipsoïde est assujéti à rester dans le plan de l'écoulement $\theta = \frac{\pi}{2}$.
L'équation de diffusion se simplifie et devient :

$$H_1^2 \rho = \frac{\sigma}{2} \frac{d}{d\phi} \left[(1 + b \cos 2\phi) \rho \right]$$

avec $H_1^2 = \frac{d^2}{d\phi^2}$

C'est une équation différentielle qui s'intègre facilement, mais la solution peut aussi être représentée par des séries, sous certaines conditions qui seront précisées dans la suite de l'exposé. Leur intérêt réside dans le fait qu'elles sont plus commodes pour calculer les valeurs moyennes telles que $\text{tg } 2\psi$ ou Δn .
Ces séries ont toutes la forme suivante

$$\rho = \sum_i \rho_i$$

avec $\rho_0 = \frac{1}{\Pi}$

Dans le but d'étudier leur convergence, on se place dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire pour $b = 1$ (ellipsoïde très allongé ou bâtonnet).

L'équation est alors appelée équation de BOEDER (15).

Celle-ci peut être transformée en une équation intégral-différentielle. Pour ce faire, multiplions ses deux membres par une fonction $G(\phi', \phi)$ et intégrons sur $[0, \Pi]$

$$\int_0^{\Pi} G(\phi', \phi) \frac{d^2 \rho}{d\phi'^2} d\phi' = \sigma \int_0^{\Pi} G(\phi', \phi) \frac{d}{d\phi'} (\cos^2 \phi' \rho) d\phi'$$

Le premier membre devient :

$$\begin{aligned} \int_0^{\Pi} G(\phi', \phi) \frac{d^2 \rho}{d\phi'^2} d\phi' &= G(\Pi, \phi) \left(\frac{d\rho}{d\phi'} \right)_{\phi'=\Pi} - G(0, \phi) \left(\frac{d\rho}{d\phi'} \right)_{\phi'=0} \\ &- \rho(\Pi) \left(\frac{dG}{d\phi'} \right)_{\phi'=\Pi} + \rho(0) \left(\frac{dG}{d\phi'} \right)_{\phi'=0} + \int_0^{\Pi} \rho \frac{d^2 G}{d\phi'^2} d\phi' \end{aligned}$$

La fonction de distribution que l'on cherche est telle que :

$$\rho(0) = \rho(\Pi) \quad \left(\frac{d\rho}{d\phi} \right)_{\phi=0} = \left(\frac{d\rho}{d\phi} \right)_{\phi=\Pi}$$

de sorte que si G possède elle aussi ces mêmes conditions aux limites, on a :

$$\int_0^{\Pi} \rho \frac{d^2 G}{d\phi'^2} d\phi' = \sigma \int_0^{\Pi} G(\phi', \phi) \frac{d}{d\phi'} (\cos^2 \phi' \rho) d\phi'$$

Si, de plus, on impose que :

$$\frac{d^2 G}{d\phi'^2} = \delta(\phi' - \phi)$$

alors

$$\rho(\phi) = \sigma \int_0^{\Pi} G(\phi', \phi) \frac{d}{d\phi'} (\cos^2 \phi' \rho) d\phi'$$

$G(\phi', \phi)$ est appelée la fonction de GREEN de l'opérateur H_1^2

On trouve facilement son expression grâce à la relation de fermeture

$$\sum_{-\infty}^{+\infty} f_m(\phi') f_m^*(\phi) = \delta(\phi' - \phi) \quad f_m(\phi) = \frac{1}{(\Pi)^{1/2}} e^{j2m\phi}$$

On a donc :

$$G(\phi', \phi) = -\frac{1}{4\pi} \sum \frac{e^{j2m\phi'} e^{-j2m\phi}}{m^2}$$

et

$$\rho(\phi) = -\frac{\sigma}{4\pi} \sum \frac{e^{-j2m\phi}}{m^2} \int_0^\pi e^{j2m\phi'} \frac{d}{d\phi'} (\cos^2 \phi' \rho) d\phi'$$

En tenant compte du fait que lorsque $\sigma \rightarrow 0$ $\rho \rightarrow \rho_0$, il vient

$$\rho(\phi) = \frac{1}{\pi} - \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{m \neq 0} \frac{e^{-j2m\phi}}{m^2} \int_0^\pi e^{j2m\phi'} \frac{d}{d\phi'} (\cos^2 \phi' \rho) d\phi'$$

ou

$$\rho(\phi) = \frac{1}{\pi} + \frac{j\sigma}{2\pi} \sum_{m \neq 0} \frac{e^{-j2m\phi}}{m} \int_0^\pi e^{j2m\phi'} \cos^2 \phi' \rho d\phi'$$

après intégration par partie.

Cette équation est du type FREDHOLM avec comme noyau :

$$K(\phi', \phi) = \frac{j}{2\pi} \sum \frac{e^{-j2m\phi} e^{j2m\phi'}}{m} \cos^2 \phi' = -\frac{1}{\pi} \sum_{m>0} \frac{\sin 2m(\phi' - \phi)}{m} \cos^2 \phi'$$

qui n'est pas symétrique.

Pour éviter que $G(\phi', \phi)$ cesse d'être analytique en $m = 0$, on contourne la difficulté en posant

$$\frac{d^2 G}{d\phi'^2} = \delta(\phi' - \phi) - \frac{1}{\pi}$$

on en déduit alors que :

$$G(\phi', \phi) = -\frac{1}{4\pi} \sum_{m \neq 0} \frac{e^{j2m\phi'} e^{-j2m\phi}}{m^2}$$

et en procédant comme précédemment, on retrouve l'expression de ρ .

Reconsidérons $K(\phi', \phi)$ écrit sous la forme :

$$K(\phi', \phi) = -\cos^2 \phi' \frac{1}{\pi} \sum_{m \neq 0} \frac{e^{j2m\phi'} e^{-j2m\phi}}{2m} = -\cos^2 \phi' G'(\phi', \phi)$$

il est facile de voir que $G'(\phi', \phi)$ est solution de :

$$\frac{dG'}{d\phi'} = \delta(\phi' - \phi) - \frac{1}{\pi}$$

de sorte que, après intégration,

$$G'(\phi', \phi) = \theta(\phi' - \phi) - \frac{1}{\pi} \phi' + \Lambda$$

où θ est la fonction échelon ou d'HEAVISIDE, c'est-à-dire que l'on a encore :

$$G'(\phi', \phi) = \begin{cases} 1 + \Lambda - \frac{1}{\pi} \phi' & \phi' > \phi \\ \Lambda - \frac{1}{\pi} \phi' & \phi' < \phi \end{cases}$$

On vérifie que :

$$G'(0, \phi) = G'(\pi, \phi) \quad G'(\phi', \phi) \Big|_{\phi - 0}^{\phi + 0} = 1$$

La constante Λ est obtenue en identifiant les deux solutions au point $\phi' = 0$

$$\Lambda = -\frac{1}{\pi} \sum_{m \neq 0} \frac{\sin 2m\phi}{m} = \frac{\phi}{\pi} - \frac{1}{2}$$

$G'(\phi', \phi)$ étant déterminée, on obtient :

$$\rho(\phi) = \frac{1}{\Pi} + \sigma \int_{\phi}^{\Pi} \cos^2 \phi' \rho \, d\phi' + \left(\frac{\phi}{\Pi} - \frac{1}{2}\right) \sigma \int_{\phi}^{\Pi} \cos^2 \phi' \rho \, d\phi' - \frac{\sigma}{\Pi} \int_0^{\Pi} \phi' \cos^2 \phi' \rho \, d\phi'$$

qui est une autre représentation de la fonction de distribution.

II. Aperçu sur la convergence des séries

a). Méthode d'étude par l'intermédiaire des fonctions de GREEN.

Soit \mathcal{R} l'opérateur agissant sur ρ tel que :

$$\mathcal{R}\rho = \frac{\gamma}{2\Pi} \sum_m \frac{e^{-j2m\phi}}{m} \int_0^{\Pi} e^{j2m\phi'} \cos^2 \phi' \rho \, d\phi'$$

On peut écrire

$$\rho = \frac{1}{\Pi} + \sigma \mathcal{R} \rho$$

ou formellement

$$\rho = \frac{1/\Pi}{1 - \sigma \mathcal{R}}$$

et le développement en série s'en déduit par

$$\rho = \frac{1}{\Pi} + \sigma \mathcal{R}\left(\frac{1}{\Pi}\right) + \sigma^2 \mathcal{R}^2\left(\frac{1}{\Pi}\right) + \dots \quad \sigma^n \mathcal{R}^n\left(\frac{1}{\Pi}\right)$$

sous la condition que :

$$\|\sigma \mathcal{R}\| < 1 \rightarrow \sigma < \frac{1}{\|\mathcal{R}\|} \rightarrow \sigma < \frac{1}{|\lambda_M|}$$

où λ_M est la valeur propre de plus grand module de l'opérateur \mathcal{R} .

Etant donné l'expression de \mathcal{R} , on cherche les fonctions propres sous la forme :

$$\psi_1 = \sum_{m>0} D'_m e^{-j2m\phi} \quad \text{ou} \quad \psi_1 = \sum_{m<0} D'_{-m} e^{j2m\phi}$$

De la première représentation, il résulte une relation de récurrence entre les coefficients D'_m :

$$D'_m (mz - 2) = D'_m - 1 + D'_{m+1}$$

où on a posé $z = -j8\lambda$

La seconde représentation donne une relation de récurrence qui s'identifie à la première par le changement : $D'_{-m} = -D'_m$ et $z' = -z$.

La méthode de résolution consiste d'abord à poser $W_m = \frac{D'_m}{D'_{m-1}}$, puis à remarquer que W_2 est égal d'une part à $z - 2$ et d'autre part à une fraction continue, ce qui conduit à :

$$z - 2 = \frac{1}{2z - 2} \cdot \frac{1}{3z - 2} \cdot \frac{1}{4z - 2} \cdot \dots$$

qu'on résoud par approximation successive ; on vérifie que

$$z_m \approx 2,4 \quad \text{d'où} \quad |\lambda_M| \approx 0,3$$

La série précédente diverge donc pour $\sigma > 3,3$ (140).

L'impossibilité de son emploi au delà de $\sigma = 3,3$ incite à rechercher une nouvelle approche. Celle-ci consiste à modifier l'opérateur de base pour la fonction de GREEN. Ainsi en écrivant l'équation de diffusion comme suit :

$$\frac{d^2\rho}{d\phi^2} - \frac{\sigma}{2} \frac{d\rho}{d\phi} = \frac{\sigma}{2} \frac{d}{d\phi} (\cos 2\phi \rho)$$

la nouvelle fonction de GREEN est solution de :

$$\frac{d^2G}{d\phi'^2} + \frac{\sigma}{2} \frac{dG}{d\phi'} = \delta(\phi' - \phi)$$

On obtient :

$$G(\phi', \phi) = -\frac{1}{\Pi} \sum \frac{e^{j2m\phi'} e^{-j2m\phi}}{4m^2 - m\sigma}$$

d'où

$$\rho(\phi) = \frac{1}{\Pi} + \frac{j\sigma}{\Pi} \sum_{m \neq 0} \frac{e^{-j2m\phi}}{4m - j\sigma} \int_0^{\Pi} e^{j2m\phi'} \cos 2\phi' \rho \, d\phi'$$

Le développement qui s'en déduit :

$$\rho(\phi) = \frac{1}{\Pi} + \frac{1}{\Pi} \left[-\frac{4\sigma}{16 + \sigma^2} \sin 2\phi + \frac{\sigma^2}{16 + \sigma^2} \cos 2\phi \right] + \dots$$

est apparenté à celui de PETERLIN et converge quel que soit $\sigma < \infty$.

Le nouvel opérateur \mathcal{R} de l'équation de FREDHOLM précédente est

$$\mathcal{R} = \frac{j}{\Pi} \sum_{m \neq 0} \frac{e^{-j2m\phi}}{4m - j\sigma} \int_0^{\Pi} e^{j2m\phi'} \cos 2\phi' \, d\phi'$$

On voit qu'il dépend cette fois de σ . La valeur propre λ_M est donc une

fonction de ce paramètre et il faut, comme précédemment, que la condition

$$\sigma < \frac{1}{|\lambda M|}$$

soit satisfaite pour toute valeur de σ si on veut que la série converge.

Les fonctions propres ψ' de \mathcal{R} ont la même forme qu'avant, mais la relation de récurrence est cette fois :

$$D'_m = \frac{\delta}{2} \left[\frac{4mj - \sigma}{(4m)^2 + \sigma^2} \right] (D'_{m+1} + D'_{m-1})$$

où δ est l'inverse de λ

Si on veut que les D'_m soient différentes de zéro, il faut que le déterminant $D(\delta)$ de la matrice ci-dessous déduite de la relation précédente soit nul

$$\begin{vmatrix} 1 & \delta X_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ \delta X_{21} & 1 & \delta X_{23} & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \delta X_{32} & 1 & \delta X_{34} & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \delta X_{np} & 1 & \delta X_{n(p+2)} & \dots \end{vmatrix}$$

Or, pour ce type de matrice, on peut écrire :

$$D(\delta) = 1 + \frac{\delta^2}{2!} \sum_{p_1, p_2=1}^n \begin{vmatrix} 0 & X_{p_1 p_2} \\ X_{p_2 p_1} & 0 \end{vmatrix} + \frac{\delta^4}{4!} \sum_{p_1, p_2, p_3, p_4=1}^n \begin{vmatrix} 0 & X_{p_1 p_2} & X_{p_1 p_3} & X_{p_1 p_4} \\ X_{p_2 p_1} & 0 & \cdot & \cdot \\ X_{p_3 p_1} & \cdot & 0 & \cdot \\ X_{p_4 p_1} & \cdot & \cdot & 0 \end{vmatrix} + \dots$$

soit encore :

$$D(\delta') = 1 + \frac{\frac{\delta'^2}{4}}{1 - j\sigma'} + \frac{\left(\frac{\delta'^2}{4}\right)^2}{2(1-j\sigma')(2-j\sigma')} + \frac{\left(\frac{\delta'^2}{4}\right)^3}{6(1-j\sigma')(2-j\sigma')(3-j\sigma')} + \dots$$

où on a posé $\delta' = \frac{\delta}{4}$ et $\sigma' = \frac{\sigma}{4}$

Les termes d'ordre supérieur sont facilement accessibles puisqu'en faisant $\sigma' = 0$, on a :

$$D(\delta') = I_0(\delta')$$

la fonction de Bessel modifiée de 1ère espèce.

