

Sommaire

Remerciements	1
Sommaire	3
1 Introduction générale	5
I Frottements et diffusion dans des champs fluctuants	11
2 Introduction : problèmes dynamiques	13
3 Frottement dans le cas d'un couplage linéaire	19
4 Frottement dans le cas d'un couplage quadratique	39
5 Diffusion dans le cas d'un couplage linéaire	49
II Systèmes d'ions aux interfaces	71
6 Introduction : premiers modèles d'ions aux interfaces	73
7 Modèle unidimensionnel de liquide ionique	83
8 Ions polarisables aux interfaces	91
9 Conclusion	105
A Publications	107
Bibliographie	109
Table des matières	115

Introduction générale

Nous présentons les phénomènes à la base de cette thèse : les interactions entre les objets ne sont pas directes mais sont portées par leur environnement. Des propriétés de ce dernier découlent les propriétés de l'interaction entre les objets. Les fluctuations de l'environnement induisent aussi une interaction entre ces objets. Nous annonçons ensuite le plan de cette thèse. Enfin, nous donnons un modèle minimal introduisant les outils utilisés dans la suite.

1.1 L'environnement comme médiateur des interactions

La loi universelle de la gravitation, découverte à la fin du XVII^e siècle par Isaac NEWTON, a unifié l'attraction des objets vers le sol, et celle des astres du système solaire entre eux. L'attraction gravitationnelle est vue comme une *action à distance* (les corps interagissent sans se toucher) et instantanée.

Il a fallu attendre la théorie de la relativité générale d'Albert EINSTEIN, en 1912, pour identifier le médiateur de cette interaction : l'espace-temps [Einstein, 1916]. D'après cette théorie, tout corps est en interaction avec l'espace-temps : il le déforme et ressent sa forme (une analogie commune est présentée FIG. 1.1). Les corps n'interagissent donc plus directement entre eux, comme c'était le cas dans la théorie de Newton. Le rôle de l'espace-temps a permis une compréhension plus fine du mouvement des corps célestes, par exemple le fait que l'interaction gravitationnelle n'est pas instantanée, mais se propage à la vitesse de la lumière.

Ce nouveau point de vue n'est pas limité à l'interaction gravitationnelle, et vaut aussi pour les trois autres interactions fondamentales. Pour l'interaction électromagnétique, par exemple, il a été compris par James Clerk MAXWELL autour de 1873 que les particules chargées interagissaient via le champ électromagnétique. Pour chaque interaction, il existe donc un « médiateur », plus couramment appelé *champ* (l'espace-temps pour la gravitation, le champ électromagnétique pour l'électromagnétisme...), qui interagit avec les corps selon une de leurs caractéristiques (la masse pour la gravitation, la charge pour l'électromagnétisme).

Développons un peu plus le cas de la gravitation : ce qui nous intéresse *in fine* est de savoir comment les corps interagissent entre eux. Il faut alors parcourir le chemin inverse : de l'équation fondamentale de l'interaction entre les corps célestes et l'espace-temps, on peut déduire l'interaction *effective* entre les corps, c'est à dire une description ne faisant plus intervenir l'espace-temps.

En physique statistique, c'est ce chemin qui est souvent emprunté : les interactions fondamentales, décrivant ce qui se passe à une échelle microscopique, sont connues, et on souhaite en déduire le comportement de systèmes plus grands. C'est aussi ce que nous allons faire dans cette thèse : connaissant les équations gouvernant l'évolution d'un objet et de son environnement, nous tenterons d'en déduire des propriétés pour l'objet seul, où l'environnement sera « caché » (i.e. son effet sera pris en compte mais il n'apparaîtra pas explicitement lui-même dans l'équation).

1.2 Le rôle des fluctuations : l'effet Casimir

Le poète et philosophe latin Lucrèce, en 60 av. JC, a remarqué que les grains de poussière en suspension dans l'air, que l'on peut voir lorsqu'un rayon de soleil entre par la fenêtre d'une

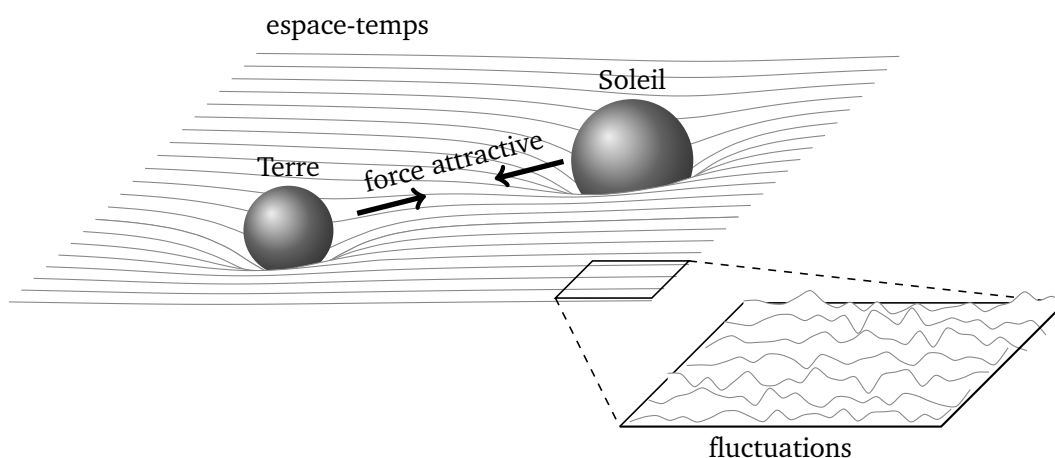


FIGURE 1.1 – Image commune de la relativité générale : l'espace-temps est représenté par un drap tendu et les corps célestes (par exemple le Soleil et la Terre) par des billes posées dessus. Les corps courbent l'espace-temps et chacun ressent la courbure créée par l'autre ; une force attractive est engendrée. Quand on le regarde de très près, les fluctuations font ressembler l'espace-temps à une mer agitée.

pièce sombre, avaient un mouvement erratique. Beaucoup plus tard, vers la fin du XIX^e siècle, la physique statistique a intégré ces fluctuations : les particules suffisamment petites ne suivent plus une trajectoire lisse mais subissent de petites fluctuations autour de cette trajectoire. Ces fluctuations sont liées à la température : plus celle-ci est élevée, plus les fluctuations sont importantes. La physique quantique a aussi introduit des fluctuations, qui ressemblent beaucoup à celles de la physique statistique, mais qui ne sont pas dues à la température et sont observées à des échelles plus petites.

Les fluctuations affectent tout : les objets et leur environnement. Ainsi, la surface lisse présentée FIG. 1.1 ressemble plutôt, si on la regarde de très près, à une mer agitée¹. Il se pose maintenant la question de savoir si les fluctuations de l'environnement affectent les objets qui y sont plongés.

La réponse, affirmative, a été donnée par Hendrik CASIMIR [Casimir, 1948]. Considérons deux plaques parfaitement conductrices, parallèles, dans le vide (cf. FIG. 1.2). Ces plaques ne modifient pas la moyenne du champ électromagnétique mais elles en suppriment les fluctuations, ce qui en fait un système modèle pour l'étude de l'effet des fluctuations. Le calcul de Casimir est le suivant : les fluctuations (ou vibrations) du champ électromagnétique peuvent être décomposées en *modes*, aussi appelés « notes » par les musiciens. Poursuivons l'analogie musicale : sur un piano, les notes les plus graves nécessitent une corde plus longue. Entre les deux plaques, l'espace est réduit et il n'y a plus assez de place pour les notes trop graves, qui y sont supprimées. En revanche, dans le vide à côté des plaques, il y a assez de place pour toutes les notes. D'autre part, il faut savoir que chaque note crée une *pression* sur les plaques. Pour les notes aiguës, présentes entre les plaques et en-dehors, ces pressions s'annulent. Pour les notes graves, présentes seulement à l'extérieur, les pressions ne sont pas compensées et poussent les plaques l'une vers l'autre, engendrant ainsi une force attractive. Cette attraction a été mesurée précisément seulement récemment [Lamoreaux, 1997].

¹ Les fluctuations quantiques de l'espace-temps ne sont pas présentes dans la théorie de la relativité générale mais sont introduites par des théories plus récentes et pas encore testées, comme la gravitation quantique. Ici, il faut surtout retenir l'image d'un environnement fluctuant, quelle que soit l'origine des fluctuations.

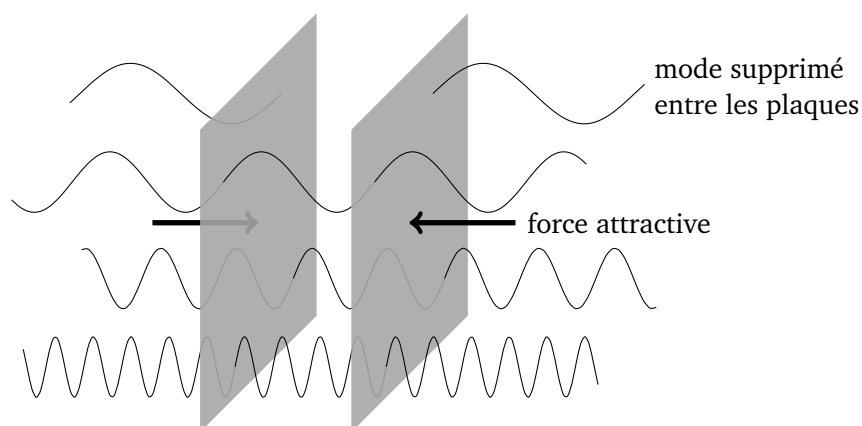


FIGURE 1.2 – Représentation de l’effet Casimir. Les notes les plus aiguës sont présentes entre et en-dehors des plaques, alors que les notes graves sont supprimées entre les plaques, ce qui engendre une dépression, i.e. une force attractive entre les plaques.

Les fluctuations prises en compte par Casimir sont celles d’origine quantique, mais dans d’autres systèmes, c’est la contribution des fluctuations thermiques qui est dominante, et on parle alors d’« effet Casimir thermique ». Cet effet a été mesuré pour le champ électromagnétique [Sushkov *et al.*, 2011]. Dans cette thèse, nous ne nous intéresserons qu’aux fluctuations d’origine thermique.

1.3 Plan de la thèse

Plus précisément, cette thèse contient deux parties assez distinctes. Dans la première, nous étudions d’abord la force induite par l’environnement sur un objet s’y déplaçant à vitesse constante. Cette force est calculée pour le cas où l’objet « courbe » son environnement (au chapitre 3) puis pour le cas où l’objet en supprime les fluctuations (chapitre 4), on parlera alors de « frottement de Casimir ». Dans un deuxième temps, nous y étudions comment l’environnement modifie la diffusion d’un objet (chapitre 5).

La deuxième partie porte sur l’organisation de systèmes contenant des ions. La solution est placée entre deux plaques parallèles et on s’intéresse à la pression qui s’exerce sur les plaques. On étudie aussi la solution elle-même en regardant la densité ionique de ce système. Dans un premier cas, on étudie un modèle unidimensionnel de liquide ionique, un liquide constitué uniquement d’ions où leur taille joue un rôle important (chapitre 7). Dans un deuxième cas, on se penche sur l’effet de la polarisabilité d’ions en solution (chapitre 8).

1.4 Calculs sur un modèle minimal

Cette section, un peu à part, introduit le cadre formel de cette thèse par quelques calculs pédagogiques représentatifs des phénomènes décrits qualitativement plus haut. Nous y considérons un modèle minimal d’environnement pour le calcul de l’interaction *effective* entre les objets qui y sont plongés. Pour cela nous commençons par donner l’énergie de l’environnement seul et son énergie d’interaction avec ces objets.

1.4.1 Modèle à une dimension

Considérons un modèle à une dimension : l'environnement y est décrit par une fonction $\phi(z)$ d'énergie

$$H_0[\phi] = \frac{1}{2} \int [\phi'(z)^2 + m^2 \phi(z)^2] dz. \quad (1.1)$$

La longueur de corrélation du champ est simplement $\xi = 1/m$. Ceci est le hamiltonien du champ *libre*, c'est à dire sans interaction avec une particule, il est notamment invariant par translation. Introduisons maintenant l'énergie d'interaction entre le champ et un objet placé en z_1 , dans le cas discuté en 1.1 où il « courbe » son environnement :

$$H_{\text{int}}[\phi, z_1] = h\phi(z_1). \quad (1.2)$$

La force exercée par l'environnement sur cette particule vaut

$$f[\phi, z_1] = -\frac{d}{dz_1} (H_{\text{int}}[\phi, z_1]) = -h\phi'(z_1). \quad (1.3)$$

Plaçons maintenant deux objets en 0 et L . Le hamiltonien total du champ est

$$H[\phi] = \frac{1}{2} \int [\phi'(z)^2 + m^2 \phi(z)^2] dz + h\phi(0) + h\phi(L). \quad (1.4)$$

Nous cherchons la force moyenne exercée sur l'objet situé en 0, qui est d'après (1.3) $\langle f \rangle = -h\langle \phi \rangle'(0)$: on doit donc connaître le champ moyen. L'équation qui permet de calculer le champ moyen est l'équation de Schwinger-Dyson (qui sera démontrée plus tard, au 5.3.2), qui donne la moyenne d'une dérivée fonctionnelle :

$$0 = \left\langle \frac{\delta H[\phi, 0, L]}{\delta \phi(z)} \right\rangle = -\langle \phi \rangle''(z) + m^2 \langle \phi \rangle(z) + h\delta(z) + h\delta(z - L). \quad (1.5)$$

De cette équation affine, il est facile de voir que le champ moyen vaut

$$\langle \phi \rangle(z) = -\frac{h}{2m} e^{-m|z|} - \frac{h}{2m} e^{-m|z-L|}, \quad (1.6)$$

d'où on calcule la force (seul le deuxième terme contribue) :

$$\langle f \rangle = \frac{h^2}{2} e^{-mL}. \quad (1.7)$$

Cette force est donc attractive et diminue avec la distance, sauf pour une longueur de corrélation infinie ($m = 0$).