La recherche de δ'_m (valeur minimum) est laborieuse, car δ' est un nombre complexe, mais on montre que $|\delta'_m| > \sigma'$. Par exemple, si on choisit

$\sigma' = 2,5$, on trouve $|\delta'_m| \approx 3,9$, et pour $\sigma' = 5$, $|\delta'_m| \approx 6,8$.

On doit d'ailleurs s'attendre à ce que le rapport $\frac{|\delta'_m|}{\sigma'}$, tout en restant supérieur à 1, diminue lorsque $\sigma' \rightarrow \infty$, ce qui signifie que de plus en plus de termes sont nécessaires pour calculer la série.

Pour σ très grand, on a avec une bonne approximation

$$D'_m \approx - \frac{\delta}{2\sigma} (D'_{m+1} + D'_{m-1})$$

Annuler le déterminant D , revient aussi à chercher la valeur du rapport $\frac{\delta}{2\sigma}$ qui satisfait à la fraction continue :

$$1 = \frac{\left(\frac{\delta}{2\sigma}\right)^2}{1 - \left(\frac{\delta}{2\sigma}\right)^2} \cdot \frac{\left(\frac{\delta}{2\sigma}\right)^2}{1 - \left(\frac{\delta}{2\sigma}\right)^2} \cdot \frac{\left(\frac{\delta}{2\sigma}\right)^2}{1 - \left(\frac{\delta}{2\sigma}\right)^2} \cdot \dots$$

on trouve

$$\frac{\delta_m}{\sigma} \approx 1,131$$

La méthode que nous venons d'appliquer à l'étude de la convergence des séries représentatives de $\rho(\phi)$ est directement transposable au problème à deux variables. Cependant, la recherche de λ_M est un peu plus compliquée parce qu'il existe cette fois une relation de récurrence entre des coefficients

à deux indices $D'_{l,m}$ par suite de la nature même des fonctions de Legendre. Le calcul se fait alors en annulant pas à pas le déterminant D , et on est conduit à trouver des résultats semblables aux précédents. C'est pour éviter la transcription des formules trop volumineuses que nous nous sommes volontairement restreints à l'étude du problème plan (à une variable).

Considérons à présent l'équation de diffusion à laquelle on a ajouté $k\rho$ dans les deux membres :

$$\frac{d^2\rho}{d\phi^2} - \frac{\sigma}{2} \frac{d\rho}{d\phi} + k\rho = \frac{\sigma}{2} \frac{d}{d\phi} (\cos 2\phi \rho) + k$$

La fonction de GREEN $G(\phi', \phi)$ solution de

$$\frac{d^2G}{d\phi'^2} + \frac{dG}{d\phi'} + kG = \delta(\phi' - \phi)$$

est :

$$G(\phi', \phi) = -\frac{1}{\Pi} \sum \frac{e^{j2m\phi'} e^{-j2m\phi}}{4m^2 - jm\sigma - k}$$

et par suite :

$$\rho(\phi) = \frac{1}{\Pi} + \frac{\sigma}{\Pi} \sum \frac{e^{-j2m\phi}}{4m^2 - jm\sigma - k} \int_0^{\Pi} e^{j2m\phi'} (jm \cos 2\phi' - \frac{k}{\sigma}) \rho \, d\phi'$$

dont le développement approché devient :

$$\rho(\phi) = \frac{1}{\Pi} + \frac{1}{\Pi} \left[\frac{(4-k)\sigma}{(4-k)^2 + \sigma^2} \sin 2\phi - \frac{\sigma^2}{(4-k)^2 + \sigma^2} \cos 2\phi \right] + \dots$$

La convergence de cette série a été étudiée sur ordinateur pour différentes valeurs de σ comprises entre 10 et 500, et dans chaque cas pour plusieurs valeurs de k , y compris $k = 0$ qui correspond à l'équation originelle. Les calculs ont été effectués avec cinq chiffres significatifs (141).

Le critère de convergence adopté est défini par le nombre i d'itérations à partir duquel ρ ou les grandeurs moyennes envisagées sont constantes à mieux qu'une unité de la quatrième décimale.

Des résultats numériques se dégagent les conclusions suivantes :

- quels que soient σ et ϕ , une valeur négative de k améliore la convergence.
- la "vitesse de convergence est nettement augmentée et l'avantage d'avoir introduit un k est d'autant plus appréciable que σ est grand (Fig. 1-4).
- à chaque σ est associé un k optimal k_0 (Fig. 5) pratiquement indépendant de ϕ .

Dans le but d'expliquer l'accélération de convergence confirmée par ordinateur, on est naturellement conduit à considérer l'opérateur :

$$= \frac{1}{\Pi} \sum \frac{e^{-j2m\phi}}{4m^2 - k - jm\sigma} \int_0^{\Pi} e^{j2m\phi'} (jm \cos 2\phi' - \frac{k}{\sigma}) d\phi'$$

dont les vecteurs propres sont encore de la forme

$$\psi'_m = \sum D'_m e^{-j2m\phi}$$

avec une relation de récurrence entre les D'_m telle que :

$$D'_m \left[1 + \frac{k\delta}{\sigma(4m^2 - k - jm\sigma)} \right] = \frac{\delta}{2} \frac{m}{4m^2 - k - jm\sigma} (D'_{m+1} + D'_{m-1})$$

On peut écrire :

$$\frac{D'_m}{D'_{m-1}} = \frac{\frac{j m \delta}{2(4m^2 - k - j m \sigma)}}{1 + \frac{\delta k}{\sigma(4m^2 - k - j m \sigma)} - \frac{j m \delta}{2(4m^2 - k - j m \sigma)} \frac{D'_{m+1}}{D'_m}}$$

et en répétant l'opération pour $\frac{D'_{m+1}}{D'_m}$, on obtient une fraction continue initialisée par

$$\frac{D'_2}{D'_1} = \frac{4 - j\delta - k(1 - \frac{\delta}{\sigma})}{j \frac{\delta}{2}}$$

Pour $k = 0$, on a :

$$\frac{D'_m}{D'_{m-1}} = \frac{j \frac{\delta}{2}}{4m^2 - j\sigma - j \frac{\delta}{2} \frac{D'_{m+1}}{D'_m}}$$

de sorte que

$$\lim_{m \rightarrow \infty} m \left| \frac{D'_m}{D'_{m-1}} \right| = \frac{|\delta|}{8}$$

la série représentative de ψ' converge uniformément et absolument pour tout $\sigma < \infty$

Pour $k \neq 0$, on a de même

$$\frac{D'_m}{D'_{m-1}} \approx \frac{j m \frac{\delta}{2}}{4m^2 - k - j m \sigma}$$

pour m suffisamment grand. On note alors que si on donne à k une valeur négative, la série paraît mieux converger que pour $k = 0$.

Le choix de k_0 est difficile à déterminer, mais on peut toutefois donner quelque précision sur le domaine de variation le plus approprié. Si $|k| \ll \sigma$ la convergence ne sera pas accélérée de façon appréciable. Si au contraire $|k| \gg \sigma$ le calcul de $|\delta_m|$ par la relation de récurrence montre qu'il est très voisin de σ , et même légèrement inférieur, ce qui a tendance à faire diverger la série.

En attribuant à k une valeur proche de $-\sigma$, on peut espérer améliorer la convergence ; c'est ce que confirme d'ailleurs l'ordinateur.

b). Méthode directe de traiter le problème de la convergence.

Nous avons vu que la recherche de la convergence des séries consistait à déterminer la valeur propre λ de plus grand module de l'opérateur .
Mais trouver la fonction ψ' telle que $\mathcal{R}\psi' = \lambda\psi'$ ou $\psi' = \delta\mathcal{R}\psi'$ revient en fait à résoudre suivant le cas

$$1. \frac{d^2\psi'}{d\phi^2} = \frac{\delta}{2} \frac{d}{d\phi} \left[(1 + \cos 2\phi) \psi' \right] \quad (|\delta| \approx 3,4)$$

$$2. \frac{d^2\psi'}{d\phi^2} + \frac{\sigma}{2} \frac{d\psi'}{d\phi} = \frac{\delta}{2} \frac{d}{d\phi} (\cos 2\phi\psi') \quad \left(\frac{|\delta|}{\sigma} > 1\right)$$

$$3. \frac{d^2\psi'}{d\phi^2} + \frac{\sigma}{2} \frac{d\psi'}{d\phi} + k\left(1 - \frac{\delta}{\sigma}\right) \psi' = \frac{\delta}{2} \frac{d}{d\phi} (\cos 2\phi\psi') \quad \frac{|\delta|}{\sigma_k} > \frac{|\delta|}{\sigma_0}$$

Considérons à titre d'application le premier cas. La solution ψ' est

$$\psi'(\phi) = e^{\frac{\delta}{2}\phi + \frac{\delta}{4}\sin 2\phi} \int_{\phi} e^{-\frac{\delta}{2}\phi' - \frac{\delta}{4}\sin 2\phi'} d\phi'$$

En remarquant que :

$$e^{\pm \frac{\delta}{4} \sin 2\phi} = I_0\left(\frac{\delta}{4}\right) \pm 2 \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m I_{2m+1}\left(\frac{\delta}{4}\right) \sin 2(2m+1)\phi \\ + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m I_{2m}\left(\frac{\delta}{4}\right) \cos 4m\phi$$

où $I_m\left(\frac{\delta}{4}\right)$ sont les fonctions de BESSEL, on voit que l'on a :

$$\psi'(\phi) = D'_0 + \sum_1^{\infty} D'_m e^{-j2m\phi} + \sum_1^{\infty} D'_{-m} e^{j2m\phi}$$

et δ doit être tel qu'il annule D'_0 .

L'expression de D'_0 est :

$$D'_0(\delta) = I_0^2\left(\frac{\delta}{4}\right) + \frac{\delta^2}{2} \sum_1^{\infty} (-1)^m \frac{I_m^2\left(\frac{\delta}{4}\right)}{\frac{\delta^2}{4} + (2m)^2}$$

soit encore en posant $\delta = \pm j\delta''$

$$D'_0(\delta'') = J_0^2\left(\frac{\delta''}{4}\right) + \frac{\delta''}{2} \sum_1^{\infty} (-1)^m \frac{J_m^2\left(\frac{\delta''}{4}\right)}{(2m)^2 - \frac{\delta''}{4}}$$

et on vérifie que $\delta'' \approx 3,4$ annule $D'_0(\delta'')$.

La détermination de $D'_0(\delta)$ ne pose pas de difficulté ici puisque

la solution de l'équation de diffusion dans le plan a une forme analytique

simple. Ce n'est pas le cas lorsqu'on envisage le problème de PETERLIN.

Pour obvier à cet inconvénient, on procède comme suit : on écrit la fonction

sous la forme :

$$\psi'(\phi) = e^{\frac{\delta}{4} \sin 2\phi} g(\phi)$$

où $g(\phi)$ est solution de :

$$\frac{d^2 g}{d\phi^2} = \frac{\delta}{2} (1 - \cos 2\phi) \frac{dg}{d\phi} + \frac{\delta^2}{4} \cos 2\phi g$$

$g(\phi)$ est un développement en série initialisé par l'unité.

Le nouveau D'_0 s'en déduit et s'écrit :

$$D'_0(\delta) = I_0\left(\frac{\delta}{4}\right) - \frac{\frac{\delta^3}{4}}{\delta^2 + 16} I_1\left(\frac{\delta}{4}\right) + \dots$$

Il s'annule pour la même valeur de δ que précédemment. On remarque d'ailleurs que D'_0 est égal à l'ancien D'_0 divisé par $I_0\left(\frac{\delta}{4}\right)$.

En passant au problème à deux variables, on écrit de la même façon :

$$\psi'(\theta, \phi) = e^{\frac{\delta}{4} \sin 2\phi \sin^2 \theta} g(\theta, \phi)$$

où $g(\theta, \phi)$ est solution de :

$$H_1^2 g = \delta \left[\frac{1}{2} (1 - \cos 2\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{1}{2} \sin \theta \cos \theta \sin 2\phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{4} \delta \sin^2 \theta \sin 2\phi \right] g$$

Les premiers termes du développement de g sont :

$$g(\theta, \phi) = 1 + \left[-\frac{\frac{\delta^3}{4}}{\delta^2 + 36} \sin 2\phi - \frac{\frac{3}{2} \delta^2}{\delta^2 + 36} \cos 2\phi \right] \sin^2 \theta + \dots$$

D'autre part, en posant d'une façon générale

$$e^{\frac{\delta}{4} \sin 2\phi \sin^2 \theta} = \sum_{2l} \sum_{2m} P_{2l}^{2m}(\cos \theta) \left(D'_{2l, 2m}(\delta) \cos 2m\phi + D''_{2l, 2m}(\delta) \sin 2m\phi \right)$$

on détermine les coefficients $D'_{21, 2m}$ ou $D''_{21, 2m}$ en profitant de la propriété d'orthogonalité des fonctions de LEGENDRE. Ainsi par exemple :

$$D'_{0,0} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega=4\pi} e^{\frac{\delta}{4} \sin 2\phi \sin^2\theta} d\Omega = \frac{1}{2} \int_0^\pi I_0\left(\frac{\delta}{4} \sin^2\sigma\right) \sin\sigma d\sigma = \frac{1}{2} \sum_0^\infty \left(\frac{\delta^2}{64}\right)^m \frac{2m! 2^{2m+1}}{(m!)^2 (4m+1)!!}$$

de même, on montre que $D'_{2,2}$ est nul, alors que $D''_{2,2}$ vaut $\frac{5}{4} \frac{d D'_{0,0}}{d(\frac{\delta}{4})}$.

Le coefficient constant $D'_0(\delta)$ défini comme précédemment est donné par :

$$D'_0(\delta) = D'_{0,0}(\delta) - \frac{\frac{\delta^3}{4}}{\delta^2 + 36} \frac{d D'_{0,0}}{d(\frac{\delta}{4})} + \dots$$

Il s'annule dès que $\delta \approx 5$, résultat en bon accord avec celui qu'on trouve par la technique des fonctions de GREEN.