Passons maintenant à des objets qui limitent les fluctuations du champ (discuté au 1.2), avec un hamiltonien d'interaction

$$H_{\text{int}}[\phi, z_1] = \frac{h}{2} \phi(z_1)^2. \quad (1.8)$$

La force vaut ainsi

$$f = -\frac{h}{2} \frac{d}{dz_1} [\phi(z_1)^2]. \quad (1.9)$$

Pour connaître la valeur moyenne de la force, il faut connaître la fonction de corrélation du champ,

$$G(z, z') = \langle \phi(z)\phi(z') \rangle. \quad (1.10)$$

On introduit comme avant deux objets en 0 et L , et l'équation de Schwinger-Dyson donne,

$$\begin{aligned} k_B T \delta(z - z') &= \left\langle \phi(z) \frac{\delta H[\phi, 0, L]}{\delta \phi(z')} \right\rangle \\ &= -\partial^2 G(z, z') + m^2 G(z, z') + hG(0, z')\delta(z) + hG(L, z')\delta(z - L), \end{aligned} \quad (1.11)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. Dans cette équation, z' n'est qu'un paramètre, et on sait que $\lim_{|z| \rightarrow \infty} G(z, z') = 0$. Cette équation se résout sans peine en partant de la bonne forme, en cherchant la solution sous la forme $G(z, z') = k_B T [e^{-m|z-z'|}/2m + ae^{-m|z|} + be^{-m|z-L|}]$, on obtient

$$\begin{aligned} G(z, z') &= \frac{k_B T}{2m} \left(1 - \left[\left(1 + \frac{2m}{h} \right)^2 - e^{-2mL} \right]^{-1} \right. \\ &\quad \times \left[\left(1 + \frac{2m}{h} \right) (e^{-m(|z|+|z'|)} + e^{-m(|z-L|+|z'-L|)}) \right. \\ &\quad \left. \left. - e^{-mL} (e^{-m(|z|+|z'-L|)} + e^{-m(|z-L|+|z'|)}) \right] \right). \end{aligned} \quad (1.12)$$

À partir de cette expression, on peut calculer la force moyenne,

$$\langle f \rangle = \frac{k_B T m e^{-2mL}}{\left(1 + \frac{2m}{h} \right)^2 - e^{-2mL}}. \quad (1.13)$$

Contrairement à la discussion faite plus haut (au 1.2), le hamiltonien d'interaction (1.8) limite les fluctuations mais ne les supprime pas, ce qui doit être le cas pour retrouver l'interaction de Casimir. Cette limite est néanmoins facile à prendre, il suffit de faire tendre la constante de couplage h vers l'infini. Pour la force, on obtient ainsi

$$\langle f_C \rangle = \langle f(h \rightarrow \infty) \rangle = \frac{k_B T m}{e^{2mL} - 1}. \quad (1.14)$$

Pourquoi avoir introduit une constante h finie, pour ensuite la faire tendre vers l'infini ? Dans le calcul de Casimir, les objets suppriment les fluctuations, mais dans ce cas, la force ne peut plus être calculée avec l'expression (1.9). Il faut alors passer par le calcul de l'énergie libre, qui est moins terre à terre que le calcul développé ici.

1.4.2 Généralisation à trois dimensions

Considérons le cas à trois dimensions où les objets ponctuels deviennent des plaques parallèles et où le hamiltonien du champ libre est

$$H_0[\phi] = \frac{1}{2} \int [\nabla \phi(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r}. \quad (1.15)$$

La longueur de corrélation est infinie, ce qui correspond au calcul de Casimir (qui concerne le champ électromagnétique). On décompose les coordonnées \mathbf{r} en une composante parallèle aux plaques \mathbf{x} et une composante perpendiculaire z : $\mathbf{r} = (\mathbf{x}, z)$. On décompose ensuite le champ en modes de Fourier dans les directions parallèles aux plaques,

$$\phi(\mathbf{x}, z) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \tilde{\phi}(\mathbf{k}, z) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2}. \quad (1.16)$$

Le hamiltonien libre de chaque mode $\phi_{\mathbf{k}}(z) = \tilde{\phi}(\mathbf{k}, z)$ est donné par (1.1), avec la masse qui vaut $m = k$. Pour des plaques qui courbent le champ (i.e. un couplage linéaire), seul le mode $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ contribue et la pression moyenne est

$$\langle p \rangle = \langle f_0 \rangle = \frac{\hbar^2}{2}. \quad (1.17)$$

Il n'y a plus aucune dépendance en la séparation : on retrouve le même comportement que pour des plaques chargées en électromagnétisme.

Pour des plaques qui suppriment les fluctuations, tous les modes contribuent et la pression moyenne est donnée par la somme sur les modes de la force unidimensionnelle correspondante,

$$\langle p \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \langle f_k \rangle k dk = \frac{k_B T}{2\pi} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{e^{2kL} - 1} = \frac{k_B T \zeta(3)}{8\pi L^3}, \quad (1.18)$$

où ζ est la fonction zêta de Riemann et $\zeta(3) \simeq 1,2$.

On pourrait s'étonner de ne pas retrouver la dépendance de Casimir $p \sim L^{-4}$. La différence avec notre résultat peut se retrouver par une simple analyse dimensionnelle : une pression est une énergie par unité de volume. L'énergie caractéristique des fluctuations thermiques est $k_B T$, et la seule longueur caractéristique est L , d'où

$$P_{\text{thermique}} \propto \frac{k_B T}{L^3}. \quad (1.19)$$

Pour les fluctuations quantiques du champ électromagnétique, l'énergie caractéristique est $\hbar\omega = \hbar c/L$, où c est la vitesse de la lumière, d'où le résultat de Casimir,

$$P_{\text{quantique}} \propto \frac{\hbar c}{L^4}. \quad (1.20)$$

Première partie

**Frottements et diffusion dans des
champs fluctuants**

Introduction : problèmes dynamiques

La première partie de cette thèse concerne l'effet de l'environnement sur un objet en mouvement. Pour cela, il est nécessaire de passer d'une connaissance statique de l'environnement et de ses fluctuations à une connaissance dynamique, ce que nous présentons en premier. Avec l'équation d'évolution de l'environnement, il est possible de traiter de nombreux cas où le système est hors équilibre ; quelques-uns de ces cas sont passés en revue, ceux qui font l'objet de cette partie sont mentionnés.

Les questions et phénomènes dont nous avons parlé dans l'introduction générale concernent un environnement statique, ou, avec le vocabulaire de la physique statistique, *à l'équilibre*. En simplifiant, nous allons étudier dans cette partie comment les phénomènes de l'introduction générale sont modifiés si la position des plaques dépend du temps. Pour cela, nous avons besoin de connaître la dynamique du champ. Bien sûr, l'équation d'évolution du champ doit inclure les fluctuations thermiques et être compatible avec la distribution d'équilibre. Dans un premier temps, nous allons montrer sur un cas simple comment incorporer les fluctuations dans la dynamique. Ensuite, nous présenterons quelques exemples de systèmes mettant en jeu ce caractère dynamique.

2.1 Dynamique des fluctuations

2.1.1 Description probabiliste de la position

Afin de rendre la discussion qui va suivre plus concrète, prenons le cas simple d'une particule de position $z \in \mathbf{R}$ dans un potentiel $V(z)$. La physique classique prévoit que cette particule stationnera sur un minimum local du potentiel. D'après la physique statistique, sa position subira des fluctuations thermiques et on ne peut donner que la probabilité de présence de la particule (un schéma de cette situation est donné FIG. 2.1). La probabilité de Boltzmann est

$$P(z) = Z^{-1} e^{-V(z)/T}, \quad (2.1)$$

où T est la température, Z est une constante de normalisation de la probabilité et la constante de Boltzmann a été prise égale à 1 et le restera jusqu'à la fin de cette thèse. Dans la limite de température nulle, on retrouve le résultat classique où la particule séjourne au minimum. Pour les objets rencontrés dans la vie courante, comme une bille dans un bol, l'énergie caractéristique du potentiel est beaucoup plus grande que l'énergie thermique et le système se comporte comme s'il était à température nulle.

2.1.2 Équation du mouvement avec des fluctuations

Comme nous allons étudier des phénomènes dépendants du temps, nous allons avoir besoin de la dépendance temporelle de ces fluctuations. Le mouvement erratique des grains de poussière observé par Lucrèce, a été étudié plus précisément par le botaniste Robert BROWN en 1827 pour des particules à l'intérieur de grains de pollen [Brown, 1828]. Il a ensuite été formalisé par Albert EINSTEIN et Paul LANGEVIN respectivement en 1905 et 1908 [Einstein, 1905, Langevin, 1908]. C'est leur formalisme que nous allons présenter dans notre cas simple.

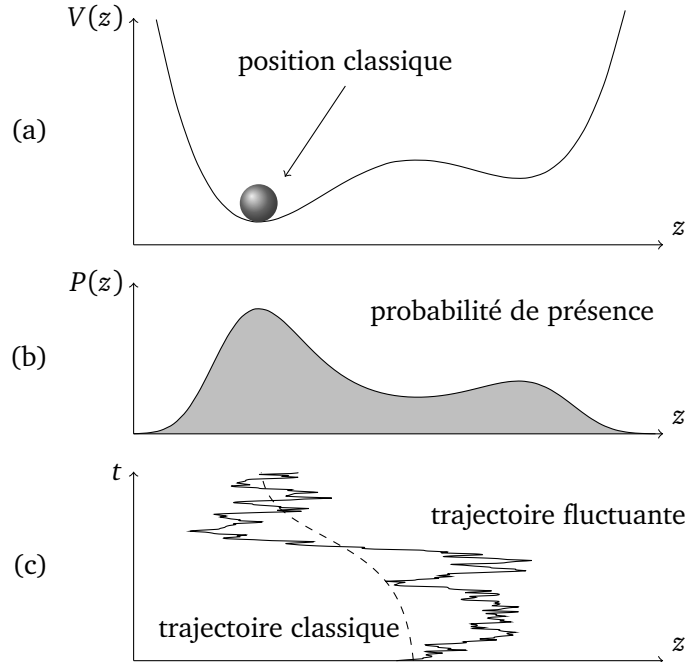


FIGURE 2.1 – (a) Potentiel ressenti par la particule et position classique. (b) Densité de probabilité de présence de Boltzmann (2.1). (c) Trajectoire fluctuante (équation de Langevin amortie (2.5)) et trajectoire classique amortie (dynamique de Newton (2.2) à masse nulle).

Sans fluctuations, le mouvement de la particule est régi par le principe fondamental de la dynamique de Newton :

$$m\ddot{z}(t) = -\lambda\dot{z}(t) - V'(z(t)), \quad (2.2)$$

où m est la masse de la particule, λ un coefficient de frottement et $-V'(z)$ est la force ressentie par la particule. Le frottement est introduit manuellement : sans fluctuations, il sert à stabiliser la particule en un minimum local du potentiel. Avec fluctuations, il jouera un rôle fondamental, comme nous le verrons.

L'idée d'Einstein et Langevin, est d'y ajouter un terme de *bruit*. Physiquement, le bruit vient des chocs avec les particules environnantes, qui sont invisibles et ne nous intéressent pas ici. Il est modélisé par la composante aléatoire la plus simple (et la plus facile à traiter) que l'on peut imaginer : un bruit blanc gaussien. Comme il est gaussien, il suffit de connaître sa fonction de corrélation à deux points, et blanc signifie que cette fonction de corrélation prise à des temps différents est nulle ; il est évidemment de moyenne nulle. On note ce bruit $\eta(t)$ et il est entièrement déterminé par

$$\langle \eta(t)\eta(u) \rangle = 2B\delta(t-u), \quad (2.3)$$

où B est une constante sur laquelle nous reviendrons. L'équation de Newton (2.2) est remplacée par l'équation de Langevin

$$m\ddot{z}(t) = -\lambda\dot{z}(t) - V'(z(t)) + \eta(t). \quad (2.4)$$

Dans la limite où la masse est très faible, le terme de gauche est négligeable et on aboutit à l'équation de Langevin *amortie*,

$$\dot{z}(t) = -\lambda^{-1}V'(z(t)) + \lambda^{-1}\eta(t). \quad (2.5)$$

Cette équation décrit la dynamique de la particule en présence de fluctuations et sera utilisée pendant toute cette partie de la thèse. Un exemple de trajectoire solution de l'équation de Langevin amortie est donné FIG. 2.1 et comparé à la trajectoire classique amortie (solution de (2.2) avec une masse nulle).

2.1.3 Équation de Fokker-Planck et relation de fluctuation-dissipation

Pour valider l'équation de Langevin amortie (2.5), il faut vérifier qu'elle redonne bien la densité de probabilité de Boltzmann, qui est un pilier de la physique statistique (2.1). Il faut pour cela passer par l'équation de Fokker-Planck, qui donne l'évolution de la densité de probabilité de présence d'une particule suivant l'équation de Langevin amortie.