PROBLEME A UNE VARIABLE

(Annexe B)

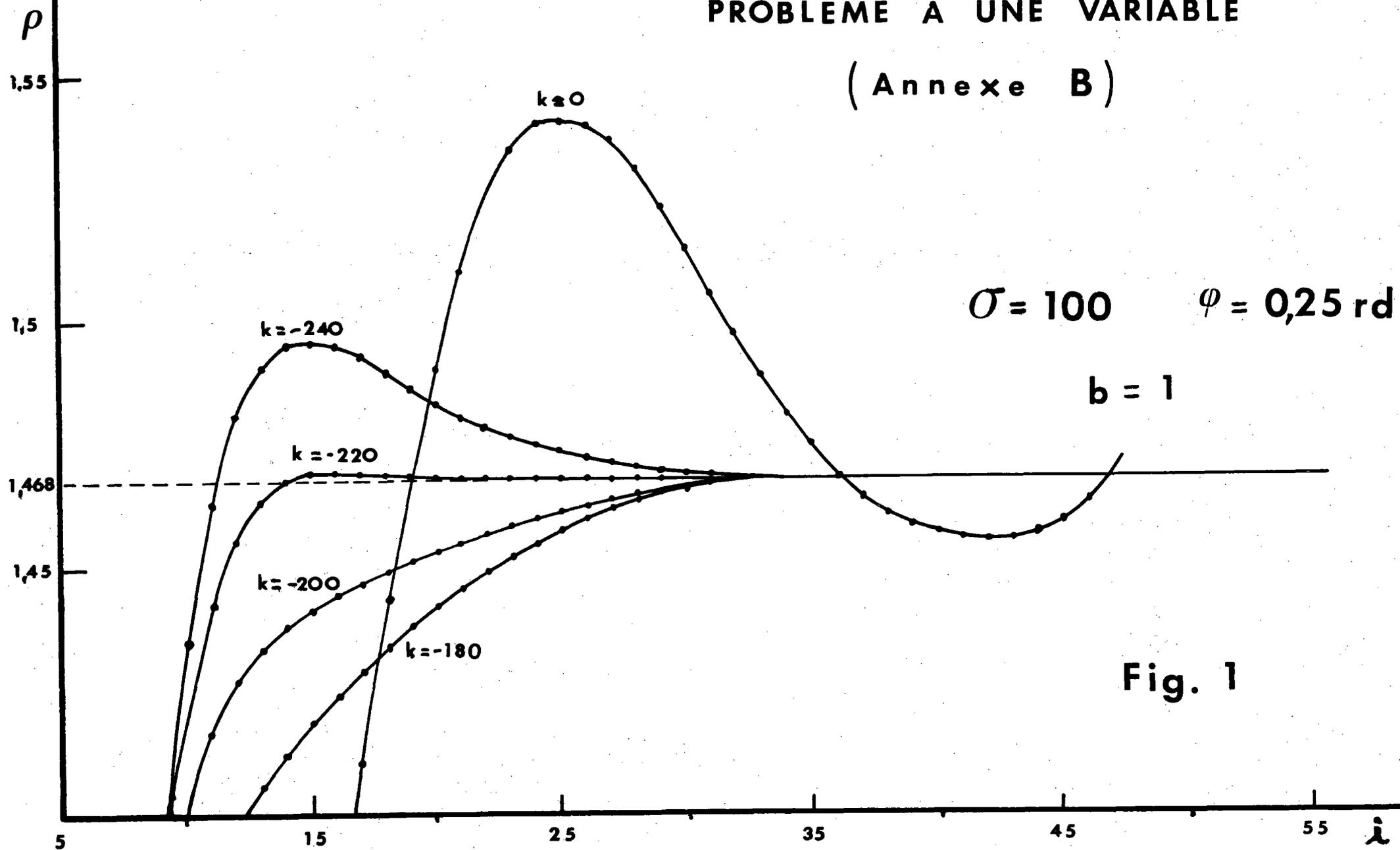


Fig. 1

PROBLEME A UNE VARIABLE (ANNEXE B)

$\text{tg } 2\Psi$ f_z

0,32 — 0,44

0,31 — 0,43

0,3062

0,30 — 0,42

0,29 — 0,41

$\sigma = 40$ $b = 1$

5 10 15 20 25 30 j

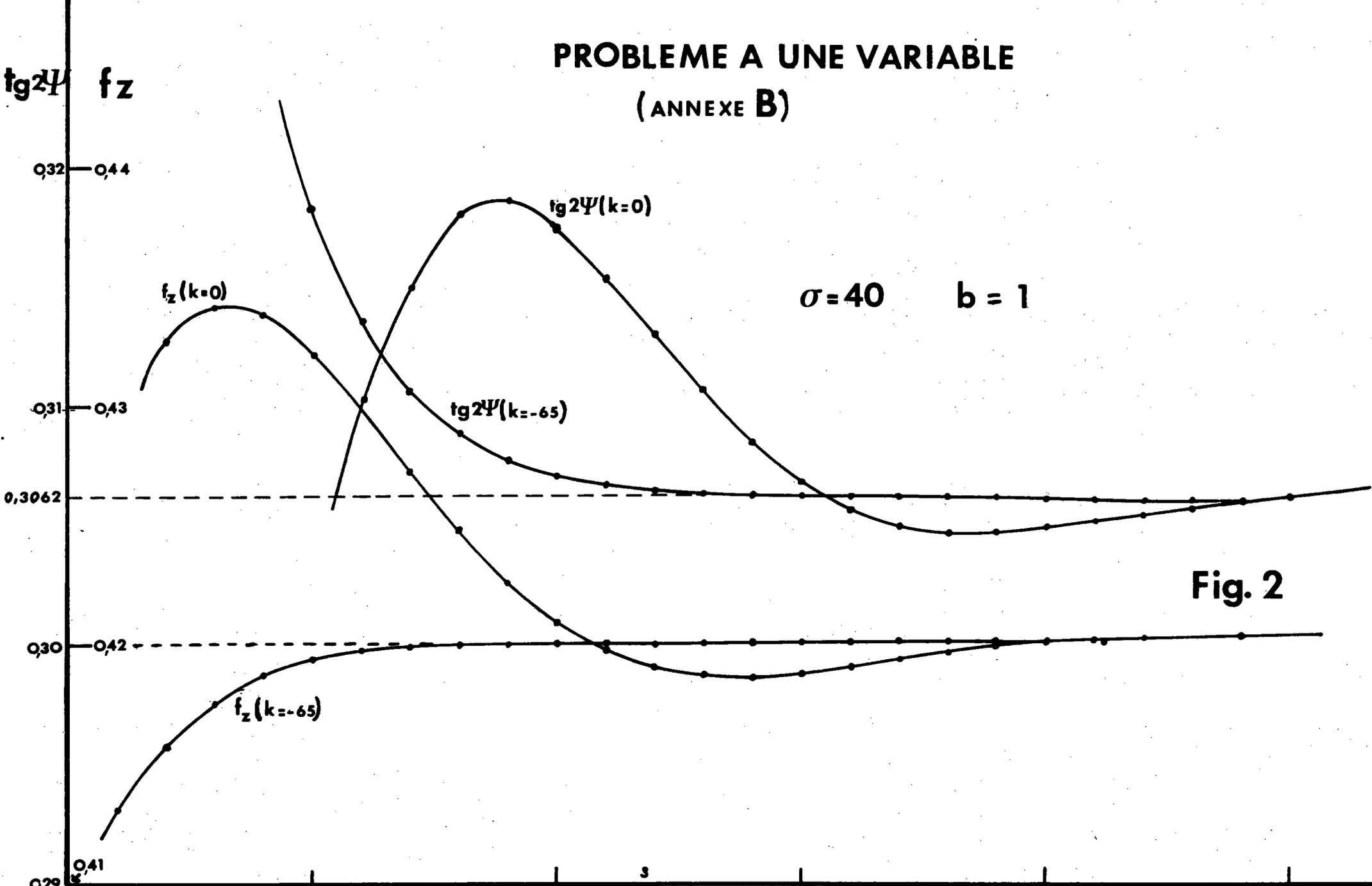


Fig. 2

PROBLEME A UNE VARIABLE

(ANNEXE B)

$\sigma = 200$ $b = 1$

$\text{tg}2\Psi$ fz

0,52 — 0,18

0,51 — 0,17

0,5068 —

0,50 — 0,16

0,154 —

$fz(k=0)$

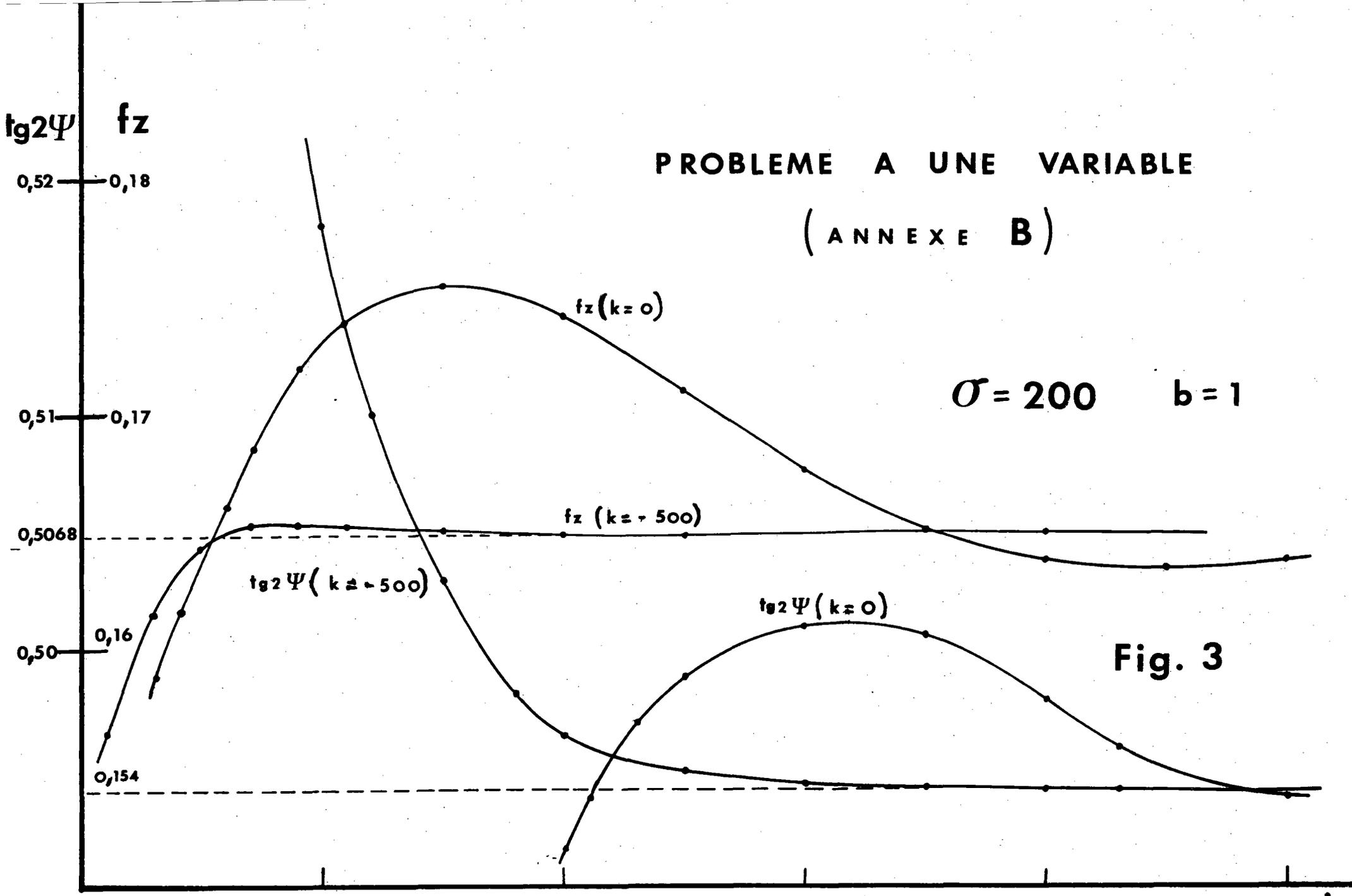
$fz(k=500)$

$\text{tg}2\Psi(k=500)$

$\text{tg}2\Psi(k=0)$

Fig. 3

10 20 30 40 50 60 λ



PROBLEME A UNE VARIABLE

(ANNEXE B)

$\sigma = 500$ $b = 1$

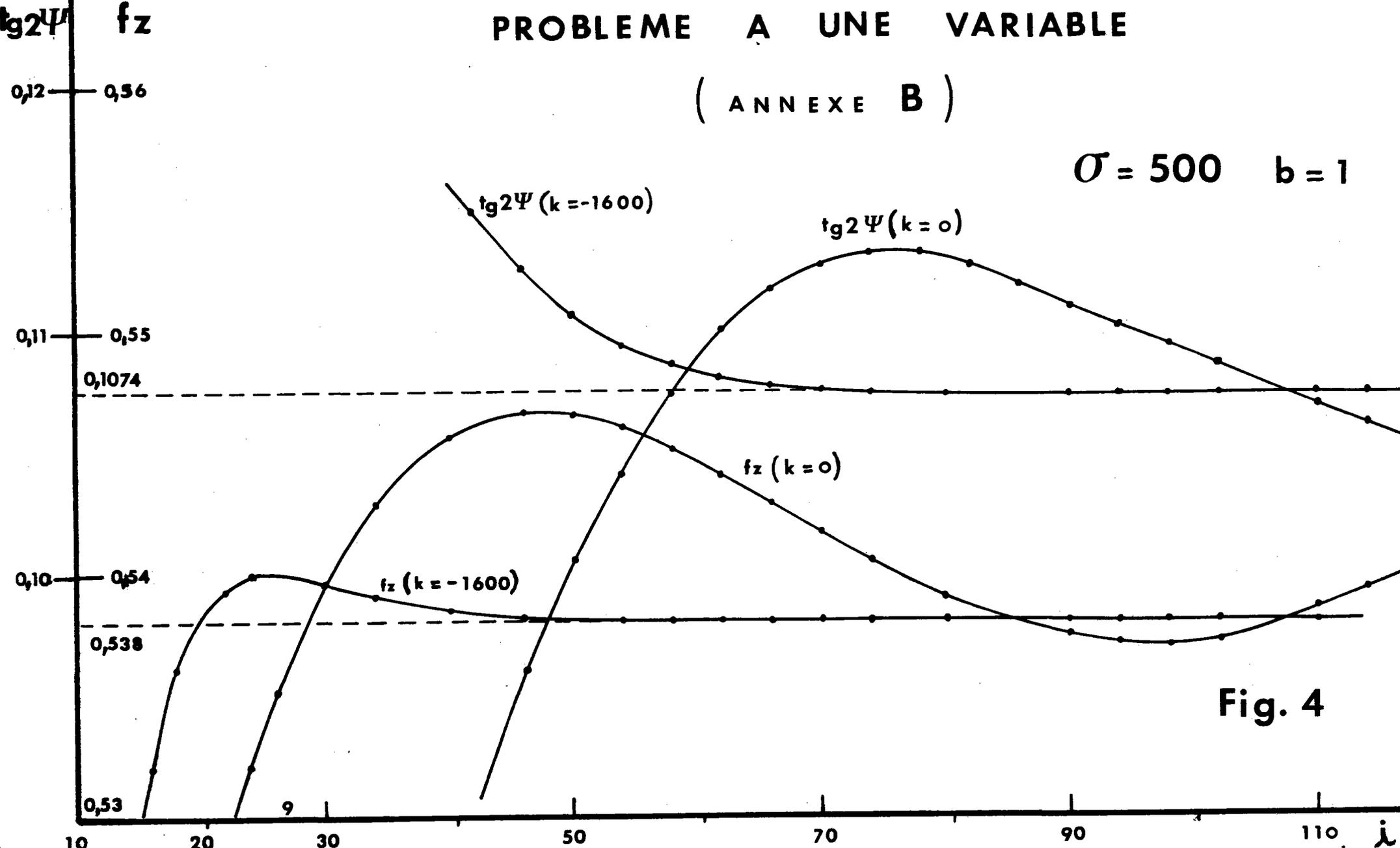


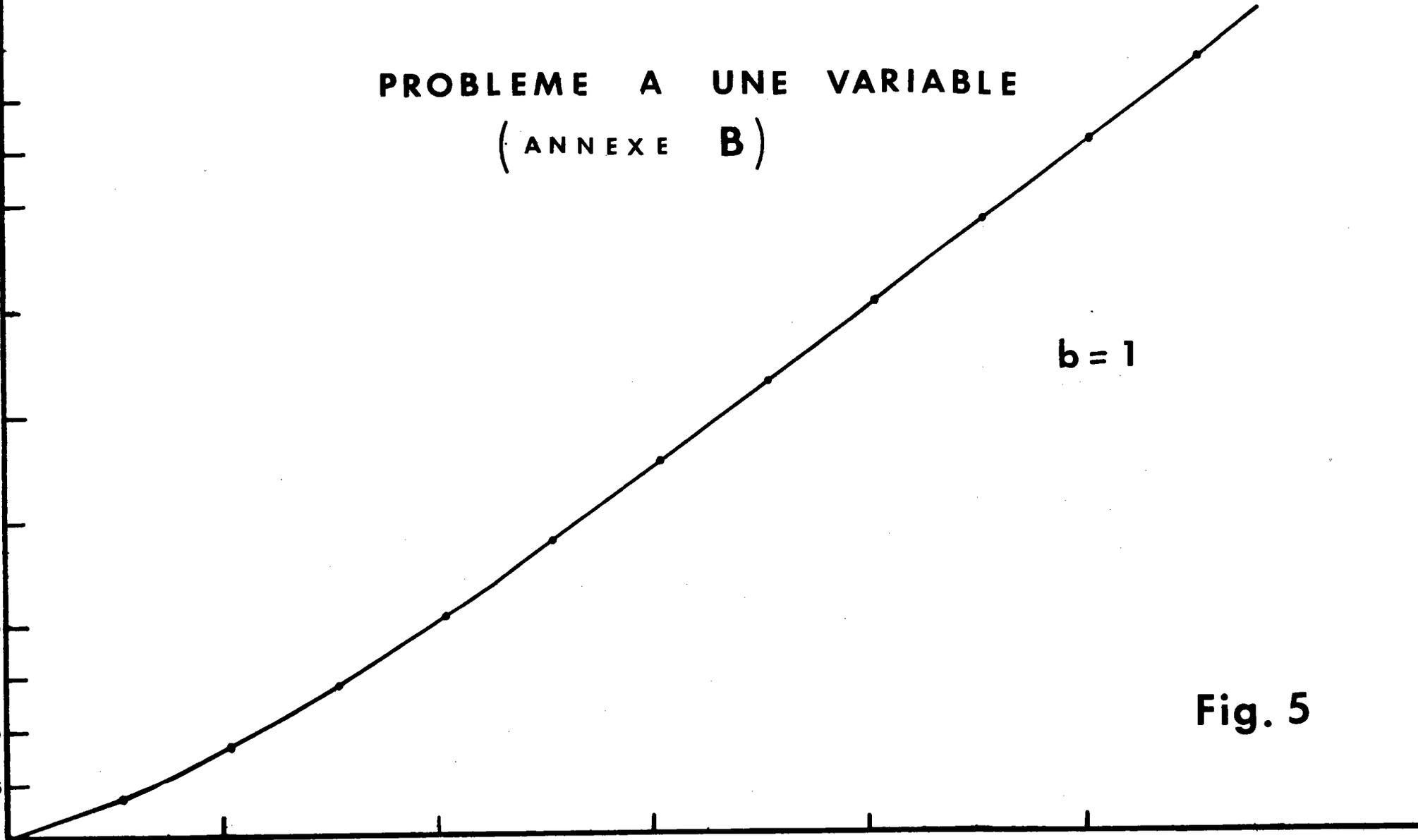
Fig. 4

$-k_0$

PROBLEME A UNE VARIABLE
(ANNEXE B)

1750
1625
1500
1250
1000
750
500
375
250
125
0

0 25 50 100 200 300 400 500 σ



$b = 1$

Fig. 5

A N N E X E C

Forme compacte de $f(\omega_0 / \omega, t)$ et application au calcul de $\langle \omega_0 \omega(t) \rangle$

On cherche la densité de probabilité conditionnelle des vitesses solution de :

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial \omega_i} \left(r_i \omega_j \omega_k - \frac{\xi_i}{I_i} \omega_i \right) - \sum_{i=1}^3 C_i \frac{\partial^2}{\partial \omega_i^2} \right] f(\omega_0 | \omega, t) = 0$$

Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution, HUBBARD applique à cette équation la transformation de FOURIER :

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + B_1 \left(q_1 \frac{\partial}{\partial q_1} + q_2 \frac{\partial}{\partial q_2} \right) + B_3 q_3 \frac{\partial}{\partial q_3} - j r_1 \frac{\partial}{\partial q_3} \left(q_1 \frac{\partial}{\partial q_1} - q_2 \frac{\partial}{\partial q_2} \right) + C_1 (q_1^2 + q_2^2) + C_3 q_3^2 \right] f(\omega_0 | q, t) = 0$$

en posant

$$B_1 = \frac{\xi_1}{I_1} \qquad B_3 = \frac{\xi_3}{I_3}$$

$$f(\omega_0 | q, t) = \int e^{-jq \cdot \omega} f(\omega_0 | \omega, t) d\omega$$

$$\text{Au temps } t = 0, \text{ on a } f(\omega_0 | q, 0) = e^{-jq \cdot \omega_0}$$

Puis, en faisant le changement de variables :

$$q_1 = q' \cos \phi \qquad q_2 = q' \sin \phi \qquad q_3$$

il vient :

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + B_1 q' \frac{\partial}{\partial q'} + B_3 q_3 \frac{\partial}{\partial q_3} - j r_1 \frac{\partial^2}{\partial q_3^2} + C_1 q_1'^2 + C_3 q_3^2 \right] f(\omega_{\sim 0} | q', \phi, q_3, t) = 0$$

L'auteur essaie alors une solution par un développement de la forme

$$f(\omega_{\sim 0} | q', \phi, q_3, t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} V_m(\omega_{\sim 0} | q', q_3, t) e^{jm\phi}$$

On peut cependant procéder autrement en faisant un nouveau changement de variable

$$k' = q' e^{-B_1 t} \quad k_3 = q_3 e^{-B_3 t}$$

L'équation précédente devient :

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - j r_1 e^{-B_3 t} \frac{\partial}{\partial k_3} \frac{\partial}{\partial \phi} + C_1 k'^2 e^{2B_1 t} + C_3 k_3^2 e^{2B_3 t} \right] f(\omega_{\sim 0} | k', \phi, k_3, t) = 0$$

guidé ensuite par les formes limites prises par $f(\omega_{\sim 0} / \omega_{\sim} t)$, on trouve que l'on peut écrire :

$$f(\omega_{\sim 0} | k', \phi, k_3, t) = \exp \left[-\frac{C_1 k'^2}{2 B_1} \left(e^{2B_1 t} - 1 \right) - \frac{C_3 k_3^2}{2 B_3} \left(e^{2B_3 t} - 1 \right) - j k_3 \omega_{o,3} \right] \times S(\omega_{\sim 0} | k', \phi, k_3, t)$$

où S est solution de :

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + j r_1 \left[\frac{C_3 k_3}{B_3} \left(e^{2B_3 t} - 1 \right) + j \omega_3 \right] e^{-B_3 t} \frac{\partial}{\partial \phi} - j r_1 \frac{\partial}{\partial k_3} \frac{\partial}{\partial \phi} \right\} S = 0$$

On cherche alors à exprimer S par une intégrale du type

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b'(t)x^2} H(\omega_{\omega_0} | k', \phi, k_3, t | x) dx$$

et on montre que :

$$H = \left(\frac{b'}{\Pi}\right)^{1/2} \exp \left[\frac{c'^2}{4b'} - j k' \omega'_0 \cos(\phi - \phi_0 + r_1 \frac{\omega_{0,3}}{B_3} (1 - e^{-B_3 t}) - x) + j c' x \right]$$

où

$$\omega_{0,1} = \omega'_0 \cos \phi_0$$

$$\omega_{0,2} = \omega'_0 \sin \phi_0$$

$$(b')^{-1} = \frac{4r_1^2 C_3}{B_3^2} \left[t + \frac{1 - e^{-2B_3 t}}{2B_3} - 2 \frac{1 - e^{-B_3 t}}{B_3} \right]$$

$$c' = \frac{2r_1 a_3}{B_3^2} k_3 \left(e^{B_3 t} + e^{-B_3 t} - 2 \right) b'$$

Lorsque $t \rightarrow 0$, $c' \rightarrow 0$ et $b' \rightarrow \infty$, de sorte que

$$f \rightarrow e^{-jq_3 \omega_{0,3}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-jq' \omega'_0 \cos(\phi - \phi_0)} \delta(x) dx =$$

$$= e^{-jq_3 \omega_{0,3}} e^{-jq' \omega'_0 \cos(\phi - \phi_0)} = e^{-jq \cdot \omega_0}$$

puisque

$$\left(\frac{b'}{\Pi}\right)^{1/2} e^{-b'x^2} \rightarrow \delta(x)$$

Pour $t \rightarrow \infty$, $S \rightarrow 1$, et par suite

$$f = e^{-\left[\frac{c_1 (q_1^2 + q_2^2)}{2 B_1} + \frac{c_3 q_3^2}{2 B_3} \right]}$$

qui est précisément la distribution de MAXWELL-NOLTZMANN dans l'espace des q .

f donnée sous cette forme compacte, permet de déterminer très simplement les F.A.V.A. On a, en effet,

$$\begin{aligned} \langle \omega_{0,i} \omega_i \rangle &= \int \omega_{0,i} P_1(\omega_{\sim 0}) d\omega_{\sim 0} \int \omega_i f(\omega_{\sim 0} | \omega_{\sim}, t) \\ &= \int \omega_{0,i} P_1(\omega_{\sim 0}) j \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \right)_{q=0} d\omega_{\sim 0} \end{aligned}$$

d'où

$$\begin{aligned} \langle \omega_{0,1} \omega_1 \rangle = \langle \omega_{0,2} \omega_2 \rangle &= \int \omega_{0,1}^2 P_1(\omega_{\sim 0}) \cos \left[\frac{r_{10,3} \omega_{\sim 0}}{B_3} (1 - e^{-B_3 t}) \right] e^{-B_1 t} d\omega_{\sim 0} \times \\ &\times \left(\frac{b'}{\Pi}\right)^{1/2} \int e^{-b'x^2} \cos x dx \\ &= \frac{k_B T}{I_1} \exp \left[-B_1 t - \frac{r_{10,3}^2 k_B T}{I_3 B_3^2} (B_3 t - 1 + e^{-B_3 t}) \right] = \langle \omega_1 \omega_1(t) \rangle \end{aligned}$$

$$\langle \omega_{0,3} \omega_3 \rangle = \int \omega_{0,3}^2 P_1(\omega_{\sim 0}) e^{-B_3 t} d\omega_{\sim 0} = \frac{k_B T}{I_3} e^{-B_3 t} = \langle \omega_3 \omega_3(t) \rangle$$

Calcul de $\langle \omega_{\sim} \omega_{\sim} (t) \rangle$ par une méthode opérationnelle et par une technique aux cumulants.

On a posé au paragraphe I,2,2 :

$$\langle \omega_{\sim} \omega_{\sim} (t) \rangle = \int_{\omega_{\sim}} \omega_{\sim} e^{-t(1-P)Q} \omega_{\sim} P_1(\omega_{\sim}) d\omega_{\sim}$$

Compte tenu de l'expression de Q et de P, on remarque d'abord que la relation ci-dessus se simplifie comme suit :

$$\langle \omega_{\sim} \omega_{\sim} (t) \rangle = \int_{\omega_{\sim}} \omega_{\sim} e^{-tQ_1} \omega_{\sim} P_1(\omega_{\sim}) d\omega_{\sim}$$

où

$$Q_1 = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial \omega_i} \left[(r_i \omega_j \omega_k - \frac{\xi_i}{I_i} \omega_i) - C_i \frac{\partial}{\partial \omega_i} \right]$$

Par définition, la fonction d'autocorrélation des vitesses est :

$$\langle \omega_{\sim} \omega_{\sim} (t) \rangle = \int_{\omega_{\sim}} \omega_{\sim} P_1(\omega_{\sim}) d\omega_{\sim} \int_{\omega_{\sim}(t)} \omega_{\sim}(t) f(\omega_{\sim} | \omega_{\sim}(t), t) d\omega_{\sim}(t)$$

puisque

$$P_2(\omega_{\sim} | \omega_{\sim}(t), t) = P_1(\omega_{\sim}) f(\omega_{\sim} | \omega_{\sim}(t), t)$$

f est solution de l'équation

$$\frac{\partial f}{\partial t} + Q_1 f = 0$$

Comme $\delta(\omega(t) - \omega)$ désigne la solution à l'instant origine, on a formellement

$$f(t) = e^{-tQ_1} \delta(\omega(t) - \omega)$$

Par suite, on peut écrire

$$\langle \omega \omega(t) \rangle = \int_{\omega} \omega P_1(\omega) d\omega \int_{\omega} \omega(t) e^{-tQ_1} \delta(\omega(t) - \omega) d\omega(t)$$

où l'opérateur Q_1 agit sur $\omega(s)$ et non sur ω

Il vient encore

$$\begin{aligned} \langle \omega \omega(t) \rangle &= \int_{\omega} \omega(t) e^{-tQ_1} \left(\int_{\omega} \omega P_1(\omega) \delta(\omega(t) - \omega) d\omega \right) d\omega(t) \\ &= \int_{\omega} \omega(t) e^{-tQ_1} \omega(t) P_1(\omega(t)) d\omega(t) \end{aligned}$$

où plus simplement

$$\langle \omega \omega(t) \rangle = \int_{\omega} \omega e^{-tQ_1} \omega P_1(\omega) d\omega$$

c'est-à-dire l'expression de départ. Celle-ci montre qu'il n'est pas nécessaire de connaître f pour calculer les F.A.V.A. ; elle peut être testée sur la sphère, l'ellipsoïde de révolution ou scalène.