Pour démontrer l'équation de Fokker-Planck, nous admettrons la formule d'Itô [Øksendal, 2000], qui donne l'équation d'évolution d'une observable associée à l'équation de Langevin amortie. Pour une observable $O(z)$, cette formule s'écrit

$$\frac{d}{dt}[O(z(t))] = \lambda^{-1} [-V'(z(t)) + \eta(t)] O'(z(t)) + \lambda^2 B O''(z(t)). \quad (2.6)$$

Le premier terme du membre de droite est le terme classique. Le deuxième vient du fait que le terme de bruit est vérifié « bizarrement » $\eta(t)dt \sim \sqrt{dt}$.

Pour faire le lien avec l'équilibre de Boltzmann, il faut déduire de l'équation de Langevin une équation d'évolution pour la densité de probabilité de la particule, $P(z, t)$. La moyenne de l'observable $O(z)$ au temps t vaut

$$\langle O(z(t)) \rangle = \int O(z) P(z, t) dz. \quad (2.7)$$

Prenons maintenant la dérivées temporelle de cette moyenne,

$$\frac{d}{dt} \langle O(z(t)) \rangle = \int O(z) \frac{\partial P}{\partial t}(z, t) dz, \quad (2.8)$$

et calculons le membre de gauche à l'aide de la relation d'Itô,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle O(z(t)) \rangle &= \left\langle -\lambda^{-1} V'(z(t)) O'(z(t)) + \lambda^2 B O''(z(t)) \right\rangle \\ &= \int \left[-\lambda^{-1} V'(z) O'(z) + \lambda^{-2} B O''(z) \right] P(z, t) dz \\ &= \int O(z) \left[\lambda^{-1} \frac{\partial}{\partial z} (V'(z) P(z, t)) + \lambda^{-2} B \frac{\partial^2 P}{\partial z^2}(z, t) \right] dz. \end{aligned} \quad (2.9)$$

En égalisant les relations (2.8) et (2.9), comme elles sont vraies pour toute observable $O(z)$, on obtient l'équation de Fokker-Planck [Risken, 1996],

$$\frac{\partial P}{\partial t}(z, t) = \lambda^{-1} \frac{\partial}{\partial z} (V'(z) P(z, t)) + \lambda^{-2} B \frac{\partial^2 P}{\partial z^2}(z, t). \quad (2.10)$$

En régime stationnaire, d'après l'équation de Fokker-Planck, la densité de probabilité est solution de l'équation

$$\lambda^{-1} V'(z) P(z) + \lambda^{-2} B P'(z) = \text{constante}. \quad (2.11)$$

La densité de probabilité de Boltzmann (2.1) doit être solution de cette équation, ce qui est le cas sous la condition

$$B = T \lambda. \quad (2.12)$$

Nous avons montré deux choses : sous cette condition, l'équation de Langevin amortie est compatible avec la probabilité de Boltzmann et peut être utilisée pour écrire une équation du mouvement de la particule contenant les fluctuations. D'autre part, cette condition lie l'amplitude des fluctuations au coefficient de frottement : c'est une relation de fluctuation-dissipation [Kubo, 1966]. En introduisant la *mobilité* $\kappa = \lambda^{-1}$, nous écrivons l'équation de Langevin amortie

$$\dot{z}(t) = -\kappa V'(z(t)) + \sqrt{\kappa} \eta(t), \quad (2.13)$$

avec

$$\langle \eta(t) \eta(u) \rangle = 2T \delta(t - u). \quad (2.14)$$

Pour finir, définissons le coefficient de diffusion D par

$$\langle [z(t) - z(0)]^2 \rangle_{t \rightarrow \infty} \sim 2Dt. \quad (2.15)$$

Il est alors facile de voir qu'en l'absence de force,

$$D = \kappa T = \frac{T}{\lambda}. \quad (2.16)$$

Cette équation est la relation d'Einstein, et elle découle directement de la relation de fluctuation-dissipation (2.12).

Dans cette partie, nous aurons besoin de connaître la dynamique de l'environnement, c'est à dire d'un champ. L'équation de Langevin amortie (2.13) se généralise très bien à un champ ; cela sera présenté au chapitre suivant, 3.1.1.

2.2 Questions posées pas un environnement dynamique

Reprenons l'exemple de l'interaction gravitationnelle : la découverte de l'espace-temps comme médiateur de cette interaction, puis de la dynamique de l'espace-temps, a permis de déterminer la vitesse de propagation de cette interaction. La théorie de la relativité générale a aussi mis au jour le phénomène d'ondes gravitationnelles, où la rotation des astres dissipe de l'énergie. Nous présentons ici quelques phénomènes étudiés où la dynamique de l'environnement joue un rôle crucial.

2.2.1 Effet Casimir hors équilibre

Il y a plusieurs façons de tirer le système utilisé pour l'effet Casimir hors de l'équilibre, chacune d'elle faisant apparaître de nouveaux phénomènes. On peut étudier l'analogie de la vitesse de propagation de l'interaction de Casimir, par exemple en « allumant » les fluctuations du champ à l'instant $t = 0$, et en étudiant la dépendance temporelle de la pression $p(t)$ avant qu'elle ne converge vers sa valeur d'équilibre [Dean et Gopinathan, 2009]. Cela revient à prendre une température dépendante du temps $T(t)$, telle que $T(t < 0) = 0$ et $T(t \geq 0) = T_0$.

Une autre façon consiste à considérer une distribution hétérogène de température [Rosenkrans *et al.*, 1968, Antezza *et al.*, 2008]. Dans ce cas, la force ne dépend pas du temps mais son équation d'évolution est nécessaire pour déterminer la solution stationnaire, qui n'est pas une configuration d'équilibre. À ce propos, notons l'évolution du rôle de la température entre la distribution d'équilibre de Boltzmann (2.1) et l'équation de Langevin (2.13) : dans le premier cas, elle est globale et vaut pour tout le système ; dans le deuxième, elle est « locale », c'est à dire qu'elle peut dépendre du temps ou de la position de la particule. Suivant cela, il est facile d'écrire une équation de Langevin pour le champ où la température n'est pas uniforme.

2.2.2 Frottements

Un autre moyen de mettre le système hors de l'équilibre est de faire dépendre la position des plaques du temps. En fait, un effet peu apparaît avec une seule plaque. Ici encore, l'effet peut être dû au champ moyen ou aux fluctuations du champ. Dans le premier cas, il s'agit de l'analogie de la force d'Abraham-Lorentz-Dirac ressentie par une particule chargée accélérée [Dirac, 1938]. Dans le second, il est véritablement question de « frottement de Casimir » ; les fluctuations quantiques du champ électromagnétique peuvent par exemple exercer une force sur un miroir en mouvement [Fulling et Davies, 1976, Kardar et Golestanian, 1999]. De la même manière, un objet neutre polarisable en mouvement par rapport à un gaz de photons subit une force de frottement [Mkrtchian *et al.*, 2003].

Dans cette partie, nous étudions ces deux phénomènes (aux chapitres 3 et 4) pour une classe très générale de champs subissant des fluctuations thermiques.