Pour le premier modèle, on a

$$Q_1 = - \frac{\xi_1 k_B T}{I_1^2} \sum_1^3 \frac{\partial}{\partial \omega_i} \left[\frac{\partial}{\partial \omega_i} + \frac{I_i \omega_i}{k_B T} \right]$$

On montre facilement que

$$e^{-tQ} \underset{\sim}{\omega}_1 P_1(\underset{\sim}{\omega}) = e^{-\frac{\xi_1}{I_1} t} \underset{\sim}{\omega}_1 P_1(\underset{\sim}{\omega})$$

de sorte que :

$$\langle \underset{\sim}{\omega}_i \underset{\sim}{\omega}_j(t) \rangle = \frac{k_B T}{I_1} e^{-\frac{\xi_1}{I_1} t} \delta_{ij}$$

expression que fournit aussi l'équation de LANGEVIN.

Dans le cas du second modèle, l'opérateur Q un peu plus compliqué s'écrit :

$$Q_1 = \left(\frac{I_1 - I_3}{I_1} \right) \omega_2 \omega_3 \frac{\partial}{\partial \omega_1} - \left(\frac{I_1 - I_3}{I_1} \right) \omega_1 \omega_3 \frac{\partial}{\partial \omega_2} - \frac{3}{1} \sum \frac{\xi_i k_B T}{I_i^2} \frac{\partial}{\partial \omega_i} \left[\frac{\partial}{\partial \omega_i} + \frac{I_i \omega_i}{k_B T} \right]$$

en supposant $I_1 = I_2$, c'est-à-dire que l'ellipsoïde est de révolution autour de l'axe 3.

On développe alors comme précédemment l'opérateur unitaire e^{-tQ_1} , et

on calcule $Q_1 \underset{\sim}{\omega}_1 P_1(\underset{\sim}{\omega})$ $Q_1^2 \underset{\sim}{\omega}_1 P_1(\underset{\sim}{\omega})$ $Q_1^n \underset{\sim}{\omega}_1 P_1(\underset{\sim}{\omega})$

Par exemple, on trouve

$$Q_1 \underset{\sim}{\omega}_1 P_1(\underset{\sim}{\omega}) = \left[r_1 \omega_2 \omega_3 + \frac{\xi_1}{I_1} \omega_1 \right] P_1(\underset{\sim}{\omega})$$

$$Q_1^2 \underset{\sim}{\omega}_1 P_1(\underset{\sim}{\omega}) = \left[-r_1^2 \omega_1 \omega_3^2 + r_1 \left(\frac{\xi_1}{I_1} + \frac{\xi_2}{I_2} + \frac{\xi_3}{I_3} \right) \omega_2 \omega_3 + \left(\frac{\xi_1}{I_1} \right)^2 \omega_1 \right] P_1(\underset{\sim}{\omega})$$

$$Q_1^3 \omega_1 P_1(\omega) = \left\{ -r_1^3 \omega_2 \omega_3^3 - r_1^2 \left(2 \frac{\xi_1}{I_1} + \frac{\xi_2}{I_2} + 3 \frac{\xi_3}{I_3} \right) \omega_1 \omega_3^2 + 2r_1^2 \frac{\xi_3}{I_3} \frac{k_B T}{I_3} \omega_1 \right. \\ \left. + r_1 \left[\left(\frac{\xi_1}{I_1} \right)^2 + \left(\frac{\xi_2}{I_2} + \frac{\xi_3}{I_3} \right) \left(\frac{\xi_1}{I_1} + \frac{\xi_2}{I_2} + \frac{\xi_3}{I_3} \right) \right] \omega_2 \omega_3 + \left(\frac{\xi_1}{I_1} \right)^3 \omega_1 \right\} P_1(\omega)$$

soit

$$\int \omega_1 e^{-tQ_1} \omega_1 P_1(\omega) d\omega = \frac{k_B T}{I_1} - \frac{k_B T}{I_1} \frac{\xi_1}{I_1} t + \frac{1}{2} \left(-r_1^2 \frac{(k_B T)^2}{I_1 I_3} + \left(\frac{\xi_1}{I_1} \right) \frac{k_B T}{I_1} \right) t^2 \\ - \frac{1}{3!} \left[-r_1^2 \left(3 \frac{\xi_1}{I_1} + \frac{\xi_3}{I_3} \right) \frac{(k_B T)^2}{I_1 I_3} + \left(\frac{\xi_1}{I_1} \right)^3 \frac{k_B T}{I_1} \right] t^3 + \dots \\ = \frac{k_B T}{I_1} \left\{ 1 - \frac{\xi_1}{I_1} t + \frac{1}{2} \left(-r_1^2 \frac{k_B T}{I_3} + \left(\frac{\xi_1}{I_1} \right)^2 \right) t^2 \right. \\ \left. + \left[\frac{r_1^2}{3!} \left(3 \frac{\xi_1}{I_1} + \frac{\xi_3}{I_3} \right) \frac{k_B T}{I_3} - \frac{1}{3!} \left(\frac{\xi_1}{I_1} \right)^3 \right] t^3 + \dots \right\}$$

Si on remplace ω_1 par ω_2 , la relation précédente ne change pas.

Par contre,

$$\int \omega_3 e^{-tQ_1} \omega_3 P_1(\omega) d\omega = \frac{k_B T}{I_3} e^{-\frac{\xi_3}{I_3} t}$$

Les fonctions d'autocorrélation des vitesses ω_1 ou ω_2 ayant la forme d'un développement en puissance croissante du temps ne permettent pas de se rendre compte de l'existence ou non d'une forme analytique simple.

Faisons alors le changement de variable $\omega_i = \left(\frac{k_B T}{I_i}\right)^{1/2} \omega'_i$, il vient :

$$\int \omega_i e^{-tQ_i} \omega_i P_1(\omega) d\omega = \frac{k_B T}{I_i} \int \omega'_i e^{-tQ'_i} \omega'_i P'_1(\omega') d\omega'$$

Puis appliquons à cette expression la technique mathématique dite des "cumulants"; posons :

$$\int \omega'_i e^{-tQ'_i} \omega'_i P'_1(\omega') d\omega' = e^{\left(\int \omega'_i e^{-tQ'_i} \omega'_i P'_1(\omega') d\omega' - 1 \right)_c}$$

Identifions les termes équivalents dans les deux développements.

$$\text{Ainsi en posant } \mu_n = \int \omega'_i (Q'_i)^n \omega'_i P'_1(\omega') d\omega' \quad K'_n = \left(\int \omega'_i (Q'_i)^n \omega'_i P'_1(\omega') d\omega' \right)_c$$

on constate que

$$K'_1 = \mu_1 \quad K'_2 = \mu_2 - \mu_1^2 \quad K'_3 = \mu_3 - 3\mu_1 \mu_2 + 2\mu_1^3$$

$$K'_4 = \mu_4 - 4\mu_1 \mu_3 - 3\mu_2^2 + 12\mu_1^2 \mu_2 - 6\mu_1^4$$

etc...

Ayant explicité les K'_n , on obtient :

$$\langle \omega_i \omega_i(t) \rangle = \frac{k_B T}{I_1} \exp \left[- \frac{\xi_1}{I_1} t - r_1^2 \frac{k_B T}{I_3} \left(\frac{1}{2} t^2 - \frac{1}{3!} \frac{\xi_3}{I_3} t^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\xi_3}{I_3} \right)^2 t^4 - \frac{1}{5!} \left(\frac{\xi_3}{I_3} \right)^3 t^5 + \dots \right) \right]$$

pour $i = 1, 2$ et où on reconnaît dans la partie entre parenthèses le début du développement de :

$$\frac{I_3}{\xi_3} \left[t - \frac{I_3}{\xi_3} + \frac{I_3}{\xi_3} e^{-\frac{\xi_3}{I_3} t} \right]$$

de sorte que, la forme définitive prise par la fonction de corrélation est :

$$\langle \omega_i \omega_i(t) \rangle = \frac{k_B T}{I_1} \exp \left[- \frac{\xi_1}{I_1} t - r_1^2 \frac{k_B T}{\xi_3} \left(t - \frac{I_3}{\xi_3} + \frac{I_3}{\xi_3} e^{-\frac{\xi_3}{I_3} t} \right) \right]$$

On voit qu'elle est rigoureusement la même que celle que nous avons déterminée en annexe C et qu'elle ne présente plus le caractère markovien, alors que

$\langle \omega_3 \omega_3(t) \rangle$ le conserve.

Pour un ellipsoïde scalène, Q_1 est :

$$Q_1 = \left(\frac{I_2 - I_3}{I_1} \right) \omega_2 \omega_3 \frac{\partial}{\partial \omega_1} + \left(\frac{I_3 - I_1}{I_2} \right) \omega_1 \omega_3 \frac{\partial}{\partial \omega_2} + \left(\frac{I_1 - I_2}{I_3} \right) \omega_1 \omega_2 \frac{\partial}{\partial \omega_3} - \sum_1^3 \frac{\xi_i k_B T}{I_i} \frac{\partial}{\partial \omega_i} \left[\frac{\partial}{\partial \omega_i} + \frac{I_i \omega_i}{k_B T} \right]$$

En suivant le même processus de calcul, il vient :

$$Q_{1 \omega_1} P_{1 \sim}(\omega) = \left(r_{12} \omega_3 + \frac{\xi_1}{I_1} \omega_1 \right) P_{1 \sim}(\omega)$$

$$Q_{1 \omega_1}^2 P_{1 \sim}(\omega) = \left[r_{12} r_{13} \omega_3^2 + r_{13} r_{12} \omega_3^2 + r_{12} r_{13} \left(\frac{\xi_1}{I_1} + \frac{\xi_2}{I_2} + \frac{\xi_3}{I_3} \right) \omega_3 \right. \\ \left. + \left(\frac{\xi_1}{I_1} \right)^2 \omega_1 \right] P_{1 \sim}(\omega)$$

$$Q_{1 \omega_1}^3 P_{1 \sim}(\omega) = \dots$$

La F.A.V.A. pour ω_1 a encore la forme d'une série que nous avons déterminée jusqu'à l'ordre quatre :

$$\langle \omega_1 \omega_1(t) \rangle = \frac{k_B T}{I_1} \left[1 - \frac{\xi_1}{I_1} t + \frac{1}{2} \left(r_{12} r_{13} \frac{k_B T}{I_3} + r_{13} r_{12} \frac{k_B T}{I_2} + \left(\frac{\xi_1}{I_1} \right)^2 \right) t^2 \right. \\ + \frac{1}{3!} \left(r_{12} r_{13} \frac{\xi_1}{I_1} \frac{k_B T}{I_3} + r_{13} r_{12} \frac{\xi_1}{I_1} \frac{k_B T}{I_2} + r_{12} r_{13} A'^2 \frac{k_B T}{I_3} \right. \\ \left. + r_{13} r_{12} A' \frac{k_B T}{I_2} + \left(\frac{\xi_1}{I_1} \right)^3 \right) t^3 \\ + \frac{1}{4!} \left(2 r_{12}^2 r_{13} r_{12} \left(\frac{k_B T}{I_2 I_3} \right)^2 + 3 r_{12}^2 r_{13} \left(\frac{k_B T}{I_3} \right)^2 + 3 r_{12}^2 r_{13}^2 \left(\frac{k_B T}{I_2} \right)^2 \right. \\ + 2 r_{12} r_{13} r_{12} \left(\frac{\xi_1}{I_1} \right)^2 \frac{k_B T}{I_3} + 2 r_{12} r_{13} \left(\frac{\xi_1}{I_1} \right)^2 \frac{k_B T}{I_2} + r_{12} r_{13} (A')^2 \frac{k_B T}{I_3} \\ \left. + r_{13} r_{12} (A')^2 \frac{k_B T}{I_2} + \left(\frac{\xi_1}{I_1} \right)^4 \right) t^4 + \dots \left. \right]$$

en posant pour simplifier l'écriture

$$A' = \frac{\xi_1}{I_1} + \frac{\xi_2}{I_2} + \frac{\xi_3}{I_3}$$

La suite des K'_n est alors :

$$K'_1 = \frac{\xi_1}{I_1}$$

$$K'_2 = r_1 r_2 \frac{k_B T}{I_3} + r_1 r_3 \frac{k_B T}{I_2}$$

$$K'_3 = r_1 r_2 \frac{k_B T}{I_3} A'' + r_1 r_3 \frac{k_B T}{I_2} A''$$

$$K'_4 = r_1 r_2 \frac{k_B T}{I_3} (A'')^2 + r_1 r_3 \frac{k_B T}{I_2} (A'')^2 - 4 r_1^2 r_2 r_3 \frac{(k_B T)^2}{I_2 I_3}$$

avec

$$A'' = \frac{\xi_2}{I_2} + \frac{\xi_3}{I_3} - \frac{\xi_1}{I_1}$$

L'expression approchée de la fonction d'autocorrélation est :

$$\begin{aligned} \langle \omega_1 \omega_1(t) \rangle &= \frac{k_B T}{I_1} \exp \left[-\frac{\xi_1}{I_1} t + r_1 r_2 \frac{k_B T}{I_3} \left(\frac{1}{2} t^2 - \frac{1}{3!} A'' t^3 + \frac{1}{4!} A''^2 t^4 + \dots \right) \right] \\ &\times \exp \left[r_1 r_3 \frac{k_B T}{I_2} \left(\frac{1}{2} t^2 - \frac{1}{3!} A'' t^3 + \frac{1}{4!} A''^2 t^4 + \dots \right) \right] \\ &\times \exp \left[-\frac{1}{3!} r_1^2 r_2 r_3 \frac{(k_B T)^2}{I_2 I_3} + \dots \right] \end{aligned}$$

Il ne semble pas possible de lui trouver une forme analytique simple. On note cependant que les parties entre parenthèses s'apparentent au développement équivalent de l'ellipsoïde de révolution ; on peut de ce fait réécrire :

$$\begin{aligned}
 \langle \omega_1 \omega_1(t) \rangle = & \frac{k_B T}{I_1} \exp \left[- \frac{\xi_1}{I_1} t + \left(r_1 r_2 \frac{k_B T}{I_3} + r_1 r_3 \frac{k_B T}{I_2} \right) \left((A'')^{-1} t - (A'')^{-2} \right. \right. \\
 & \left. \left. + (A'')^{-2} e^{-A'' t} \right) - \frac{1}{3!} r_1^2 r_2 r_3 \frac{(k_B T)^2}{I_2 I_3} + \dots \right]
 \end{aligned}$$

En jouant sur les indices, on obtiendrait d'une façon générale dont le caractère non-markovien est évident.