2.2.3 Diffusion

On peut aussi étudier comment un objet diffuse dans un champ fluctuant autour d'elle. Comme le champ « diffuse » lui aussi (i.e. il suit une dynamique *stochastique*, contenant une part aléatoire), il s'agit finalement d'une diffusion couplée entre l'objet et son environnement. Un système pour lequel cette question a été posée est la diffusion de protéines incluses dans des membranes. Les protéines peuvent être couplées à divers paramètres de la membranes, comme sa hauteur (via la courbure), son épaisseur, sa composition, etc. [Gambin *et al.*, 2006, Reister et Seifert, 2005, Naji *et al.*, 2007]. La question est de savoir si le couplage à la membrane accélère ou ralentit la diffusion de la protéine.

Le dernier chapitre de cette partie porte sur le calcul du coefficient de diffusion d'un objet en interaction avec un champ, pour la même classe très générale de champs que pour l'étude des frottements.

Frottement dans le cas d'un couplage linéaire

Nous étudions la force de frottement subie par une particule en mouvement rectiligne uniforme dans un champ gaussien fluctuant auquel elle est couplée linéairement. Il est possible de calculer exactement la force en fonction de la configuration d'équilibre et de la dynamique du champ et du couplage. Les résultats indiquent une dépendance de la force tout à fait non triviale en la vitesse et en la taille de la particule. Nous appliquons ces résultats à la diffusion de protéines membranaires. Nous comparons enfin ces résultats au cas de champs magnétiques se déplaçant au-dessus d'un modèle d'Ising.

La question de savoir comment deux particules interagissent via un champ, à l'équilibre, a été largement étudiée. Pour quitter l'équilibre, deux solutions s'offrent à nous : faire varier la température ou la position des particules avec le temps. Dans le deuxième cas, une seule particule est nécessaire pour observer un effet ; c'est cette situation que nous allons étudier ici. Nous n'allons pas étudier directement la configuration de Casimir, en nous limitant à une interaction linéaire entre les particules et le champ, pour laquelle la force est exactement calculable. Le cas de Casimir, avec un couplage quadratique, est étudié au chapitre suivant.

3.1 Modèle

3.1.1 Champ libre amorti

Nous définissons ici précisément le champ libre amorti en donnant son hamiltonien et sa dynamique. Ce modèle sera utilisé dans toute cette première partie.

Le champ ϕ est un champ scalaire vivant dans un espace à d dimensions, et son hamiltonien est quadratique, de la forme

$$H_0[\phi] = \frac{1}{2} \int \phi(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (3.1)$$

où Δ est un opérateur auto-adjoint, ici pris explicitement invariant par translation. De plus, il sera toujours considéré diagonal dans l'espace de Fourier, permettant de réécrire l'énergie

$$H_0[\phi] = \frac{1}{2(2\pi)^d} \int \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) |\tilde{\phi}(\mathbf{k})|^2 d\mathbf{k}. \quad (3.2)$$

Nous avons utilisé le fait que le champ est réel, qui implique $\tilde{\phi}(-\mathbf{k}) = \tilde{\phi}(\mathbf{k})^*$.

À l'équilibre thermodynamique à température $T = \beta^{-1}$, le champ est de moyenne nulle et son corrélateur vaut, dans l'espace de Fourier,

$$\langle \tilde{\phi}(\mathbf{k}) \tilde{\phi}(\mathbf{k}') \rangle = \frac{(2\pi)^d T \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}')}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k})}. \quad (3.3)$$

La dynamique la plus simple que nous puissions prendre pour le champ est la dynamique de Langevin amortie (voir (2.13) pour le cas d'une particule), qui s'écrit

$$\dot{\phi}(\mathbf{r}, t) = -R \frac{\delta H_0}{\delta \phi}(\mathbf{r}, t) + \xi(\mathbf{r}, t), \quad (3.4)$$

où R est un opérateur auto-adjoint diagonal dans l'espace de Fourier, et ξ un bruit Gaussien vérifiant

$$\langle \xi(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t') \rangle = 2TR(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (3.5)$$

Connaissant la dynamique, nous pouvons calculer le corrélateur à temps inégaux, qui généralise (3.3) et montre que cette dynamique conduit le système à l'équilibre,

$$\langle \tilde{\phi}(\mathbf{k}, t) \tilde{\phi}(\mathbf{k}', t') \rangle = \frac{(2\pi)^d T \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}')}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k})} e^{-\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) |t - t'|}. \quad (3.6)$$

3.1.2 Interaction avec une particule en mouvement

Introduisons maintenant une particule à la position \mathbf{r} interagissant avec le champ selon le hamiltonien

$$H_{\text{int}}[\phi, \mathbf{r}] = h \int K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (3.7)$$

où K est réel et diagonal dans l'espace de Fourier, il représente la « forme » de la particule ; h est la constante de couplage, qui détermine la force de l'interaction. En présence de la particule, le hamiltonien total est

$$H[\phi, \mathbf{r}] = H_0[\phi] + H_{\text{int}}[\phi, \mathbf{r}], \quad (3.8)$$

et c'est lui qui entre en jeu dans la dynamique du champ (3.4) à la place de H_0 . La force exercée par le champ sur la particule est

$$\mathbf{f}[\phi, \mathbf{r}] = -\nabla_{\mathbf{r}} H[\phi, \mathbf{r}] = -h \nabla(K\phi)(\mathbf{r}). \quad (3.9)$$

Cette expression de la force est controversée car elle ne correspond pas à celle dérivée du tenseur des contraintes [Bitbol et Fournier, 2011]. Pour trancher, il faudrait une connaissance microscopique du système qui permettrait de déterminer comment le champ change quand la particule subit un déplacement infinitésimal. Ici, nous nous tiendrons à l'expression ci-dessus, en notant que ces deux définitions coïncident à l'équilibre.

La force s'écrit en transformée de Fourier

$$\mathbf{f}[\phi, \mathbf{r}] = -ih \int \mathbf{k} \tilde{K}(\mathbf{k}) \tilde{\phi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}. \quad (3.10)$$

La force moyenne est obtenue en prenant la moyenne sur le champ,

$$\langle \mathbf{f} \rangle(\mathbf{r}) = -h \nabla(K\langle \phi \rangle)(\mathbf{r}). \quad (3.11)$$

Notons que pour calculer la force moyenne, il nous suffit de connaître la moyenne du champ (en tout point et en tout temps, il ne s'agit pas d'une moyenne sur l'espace ou le temps mais sur le bruit). Ceci est dû à la linéarité du couplage.

Nous allons mettre la particule en mouvement rectiligne uniforme \mathbf{v} et calculer la force moyenne qu'elle ressent.

3.1.3 Exemples

Avant de commencer les calculs, nous pouvons donner des exemples de systèmes qui peuvent être modélisés de cette manière. Le premier est un matériau ferromagnétique au-dessus de sa température critique ; dans ce cas on prendra $\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) = \mathbf{k}^2 + \xi^{-2}$, où ξ est la longueur de

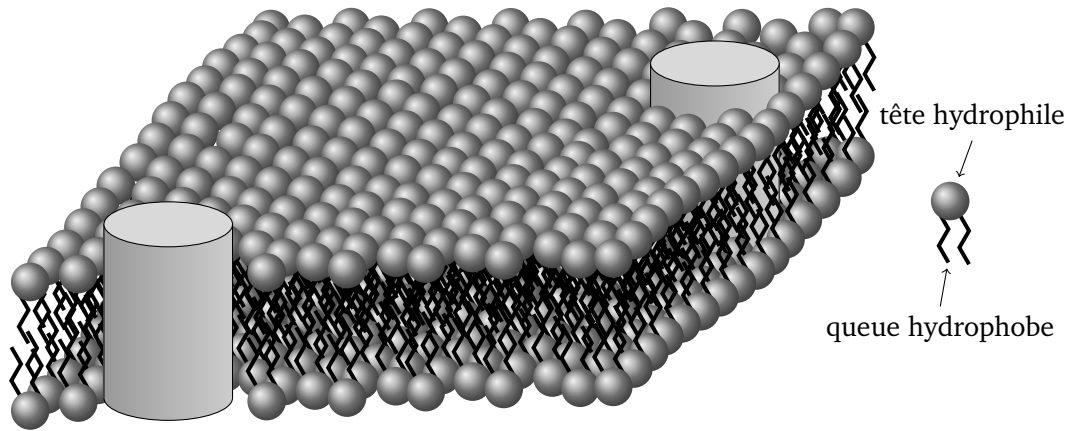


FIGURE 3.1 – Membrane lipidique dans laquelle sont insérées deux protéines. La membrane est formée de lipides à la tête hydrophile et à la queue hydrophobe, qui se positionnent donc « queue-à-queue ».

corrélation du champ. La dynamique la plus simple est $\tilde{R}(\mathbf{k}) = 1$ et est appelée « modèle A » [Hohenberg et Halperin, 1977]. Il est aussi possible de considérer une dynamique qui conserve l'aimantation globale du système, $\tilde{R}(\mathbf{k}) = \mathbf{k}^2$, appelée « modèle B ». Dans les deux cas, nous prendrons l'interaction la plus simple, où la particule tend à modifier la valeur du champ près d'elle, $\tilde{K}(\mathbf{k}) = 1$.

Un autre exemple provient des membranes biologiques, formées de deux couches de lipides en « queue-à-queue » (FIG. 3.1). Dans la jauge de Monge, la hauteur de la membrane est modélisée par un champ soumis au hamiltonien de Helfrich [Helfrich, 1973], qui correspond à $\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) = \kappa \mathbf{k}^4 + \sigma \mathbf{k}^2$, où κ est la rigidité de la membrane et σ sa tension. Sa dynamique est donnée par le tenseur hydrodynamique d'Oseen, $\tilde{R}(\mathbf{k}) = (4\eta k)^{-1}$ [Doi et Edwards, 1986]. Le couplage est $\tilde{K}(\mathbf{k}) = \mathbf{k}^2$.

Il est aussi envisageable d'étudier la composition de la membrane, si par exemple deux types différents de lipides la composent. Dans ce cas la dynamique sera conservée. Nous n'étudierons toutefois pas en détail ce degré de liberté.

3.2 Calcul et résultats

3.2.1 Expression générale de la force

Pour calculer la force de frottement, nous allons utiliser deux ingrédients : nous nous plaçons dans le référentiel de la particule, dans lequel le champ atteint un régime stationnaire (bien que hors équilibre) ; nous allons travailler dans l'espace de Fourier, dans lequel les opérateurs s'écrivent simplement.

La position de la particule est $\mathbf{r}(t) = \mathbf{v}t$. L'équation d'évolution du champ (3.4) s'écrit alors

$$\dot{\phi}(\mathbf{r}, t) = -R\Delta\phi(\mathbf{r}, t) - hRK(\mathbf{v}t - \mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}, t). \quad (3.12)$$

Comme nous devons seulement connaître la moyenne du champ, nous pouvons prendre la moyenne dans cette équation et ainsi nous débarrasser du bruit,

$$\langle \dot{\phi} \rangle(\mathbf{r}, t) = -R\Delta\langle \phi \rangle(\mathbf{r}, t) - hRK(\mathbf{v}t - \mathbf{r}). \quad (3.13)$$

Introduisons maintenant le champ ψ , qui est le champ moyen dans le référentiel de la particule,

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \langle \phi \rangle(\mathbf{r} + \mathbf{v}t, t). \quad (3.14)$$

Son équation d'évolution contient un terme d'advection, mais la particule est toujours située à l'origine,

$$\dot{\psi}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v} \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}, t) - R\Delta\psi(\mathbf{r}, t) - hRK(-\mathbf{r}). \quad (3.15)$$

Nous cherchons une solution stationnaire, qui vérifie donc

$$\mathbf{v} \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}) - R\Delta\psi(\mathbf{r}) = hRK(-\mathbf{r}). \quad (3.16)$$

Cette équation s'écrit simplement dans l'espace de Fourier et sa solution est

$$\tilde{\psi}(\mathbf{k}) = \frac{-h\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{K}(\mathbf{k})^*}{\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) - i\mathbf{v} \cdot \mathbf{k}}. \quad (3.17)$$

En prenant la moyenne dans (3.10) et en y insérant la solution obtenue, on obtient

$$\langle \mathbf{f} \rangle = ih^2 \int \mathbf{k} \frac{\tilde{R}(\mathbf{k}) |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2}{\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) - i\mathbf{v} \cdot \mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}. \quad (3.18)$$

Si l'on suppose de plus que les opérateurs Δ , R et K sont isotropes, on peut réécrire la force

$$\langle \mathbf{f} \rangle = -\frac{h^2\mathbf{v}}{(2\pi)^d d} \int \frac{k^2 \tilde{R}(k) |\tilde{K}(k)|^2}{\tilde{R}(k)^2 \tilde{\Delta}(k)^2 + (\mathbf{v} \cdot \mathbf{k})^2} d\mathbf{k}. \quad (3.19)$$

Cette expression fait clairement apparaître les propriétés suivantes :

- la force a la même direction que la vitesse, et un sens opposé,
- la force est proportionnelle au carré de la constante de couplage. Cette simplicité vient de la linéarité du couplage, et le carré vient du fait que la constante couplage intervient deux fois dans le calcul : dans l'action de la particule sur le champ, et dans l'action du champ sur la particule,
- la valeur de la force est une fonction non triviale de la vitesse : elle est proportionnelle à la vitesse quand celle-ci est petite, et lui est inversement proportionnelle quand elle est grande.

Pour avoir une idée de la forme de la force en fonction de la vitesse, nous la traçons pour un cas simple FIG. 3.2.