-0-0-0-0-0-0-0-0-

A N N E X E E

Méthode de calcul des coefficients d'amortissement

La vitesse angulaire $\omega(t)$ suit un processus gaussien, ce qui signifie que :

$$\langle \omega(t_1) \omega(t_2) \omega(t_3) \dots \omega(t_{2n+1}) \rangle = 0$$

$$\langle \omega(t_1) \omega(t_2) \omega(t_3) \dots \omega(t_{2n}) \rangle = \sum \langle \omega(t_i) \omega(t_j) \rangle \langle \omega(t_k) \omega(t_l) \rangle + \dots$$

où la somme est étendue aux $\frac{(2n)!}{n! 2^n}$ chemins pour lesquels on prend la moyenne par paire des $2n$ grandeurs.

Pour la sphère ou l'ellipsoïde de révolution, les produits $\langle \omega_i(t_1) \omega_j(t_2) \rangle$ sont nuls si $i \neq j$.

D'autre part, si on suppose que $t_1 > t_2 > t_3 \dots t_{2n-1} > t_{2n}$, on écrira par exemple :

$$\begin{aligned} \langle \omega_1(t_1) \omega_1(t_2) \omega_1(t_3) \omega_1(t_4) \rangle &= \phi_1(t_1 - t_2) \phi_1(t_3 - t_4) + \phi_1(t_1 - t_3) \phi_1(t_2 - t_4) \\ &+ \phi_1(t_1 - t_4) \phi_2(t_2 - t_3) \end{aligned}$$

puisque le processus est stationnaire.

$\phi_1(t)$ étant une exponentielle décroissante du temps, $\omega(t)$ suit un processus gaussien markovien, alors que $A(t)$ appartient à un processus gaussien non-markovien.

Dans la détermination de $\rho(\alpha, t)$ ou des $C_{m,n}^1(t)$, tous les produits impaires de ω sont donc nuls. Nous avons à calculer :

$$A_2 = \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t \langle (\omega(s) \cdot \nabla_{\alpha}) (\omega(s') \cdot \nabla_{\alpha}) \rangle ds ds' = \int_0^t \int_0^t \langle (\omega(t) \cdot \nabla_{\alpha}) (\omega(t) \cdot \nabla_{\alpha}) \rangle dt_1 dt_2$$

$$\text{avec } (\omega(t_1) \cdot \nabla_{\alpha}) (\omega(t_2) \cdot \nabla_{\alpha}) = \sum_{ij} \omega_i(t_1) \omega_j(t_2) \frac{\partial^2}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j}$$

La valeur moyenne donne :

$$\begin{aligned}
 \langle (\omega(t_1) \cdot \nabla_{\alpha}) (\omega(t_2) \cdot \nabla_{\alpha}) \rangle &= \langle \omega_1(t_1) \omega_1(t_2) \rangle \frac{\partial^2}{\partial \alpha_1^2} + \langle \omega_2(t_1) \omega_2(t_2) \rangle \frac{\partial^2}{\partial \alpha_2^2} \\
 &+ \langle \omega_3(t_1) \omega_3(t_2) \rangle \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} \\
 &= \langle \omega_1(t_1) \omega_1(t_2) \rangle (\nabla_{\alpha})^2 \\
 &+ (\langle \omega_3(t_1) \omega_3(t_2) \rangle - \langle \omega_1(t_1) \omega_1(t_2) \rangle) \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} \\
 &= \frac{k_B T}{I_1} e^{-\frac{\xi_1}{I_1}(t_1 - t_2)} (\nabla_{\alpha})^2 + \left(\frac{k_B T}{I_3} e^{-\frac{\xi_3}{I_3}(t_1 - t_2)} - \frac{k_B T}{I_1} e^{-\frac{\xi_1}{I_1}(t_1 - t_2)} \right) \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} \\
 A_2 &= -1(1+1) \int_0^t \int_0^{t_1} \frac{k_B T}{I_1} e^{-\frac{\xi_1}{I_1}(t_1 - t_2)} dt_1 dt_2 - n^2 \int_0^t \int_0^{t_1} \left(\frac{k_B T}{I_3} e^{-\frac{\xi_3}{I_3}(t_1 - t_2)} - \frac{k_B T}{I_1} e^{-\frac{\xi_1}{I_1}(t_1 - t_2)} \right) dt_1 dt_2
 \end{aligned}$$

en écrivant symboliquement :

$$(\nabla_{\alpha})^2 = H_1^2 = -1(1+1) \quad \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} = H_2^2 = -n^2$$

$$\begin{aligned}
 2) A_4 &= \int_{t_1 > t_2 > t_3 > t_4} \langle (\omega(t_1) \cdot \nabla_{\alpha}) (\omega(t_2) \cdot \nabla_{\alpha}) (\omega(t_3) \cdot \nabla_{\alpha}) (\omega(t_4) \cdot \nabla_{\alpha}) \rangle dt_1 dt_2 dt_3 dt_4 \\
 &= f_1(t) \left[\frac{\partial^4}{\partial \alpha_1^4} + \frac{\partial^4}{\partial \alpha_2^4} \right] + f_2(t) \frac{\partial^4}{\partial \alpha_3^4} + f_1(t) \left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha_1^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial \alpha_2^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_1^2} \right] \\
 &+ f_3(t) \left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha_1^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial \alpha_2^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} \right] + f_4(t) \left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_2^2} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 2f_5(t) \left[\frac{\partial^4}{\partial \alpha_1^4} + \frac{\partial^4}{\partial \alpha_2^4} \right] + 2f_6(t) \frac{\partial^4}{\partial \alpha_3^4} \\
& + f_5(t) \left[\frac{\partial}{\partial \alpha_1} \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \frac{\partial}{\partial \alpha_2} + \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} + \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_2^2} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} + \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_1^2} \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \right] \\
& + f_7(t) \left[\frac{\partial}{\partial \alpha_1} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} + \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \right] + f_8(t) \left[\frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} + \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \right] \\
& + f_9(t) \left[\frac{\partial}{\partial \alpha_1} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} + \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \right] + f_{10}(t) \left[\frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_1^2} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} + \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_2^2} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \right]
\end{aligned}$$

avec

$$f_i(t) = \int_{t > t_1 > t_2 > t_3 > t_4} g_i(t, t, t, t) dt dt dt dt$$

et où :

$$g_1 = \left(\frac{k_B T}{I_1} \right)^2 \exp \left[-\frac{\xi_1}{I_1} (t_1 - t_2) - \frac{\xi_1}{I_1} (t_3 - t_4) \right]$$

$$g_2 = \left(\frac{k_B T}{I_3} \right)^2 \exp \left[-\frac{\xi_3}{I_3} (t_1 - t_2) - \frac{\xi_3}{I_3} (t_3 - t_4) \right]$$

$$g_3 = \frac{(k_B T)^2}{I_1 I_3} \exp \left[-\frac{\xi_1}{I_1} (t_1 - t_2) - \frac{\xi_3}{I_3} (t_3 - t_4) \right]$$

$$g_4 = \frac{(k_B T)^2}{I_1 I_3} \exp \left[-\frac{\xi_3}{I_3} (t_1 - t_2) - \frac{\xi_1}{I_1} (t_3 - t_4) \right]$$

$$g_5 = \left(\frac{k_B T}{I_1} \right)^2 \exp \left[-\frac{\xi_1}{I_1} (t_1 - t_3) - \frac{\xi_1}{I_1} (t_2 - t_4) \right]$$

$$g_6 = \left(\frac{k_B T}{I_3} \right)^2 \exp \left[-\frac{\xi_3}{I_3} (t_1 - t_3) - \frac{\xi_3}{I_3} (t_2 - t_4) \right]$$

$$g_7 = \frac{(k_B T)^2}{I_1 I_3} \exp \left[- \frac{\xi_1}{I_1} (t_1 - t_3) - \frac{\xi_3}{I_3} (t_2 - t_4) \right]$$

$$g_8 = \frac{(k_B T)^2}{I_1 I_3} \exp \left[- \frac{\xi_3}{I_3} (t_1 - t_3) - \frac{\xi_1}{I_1} (t_2 - t_4) \right]$$

$$g_9 = \frac{(k_B T)^2}{I_1 I_3} \exp \left[- \frac{\xi_1}{I_1} (t_1 - t_4) - \frac{\xi_3}{I_3} (t_2 - t_3) \right]$$

$$g_{10} = \frac{(k_B T)^2}{I_1 I_3} \exp \left[- \frac{\xi_3}{I_3} (t_1 - t_4) - \frac{\xi_1}{I_1} (t_2 - t_3) \right]$$

En remarquant d'une part que

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \alpha_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} \right]^2 = H_1^4 = 1^2(1+1)^2$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \alpha_1^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial \alpha_2^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} = \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_2^2} = \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_1^2} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} + \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial}{\partial \alpha_2^2} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} =$$

$$= H_1^2 H_3^2 - H_3^4 = n^2 1(1+1) - n^4$$

et d'autre part grâce à la relation de commutation $\nabla_{\alpha} \Delta \nabla_{\alpha} = \Delta \nabla_{\alpha}$, que

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_1} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} + \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} \frac{\partial}{\partial \alpha_2} = n^2 1(1+1) + 1(1+1) - n^4 - 3n^2$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} + \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial}{\partial \alpha_2} = \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} + \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} =$$

$$= n^2 1(1+1) - n^4 - n^2$$

il vient :

$$\begin{aligned} A_4 &= 1^2(1+1)^2 \left[f_1 + 2f_5 \right] + 1(1+1) \left[f_9 - 2f_5 \right] \\ &+ n^4 (f_1 + f_2 + 2f_5 + 2f_6 - f_3 - f_4 - f_7 - f_8 - f_9 - f_{10}) \\ &+ n^2 1(1+1) \left[f_3 + f_4 + f_7 + f_8 + f_9 + f_{10} - 2f_1 - 4f_5 \right] \\ &+ n^2 \left[5f_5 - f_7 - f_8 - 3f_9 \right] \end{aligned}$$

La méthode aux cumulants mentionnée en annexe D donne alors les deux premiers termes :

$$A_{2,c} = A_2$$

$$A_{4,c} = -1(1+1) \left[f_9 - 2f_5 \right] + n^2 \left[5f_5 - f_7 - f_8 - 3f_9 \right]$$

Pour obtenir ces deux termes, on aurait pu aussi procédé directement grâce aux relations générales de la méthode aux cumulants lorsque la variable aléatoire intervient dans des valeurs moyennes à des temps différents. Ainsi, si on désigne par $X_i(t)$ le produit $\omega_i(t) \frac{\partial}{\partial \alpha_i}$, on a :

$$\langle X_i(t_1) X_j(t_2) \rangle_c = \langle X_i(t_1) X_j(t_2) \rangle$$

$$\langle X_i(t_1) X_j(t_2) X_k(t_3) X_l(t_4) \rangle_c = \langle X_i(t_1) X_j(t_2) X_k(t_3) X_l(t_4) \rangle -$$

$$- \langle X_i(t_1) X_j(t_2) \rangle \langle X_k(t_3) X_l(t_4) \rangle - \langle X_i(t_1) X_k(t_3) \rangle \langle X_j(t_2) X_l(t_4) \rangle$$

$$- \langle X_i(t_1) X_l(t_4) \rangle \langle X_j(t_2) X_k(t_3) \rangle$$

$$\text{si } i = j = k = l, \text{ alors } \langle X_i(t_1) X_i(t_2) X_i(t_3) X_i(t_4) \rangle_c = 0$$

Par contre si on choisit $i = k$ et $j = l$ avec $i \neq j$, alors :

$$\langle X_i(t_1) X_j(t_2) X_i(t_3) X_j(t_4) \rangle = \langle \omega_i(t_1) \omega_j(t_2) \omega_i(t_3) \omega_j(t_4) \rangle \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \frac{\partial}{\partial \alpha_j}$$

$$- \langle \omega_i(t_1) \omega_i(t_3) \rangle \langle \omega_j(t_2) \omega_j(t_4) \rangle \frac{\partial^2}{\partial \alpha_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_j^2}$$

$$= \langle \omega_i(t_1) \omega_i(t_3) \rangle \langle \omega_j(t_2) \omega_j(t_4) \rangle \left[\frac{\partial}{\partial \alpha_i} \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \frac{\partial}{\partial \alpha_j} - \frac{\partial^2}{\partial \alpha_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_j^2} \right]$$

expression qui n'est pas nulle puisque $\frac{\partial}{\partial \alpha_i}$ et $\frac{\partial}{\partial \alpha_j}$ ne commutent pas. En procédant à toutes les permutations possibles, on arrive encore à la valeur A_{4c} précédente.

A N N E X E F

Détermination du couple instantané agissant sur une sphère

Nous cherchons à généraliser la formule du couple de FAXEN à une particule sphérique, supposée fixe, et plongée dans un liquide visqueux incompressible dont la vitesse \underline{v} est une fonction du temps. Pour ce faire, nous appliquons la méthode préconisée par PERES lorsque \underline{v} est indépendante du temps.

Soient deux champs de vecteurs \underline{v} et \underline{U} et deux champs de scalaires P' et Q' satisfaisant aux équations DE STOCKES :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot T \underline{v} - \rho_0 \frac{\partial \underline{v}}{\partial t} &= 0 & \nabla \cdot \underline{v} &= 0 \\ \nabla \cdot T \underline{U} - \rho_0 \frac{\partial \underline{U}}{\partial t} &= 0 & \nabla \cdot \underline{U} &= 0 \end{aligned}$$

où $T \underline{v}$ est un champ de tenseurs du second ordre dont les composantes sont :

$$(T \underline{v})_{ij} = -P' \delta_{ij} + \mu_0 \left[\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right]$$

dans un repère cartésien $ox_1 x_2 x_3$. $T \underline{U}$ a les mêmes propriétés que $T \underline{v}$ et Q' figure parmi ses composantes.

En appliquant la transformation de LAPLACE au système d'équations précédentes et en faisant appel à la formule de GREEN, il vient :

$$\int_{S'} \underline{v} \cdot (T \underline{U}) \cdot \underline{n} \, ds = \int_{S'} \underline{U} \cdot (T \underline{v}) \cdot \underline{n} \, ds$$

où S' est une surface régulière fermée limitant un certain domaine et \underline{n} sa normale extérieure.

Considérons alors une sphère immobile dans le liquide. Son centre est placé à l'origine des coordonnées. En sa présence, la vitesse du liquide devient $\vec{V} + \vec{v}$ avec $\vec{v} \rightarrow 0$ lorsque $R \rightarrow \infty$ et $\vec{v} = -\vec{V}$ à la surface S de la particule.

Le couple instantané agissant sur la sphère est :

$$\vec{A}(t) = \int_S \vec{R} \wedge (\vec{T}(\vec{V} + \vec{v}) \cdot \vec{n}) ds = \int_S \vec{R} \wedge (\vec{T}\vec{V} \cdot \vec{n}) ds + \int_S \vec{R} \wedge (\vec{T}\vec{v} \cdot \vec{n}) ds$$

Or, le champ \vec{V} est défini en tout point de l'espace de sorte que :

$$\vec{A}'(p) = \int_S \vec{R} \wedge (\vec{T}\vec{V} \cdot \vec{n}) ds = \int_{\Delta} \vec{R} \wedge \vec{\nabla} \cdot \vec{T}\vec{V} dR = \rho_0 p \int_{\Delta} \vec{R} \wedge \vec{V} dR$$

où Δ représente le volume de la sphère :

Définissons à présent le champ de vecteurs \vec{U} : il représente la vitesse d'un point du liquide s'annulant pour $R \rightarrow \infty$ et prenant la valeur $\vec{U} = \vec{\omega}(p) \wedge \vec{R}$ à la surface S . Dans ces conditions, si on choisit $S' = S + S''$, où S'' représente la surface de rayon très grand et centrée à l'origine des coordonnées, on peut remarquer que la contribution de S'' à l'expression déduite de la formule de GREEN est nulle lorsque l'on fait tendre son rayon vers l'infini.

Aussi, on écrira :

$$\begin{aligned} \int_S \vec{y} \cdot (\vec{T}\vec{U}) \cdot \vec{n} ds &= \int_S \vec{U} \cdot (\vec{T}\vec{y}) \cdot \vec{n} ds = \int_S (\vec{\omega}(p) \wedge \vec{R}) \cdot (\vec{T}\vec{y}) \cdot \vec{n} ds \\ &= \vec{\omega}(p) \cdot \int_S \vec{R} \wedge (\vec{T}\vec{y} \cdot \vec{n}) ds = \vec{\omega}(p) \cdot \vec{A}''(p) \end{aligned}$$

où $\vec{A}''(t)$ représente la contribution de \vec{v} au couple instantané.

D'autre part, le champ de vecteurs \vec{U} est bien connu et correspond au champ engendré par la rotation $\vec{\omega}(p)$ d'une sphère qui peut toujours se décomposer en trois rotations indépendantes trirectangles. Par exemple, si la particule tourne autour de l'axe ox_3 , alors :

$$U_{x_1} = \omega(p) x_2$$

$$U_{x_2} = -\omega(p) x_1$$

à la surface S

$$U_{x_1} = -\omega(p) \frac{\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{e^{-\left(\frac{p}{v}\right)^{1/2} R}}{R} \right)}{\left(\frac{1}{a^3} + \frac{\left(\frac{p}{v}\right)^{1/2}}{a^2} \right) e^{-\left(\frac{p}{v}\right)^{1/2} a}}$$

$$U_{x_2} = \omega(p) \frac{\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{e^{-\left(\frac{p}{v}\right)^{1/2} R}}{R} \right)}{\left(\frac{1}{a^3} + \frac{\left(\frac{p}{v}\right)^{1/2}}{a^2} \right) e^{-\left(\frac{p}{v}\right)^{1/2} a}}$$

en tout point situé à la distance R du centre de la sphère de rayon a ($R > a$).

Il est alors facile de calculer $\vec{\tau}$ pour $R = a$ et en se souvenant que $\vec{v} = -V \vec{a}$

la surface S, il vient :

$$\begin{aligned} \vec{A}(p) &= \frac{3\mu_0}{a} \left[1 + \frac{a^2 p}{3(1+a\left(\frac{p}{v}\right)^{1/2})v} \right] \int_S \vec{R} \wedge \vec{V} ds + \frac{\mu_0 p}{v} \int_{\Delta} \vec{R} \wedge \vec{V} dR \\ &= 6\mu_0 \left[1 + \frac{a^2 p}{3(1+a\left(\frac{p}{v}\right)^{1/2})v} \right] \int_{\Delta} \vec{\Omega} dR + \frac{\mu_0 p}{v} \int_{\Delta} \vec{R} \wedge \vec{V} dR \end{aligned}$$

$$\text{où } \vec{\Omega} = \frac{1}{2} \vec{\nabla} \wedge \vec{V}$$

Fonctions ellipsoïdales : rappel succinct et application

Considérons l'équation suivante :

$$\nabla^2 \psi'' = k' \psi''$$

En coordonnées ellipsoïdales (ellipsoïde allongé), celle-ci devient :

$$\frac{\partial}{\partial \zeta} \left[(\zeta^2 - 1) \frac{\partial \psi''}{\partial \zeta} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \psi''}{\partial \eta} \right] + \left[\frac{1}{\zeta^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right] \frac{\partial^2 \psi''}{\partial \phi^2} = k' c^2 (\zeta^2 - \eta^2) \psi''$$

Par le procédé usuel de séparation des variables, les solutions sont des produits de fonctions tels que :

$$\psi''_{m1} = P_{s,1}^m(\lambda, \eta) S_1^{m(v)}(\lambda, \zeta) \frac{\cos}{\sin} m\phi$$

en posant $\lambda^2 = k' c^2$

Ainsi :

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \left[D_{m1} + \lambda^2 \eta^2 - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right] \right\} P_{s,1}^m(\lambda, \eta) = 0$$

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[(\zeta^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \zeta} \right] - \left[D_{m1} - \lambda^2 \zeta^2 + \frac{m^2}{\zeta^2 - 1} \right] \right\} S_1^{m(v)}(\lambda, \zeta) = 0$$

$$\text{avec } P_{s,1}^m(\lambda, \eta) = \sum_{i=0,1}^{\infty} d_i^{m1}(\lambda) P_{m+i}^m(\eta)$$

le signe ' indique que i est pair ou impair suivant que $l - m$ est paire ou impaire. Evidemment, on peut remplacer P_{m+i}^m par Q_{m+i}^m , mais alors $-\infty < i < +\infty$.

Les fonctions $S_1^{m(v)}(\lambda, \zeta)$ sont plus compliquées et leurs expressions comportent les fonctions de BESSEL de sorte que v prend les valeurs 1, 2, 3 ou 4 pour spécifier le développement choisi.

Cependant lorsque $v = 3$, $S_1^{m(3)}$ peut aussi être exprimée sur la base des Q_1^m .

Les coefficients d_i^{m1} satisfont à une relation de récurrence lorsqu'on substitue dans l'une des équations précédentes $P_{s,1}^m$ par son développement. Il en est de même pour les coefficients de $S_1^{m(v)}$.

On montre d'autre part que les fonctions $P_{s,1}^m$ sont orthogonales sur le domaine $[-1, +1]$:

$$\int_{-1}^{+1} P_{s,1}^m P_{s,1}^{m'} d\eta = N_{m1} \delta_{11}, \quad \text{avec} \quad N_{m1} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}} \frac{(1+m)!}{(1-m)!}$$

de sorte que :

$$\sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{1+i+\frac{1}{2}} \frac{(1+i+m)!}{(1+i-m)!} (d_i^{m1})^2 = N_{m1}$$

Dans notre problème, l'équation à laquelle obéit \bar{V}_ϕ est identique à l'équation générale si l'on fait $m = 1$; de plus, l doit être impair, de sorte que $l - 1$ est pair ; on peut donc écrire

$$P_{s,1}^1(\eta, \lambda) = \sum_{i=0}^{\infty} d_{2i}^{11}(\lambda) P_{1+2i}^1(\eta)$$

où i prend toutes les valeurs entières depuis 0 jusqu'à l'infini.

La relation de récurrence entre les $d_{2i}^{11}(\lambda)$ est :

$$\frac{(2i+4)(2i+3)}{(4i+5)(4i+7)} d_{2i+2}^{11} + \left[(2i+1)(2i+2) - D_{11} + \frac{2(2i+1)(2i+2)-3}{(4i-1)(4i+5)} \lambda^2 \right] d_{2i}^{11} + \frac{2i(2i-1)}{(4i-1)(4i+1)} \lambda^2 d_{2i-2}^{11} = 0$$

Quant à $S_1^{1(3)}(\zeta, \lambda)$, elle s'écrit :

$$S_1^{1(3)}(\zeta, \lambda) = e^{-\lambda\zeta} \sum_{i=-1}^{\infty} (-1)^i A_i^{11}(\lambda) Q_{1+i}^1(\zeta)$$

et les coefficients A_i^{11} obéissent à la relation

$$2 \frac{(i+2)(i+3)}{2i+5} A_{i+1}^{11} - \left[(i+1)(i+2) - D_{11} - \lambda^2 \right] A_i^{11} - \frac{2i(i+1)}{2i+1} \lambda A_{i-1}^{11} = 0$$

D'autre part, si on fait tendre $\lambda \rightarrow \infty$, c'est-à-dire si on revient au régime permanent, tous les D_{11} tendent vers $1(1+1)$ en même temps que les $P_{s,1}^1$ et $S_1^{1(3)}$ s'identifient avec P_1^1 et Q_1^1 , ce qui signifie encore que tous les d_{2i}^{11} et A_i^{11} s'annulent sauf pour $i = \frac{1-1}{2}$ ou $i = 1-1$; dans cette limite $d_{2i}^{11} = 1$ comme A_i^{11} .

En fait, comme dans l'expression de \bar{V}_ϕ , $S_1^{1(3)}(\zeta, \lambda)$ n'intervient que sous la forme du rapport $S_1^{1(3)}(\zeta, \lambda) / S_1^{1(3)}(\zeta_0, \lambda)$, on peut toujours choisir $A_0^{11} = 1$ quel que soit λ sans restreindre la généralité du problème.

Au voisinage de $\lambda = 0$, les coefficients A_i^{11} ont alors pour valeur :

$$A_{-1}^{11} \approx -\frac{2\lambda}{3} + \frac{4}{15}\lambda^3$$

$$A_0^{11} = 1$$

$$A_1^{11} \approx -\frac{1\lambda}{3} + \frac{1}{3 \cdot 5^2 \cdot 7}\lambda^3$$

$$A_2^{11} \approx \frac{2}{5^2}\lambda^2 - \frac{1}{3^2 \cdot 5^3}\lambda^4$$

$$A_3^{11} \approx -\frac{269}{4 \cdot 5^4 \cdot 7}\lambda^3$$

de sorte que Γ_3 ne comprend pas de termes en λ ; on vérifie que ceux qui sont en λ^3 ne sont pas nuls, ce qui laisse prévoir que le comportement de $\bar{\Phi}_3$ pour $t \rightarrow \infty$ ne sera pas différent de Φ de la sphère.

Dans l'étude de la rotation de l'ellipsoïde autour d'un axe transverse, les composantes de χ sont aussi exprimées sur la base des fonctions ellipsoïdales. Les principales propriétés de ces fonctions qui viennent d'être indiquées très sommairement sont encore exploitées ici pour satisfaire aux nouvelles conditions au limite.

B I B L I O G R A P H I E

- 1) O'KONSKI C.T. : "Molécular electro-optics" Interscience Publishers ; New-York, Basel, 1976.
- 2) TSVETKOV V.N., et ANDREEVA L.N. : "Flow and electric birefringence in rigid-chain polymer solutions" ; Adv. Polymer Sci. 39 ; Spinger Verlag ; Berlin, Heidelberg, New-York ; 1981.
- 3) PETERLIN A. et STUART H.A. : "Doppelbrechung, insbesondere künstliche Doppelbrechung" Hand-und Jahrbuch der chemischer Physik.
- 4) HILYARD N.C. et JERRARD H.G. : "Theorie of birefringence induced in liquids by ultrasonic waves" ; J. Appl. Phys. 33, 3470, 1962.
- 5) CERF R., et SCHERAGA H.A. : "Flow birefringence in solutions of macromolecules" Chem. Rev. 51, 185, 1952.
- 6) JERRARD H.G. : "Theories of streaming double refraction", Chem. Rev. 59, 345, 1959.
- 7) SCHERAGA H.A. et SIGNER R. : "Streaming birefringence" Ph. methods of Organic chemistry, WEISSBERGER A. (ed.) Interscience Publishers, Vol. I, New-York, 1960.
- 8) TSVETKOV V.N. : "Flow birefringence" Polym. Rev. 563, 6, 1964.
- 9) FRANCK F.C. et MACKLER M.R., J. Polym. Sc. 14, 1121, 1976.
- 10) FARREL C.J. et KELLER A., Col. Polym. Sci. 256, 966, 1978.
- 11) CRESSELY R., HOCQUART R., SCRIVENER O., Opt. Acta, 26, 1173, 1979.
- 12) PERRIN F., J. Phys. Rad. 7, 1, 1936.
- 13) HESS S., Physica 74, 277, 1974.
- 14) HOCQUART R., C.R. 279 B, 163, 1974.

- 15) BOEDER P., Z. Phys. 75, 258, 1932.
- 16) HALLER W., Kolloïd-Z. 61, 26, 1932.
- 17) KUHN W., Z. Phys. Chem. 161 A, 427, 1932 ; Kolloïd-Z. 62, 269, 1933.
- 18) SADRON C., J. Phys. Rad. 8, 481, 1937 ; J. Phys. Rad. 9, 381, 1938.
- 19) SADRON C. et MOSIMANN H., J. Phys. Rad. 9, 384, 1938.
- 20) PETERLIN A., Z. Phys. 111, 232, 1938 ; Kolloïd-Z 86, 230, 1939.
- 21) PETERLIN A. et STUART H.A., Z. Phys. 112, 129, 1939.
- 22) WORKMAN H.J., Ph. D. Thesis, University of PITTSBURG, 1968.
- 23) WORKMAN H.J. et HOLLINGSWORTH C.A., J. Col. and Interf. Sc. 30, 305, 1969.
- 24) JEFFERY G.B. Proc. Roy. Soc. London, 102 A, 162, 1922.
- 25) PERRIN F., J. Phys. Rad. 5, 33, 1934.
- 26) GEL'FAND I.M., MINLOS R.A., SHAPIRO Z.Y., "Représentations of the rotation on Lorentz groups and their applications" MAC MILLAN, New-York, 1963.
- 27) MORSE P.M. et FESHBACH H. : "Methods of theoretical physics", Mc GRAW-HILL BOOK COMPANIC ; New-York, TORONTO, LONDON, 1953.
- 28) TEICHMANN H. : "Physikalische Anwendung der Vektor und Tensor rechnung Bibliographisches Institut MANNHEIM - HOCHSCHULTASCHENBUCHER Verlag, 1968.
- 29) HOCQUART R., CRESSELY R., LERAY J., J. Chimie Phys. 9, 1256, 1974.
- 30) HOCQUART R., et LERAY J., C.R. 270, B, 605, 1970.
- 31) SHERAGA H.A., EDSALL J.T. et GADD J.O., J. Chem. Phys. 19, 1101, 1951.

- 32) LAYEC Y., thèse 3^{ème} cycle, STRASBOURG 1972.
- 33) SAITO N., J. Phys. Sc. JAPAN, 6, 297, 1951.
- 34) CRESSELY R., HOCQUART R., LAYEC Y. et LERAY J., Europ. Polym. J. 11, 347, 1975.
- 35) CRESSELY R., HOCQUART R., et LERAY J., C.R. 277, B, 151, 1973.
- 36) HOCQUART R., CRESSELY R., et LERAY J., C.R. 277, B, 223, 1973.
- 37) HINCH E.J. et LEAL L.G., J. fluids Mech. 46, 685, 1971, J. fluids Mech. 52, 683, 1972, Rh. Acta 11, 190, 1972.
- 38) OKAGAWA A., COX R.G., et MASON S.G. : J. Col. and Interf. Sc. 45, 303, 1973.
J. Col. and Interf. Sc. 45, 330, 1973.
- 39) POGORZELSKI W., "Integral equations and their applications", P.W.N., Polish Scientific Publishers, WARSZAWA, 1950.
- 40) KANWAL R.P., "Linear integral equations" Academic Press ; New-York, London, 1971.
- 41) MINKLIN S.G., "Integral equations" Pergamon Press, London, 1957.
- 42) BAUSSET M. et VANDYKE M. " Accélération des convergences", Journées PADE, 1973, Centre universitaire de TOULON.
- 43) SALES A., thèse Université de PARIS, 1969.
- 44) GUY J., SALES A. et JOLY-CABARET F., J. Phys. 26, 335, 1965.
- 45) EINSTEIN A., "Investigations on the theory of the brownian movement" ; Dover Publications, NEW-YORK, 1956, Ann. d. Phys. 17, 549, 1905 ; 19, 371, 1906
- 46) SMOLUCHOWSKI M.V., Ann. Phys. 21, 756, 1906 ; Phys. Zect. 17, 557, 1916.
- 47) DEBYE P., "Polar Molecules" Dover Publications, New-York, 1929.
- 48) PERRIN F., C.R. 181, 514, 1925 ; Ann. Ec. Norm. (3), XLV - 1928.

- 49) GANZ R., Ann. d. Phys. 86, 628, 1928.
- 50) PERRIN F., J. Phys. Rad. 5, 497, 1934.
- 51) FAVRO L.D., "Fluctuation Phenomena in solids", BURGESS R.E., Academic Press, New-York, 1965, Phys. Rev. 119, 53, 1960.
- 52) BRENNER H., J. Coll. and Interf. Sc. 20, 104, 1965 ; 23, 407, 1967.
- 53) HAPPEL J. et BRENNER H. "Low Reynolds number hydrodynamics" WOORDHOFF International Publishing, LEYDEN, 1973.
- 54) CHANDRASEKKAR S., "Stochastic Problems in Physics and Astronomy" Rev. Mod. Phys. 15, 1, 1943.
- 55) WANG M.C. et UHLENBECK C.E., "On the theory of the Brownian Motion", Rev. Mod. Phys. 17, 323, 1945.
- 56) COX D.R. et MILLER H.D., "The theory of Stochastic Processes" Methuen, LONDON, 1965.
- 57) RICE S. et GRAY P. "Statistical mechanics of simple liquids" Wiley-Interscience New-York, 1965.
- 58) PARZEN E. "Stochastic Processes" Holden Day series, LEHMANN ed.,
- 59) BALESCU R. "Equilibrium and Non-equilibrium statistical mechanics" Wiley Interscience Publications, LONDON, 1975 .
- 60) HUBBARD P.S. : Phys. Rev. 131, 1155, 1963 ; A 6, 2421, 1972 ; A 8, 1429, 1973
- 61) STEELE W.A., J. Chem. Phys. 38, 2404, 1963.
- 62) KUBO R., "the fluctuation dissipation theorem" Rep. Prog. Phys. 29, 255, 1966
- 63) CALLEN H.B. et WELTON T.A. : Phys. Rev. 83, 34, 1951.
- 64) CASE K.M. ; Tr. th. Stat. Phys. 2, 129, 1972.

- 65) CONDIFF D.W. and DAHLER J.S., J. Chem. Phys. 44, 3988, 1966.
- 66) HUBBARD P.S. : Phys. Rev. A 15, 1, 1977.
- 67) ZWANZIG R. : J. Chem. Phys. 33, 5, 1960.
- 68) ZWANZIG R. , J. Chem. Phys. 40, 9, 1964 ; Ann. Rev. Phys. Chem. 16, 67, 1965.
- 69) CHOW T.S. et HERMANS J.J. : J. Chem. Phys. 56, 3150, 1972.
- 70) LONDON E.R., J. Chem. Phys. 66, 471, 1976.
- 71) KUBO R., J. Phys. Soc. JAPAN 12, 570, 1957,
"Lectures in theoretical physics" WILEY-Interscience, New-York, 1959.
"Statistical mechanics of equilibrium and Non-equilibrium",
J. MEIXNER ed. AMSTERDAM, 1965.
- 72) LANDAU L. et LIFCHITZ E. "Physique Statistique" Editions MIR, MOSCOU, 1967.
- 73) MORI H. : Phys. Rev. 112, 1829, 1958.
- 74) STOCKMAYER W.H., GOBUSH W., CHIKAHISA Y., et CARPENTER D.K., Ch. Soc. Farad. Disc. 49, 182, 1970.
- 75) CHIKAHISA Y. et STOCKMAYER W.H. : Rep. Prof. Polym. Phys. JAPAN, 14, 79, 1971.
- 76) YAMAKAWA H., TANAKA G., STOCKMAYER W.H., J. Chem. Phys. 61, 4535, 1974.
- 77) ROUSE P.E., J. Chem. Phys. 21, 1272, 1953.
- 78) ZIMM B.H., J. Chem. Phys. 24, 269, 1956.
- 79) HWANG L.P. et FREED J.H., J. Chem. Phys. 63, 118, 1975.
- 80) EVANS T.G., J. Chem. Phys. 65, 3030, 1976.
- 81) KUBO R., J. Math. Phys. 4, 174, 1962.

- 82) VAN KAMPEN N.G., Physica 74, 215, 1974 ; 74, 239, 1974.
- 83) POMEAU Y. et WEBER J., J. Chem. Phys. 65, 3616, 1976.
- 84) FORD G.W., LEWIS J.T. et Mc CONNELL J., Phys. Let. 63 A, 207, 1977 ; Phys. Rev. 19 A, 907, 1979.
- 85) FIXMAN M. et RIDER K., J. Chem. Phys. 51, 2425, 1969.
- 86) RICE S.A., J. Chem. Phys. 33, 1376, 1960.
- 87) ZWANZIG R., Phys. Rev. 129, 486, 1963.
- 88) CHANDLER D., J. Chem. Phys. 60, 3500, 1974.
- 89) O'DELL J. et BERNE B.J., J. Chem. Phys. 63, 6, 1975.
- 90) KAWASAKI K. et OPPENHEIM I., Phys. Rev. 136, 110, 1964.
- 91) MORI H., Prog. Theor. Phys. 33, 423, 1965.
- 92) MAZUR P. et OPPENHEIM I., Physica 50, 241, 1970.
- 93) HYNES J.T., KAPRAL R. et WEINBERG M., Physica 80 A, 105, 1975.
- 94) KIM S. et OPPENHEIM I., Physica 54, 593, 1971.
- 95) LEBOWITZ J.L. et RUBIN E., Phys. Rev. 131, 2381, 1963.
- 96) LEBOWITZ J.L. et RESIBOIS P., Phys. Rev. 139, 1101, 1965.
- 97) RESIBOIS P. et DAVIS H.T., Physica 30, 1077, 1964.
- 98) BOUSSINESQ J., C.R. 90, 736; 90, 967, 1980.
- 99) WINDOW A., Phys. Rev. A, 3, 1394, 1971.
- 100) ZWANZIG R. et BIXON M., Phys. Rev. A, 2, 2005, 1970.

- 101) CASE K.M., Phys. Fluids 14, 250, 1971.
- 102) MAZO R.M., J. Chem. Phys. 54, 120, 1971.
- 103) CHOW T.S. et HERMANS J.J., J. Chem. Phys. 56, 1972.
- 104) HYNES J.T., J. Chem. Phys. 57, 1972.
- 105) DAVIS J.T. et SUBRAMANIAN G., J. Chim. Phys. 58, 1973.
- 106) CHOW T.S., Phys. Fluids 16, 1973.
- 107) CHOW T.S. et HERMANS J.J., Proc. Konunk. Ned. Akad. Wetenschap, 77, 18, 1974.
- 108) ZWANZIG R. et BIXON M., J. Mech. 64, 1, 1975.
- 109) BERNE J.B., J. Chem. Phys. 56, 2164, 1972.
- 110) CHOW T.S., J. Chem. Phys., 65, 4409, 1977.
- 111) HOCQUART R., C.R., 284, A, 1421, 1977.
- 112) BEDEAUX D. et MAZUR P., Physica 76, 235, 1974, 76, 247, 1974.
- 113) HILLS B.P., Physica 83 A, 401, 1976.
- 114) LANDAU L. et LIFSCHITZ E.M., "Mécanique des fluides" Editions MIR, MOSCOU, 1967.
- 115) PERES J., C.R. 188, 310, 1929.
- 116) FAXEN H., Ark. Mat. Astron. Fys. 18, 52, 1924.
- 117) WOLFF C., J. de Phys., coll. N°2, Fascicule 6, 1978.
- 118) TSVETKOV V.N., and SAVVON S.M., J. Tech. Phys. (USSR) 26, 348 (1956).
- 119) EDWARDES D., Quart. J. Math. 26, 70, 1982.

- 120) CHWANG A.T. et YAG TSU VU, J. Fl. Mech. 63, 607, 1974 ; 67, 787, 1975.
- 121) ERDELYI A. "Higher transcendental functions" V.3. Mc GRAW HILL BOOK Co., New-York, 1955.
- 122) FLAMMER C., "Sphéroïdal wave functions", STANDFORD Univ. Press, STANDFORD, CALIFORNIA, 1957.
- 123) MEIXNER J., Math. Nachr. 3, 193 (1950) ; 5, 1, (1951) 5, 371 (1951).
- 124) HOCQUART R., C.R. 283,A, 1119, 1976.
- 125) JEFFERY G.B., Proc. Lowd. Math. Soc. 14, 327, 1915.
- 126) HOCQUART R., C.R. 284, A, 913, 1977.
- 127) HOCQUART R., C.R. 284, A, 1421, 1977.
- 128) PERES J., C.R. 188, 440, 1929.
- 129) CHOW T.S., Phys. Fluids, 16, 31, 1972.
- 130) ALDER B.J. et WAINWRIGHT T.E., Phys. Rev. Let. 18, 988, 1969 ; J. Phys. Soc. JAPAN 26, 267, 1968., Phys. Rev. A, 1, 18, 1970.
- 131) DORFMAN J.R. et COHEN E.G.D., Phys. Rev. Let. 25, 1257, 1970., Phys. Rev. A, 6, 776, 1972, ; Phys. Rev. A, 12, 292, 1975.
- 132) ERNST M.H., HAUGE E.H. et VAN LEUVEN J.M.J., Phys. Rev. A, 4, 2055, 1971, Phys. Rev. Let. 25, 1254, 1970.
- 133) POMEAU Y., Phys. Rev. A, 5, 2569, 1971.
- 134) ALDER B.J., CASS D.M. et WAINWRIGHT T.E., J. Chem. Phys. 53, 3813, 1970.
- 135) MONTGOMERY J.A. et BERNE B.J., J. Chem. Phys. 67, 4580, 1977.
- 136) HYNES J.T., KAPRAL R., et WEINBERG M., J. Chem. Phys. 67, 3256, 1977 ; 69, 2725, 1978.

- 137) ZWANZIG R., J. Chem. Phys. 68, 4325, 1977.
- 138) BOON J.P. et BOUILLER A., Phys. Rev. Let. 55, 391, 1976.
- 139) FEDELE P.D. et KIM Y.W., Phys. Rev. Let. 44, 691, 1980.
- 140) HOCQUART R., C.R. 274, B, 863, 1972.
- 141) HOCQUART R., C.R. 277, B, 37, 1973.