3.2.2 Comportement à faible vitesse

Penchons-nous maintenant sur le comportement de la force à faible vitesse, quand le système est isotrope. La force est de la forme

$$\langle \mathbf{f} \rangle \underset{|\mathbf{v}| \rightarrow 0}{\simeq} -\lambda \mathbf{v}, \quad (3.20)$$

où λ est le *coefficient de frottement*. Sa valeur est donnée par notre calcul, et on peut l'écrire en fonction d'une intégrale simple

$$\lambda = \frac{h^2 S_{d-1}}{(2\pi)^d d} \int_0^\infty \frac{k^{d+1} |\tilde{K}(k)|^2}{\tilde{R}(k) \tilde{\Delta}(k)^2} dk, \quad (3.21)$$

où S_{d-1} est l'aire de la sphère unitaire de dimension $d - 1$.

Nous allons maintenant étudier comment l'intégrale apparaissant dans (3.21) se comporte et les divergences qui peuvent apparaître.

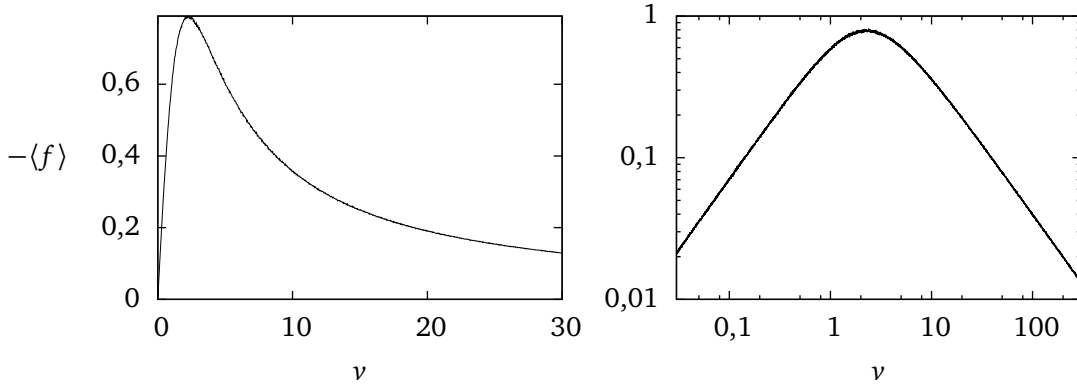


FIGURE 3.2 – Force moyenne ressentie par la particule en dimension 1 pour $h^2 = 2\pi$, $\tilde{\Delta}(k) = k^2 + 1$, $\tilde{K}(k) = 1$, $\tilde{R}(k) = 1$ et une coupure $k_{\max} = 1$, en échelles linéaire et logarithmique.

Comportement à longue distance

À court vecteur d'onde, supposons que les opérateurs prennent la forme

$$\tilde{\Delta}(k) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} k^\delta, \quad (3.22)$$

$$\tilde{R}(k) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} k^\rho, \quad (3.23)$$

$$\tilde{K}(k) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} k^\kappa. \quad (3.24)$$

Le coefficient de frottement présente une divergence infrarouge si

$$d \leq d_c = 2\delta + \rho - 2\kappa - 2, \quad (3.25)$$

où nous avons introduit la dimension critique d_c . Pour régulariser ou interpréter cette divergence quand elle apparaît, nous pouvons :

- supposer que le système a une taille finie,
- nous placer à vitesse finie et étudier la dépendance de la force en la vitesse quand celle-ci tend vers zéro,
- calculer le frottement un temps fini après le « démarrage » de la particule.

Dans le premier cas, la taille finie L du système introduit une coupure $k_{\min} = \pi/L$ sur les modes à faible vecteur d'onde. Dans ce cas, l'intégrale (3.21) se comporte comme

$$\lambda \underset{L \rightarrow \infty}{\sim} L^{d_c - d}. \quad (3.26)$$

À vitesse finie, l'intégrale est régularisée par la vitesse présente au dénominateur dans (3.19), à condition que $\rho + \delta > 1$. Dans ce cas, la vitesse non nulle introduit une coupure à $k_{\min} \propto v^{\frac{1}{\rho + \delta - 1}}$, et la force de frottement n'est plus linéaire en la vitesse

$$\langle f \rangle \underset{v \rightarrow 0}{\sim} v^{1 - \frac{d_c - d}{\rho + \delta - 1}}. \quad (3.27)$$

Enfin, considérons que la particule n'interagisse avec le champ que depuis un temps fini t . L'équation d'évolution (3.15) peut être résolue par transformation de Laplace, ce qui donne pour la transformée de Laplace du coefficient de frottement

$$\mathcal{L}\lambda(s) = \frac{h^2 S_{d-1}}{(2\pi)^d ds} \int_0^\infty \frac{k^{d+1} \tilde{R}(k) |\tilde{K}(k)|^2}{(\tilde{R}(k) \tilde{\Delta}(k) + s)^2} dk. \quad (3.28)$$

Cette fois, c'est s qui introduit une coupure à $k_{\min} \propto s^{\frac{1}{\rho+\delta}}$, à condition que $\rho + \delta > 0$. La dépendance en s de cette transformée est donc $\mathcal{L}\lambda(s) \underset{s \rightarrow 0}{\sim} s^{-\left(1+\frac{d_c-d}{\rho+\delta}\right)}$, ainsi, à temps long,

$$\lambda \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} t^{\frac{d_c-d}{\rho+\delta}}. \quad (3.29)$$

Comportement à courte distance

À courte distance, notons le comportement des opérateurs

$$\tilde{\Delta}(k) \underset{k \rightarrow \infty}{\sim} k^{\delta'}, \quad (3.30)$$

$$\tilde{R}(k) \underset{k \rightarrow \infty}{\sim} k^{\rho'}, \quad (3.31)$$

$$\tilde{K}(k) \underset{k \rightarrow \infty}{\sim} k^{\kappa'}. \quad (3.32)$$

Dans ce cas, il apparaît dans (3.21) que le coefficient de friction diverge si

$$d \geq d'_c = 2\delta' + \rho' - 2\kappa' - 2. \quad (3.33)$$

Pour régulariser cette divergence, il faut introduire une coupure à grand vecteur d'onde, $k_{\max} = \pi/l$, où l est une longueur microscopique en-dessous de laquelle les fluctuations ne contribuent plus au frottement. Ceci peut arriver pour essentiellement deux raisons :

- notre description de l'environnement de la particule par un champ continu n'est pertinente qu'à partir d'une certaine taille (la taille des molécules formant l'environnement par exemple),
- la taille de notre particule est en fait non nulle (si cela n'est pas pris en compte par l'opérateur K).

Le coefficient de frottement est alors lié à cette longueur microscopique par

$$\lambda \underset{l \rightarrow 0}{\sim} l^{d'_c-d}. \quad (3.34)$$

Dans nos exemples, les exposants à courte et longue distance sont reliés par

$$\delta + 2 = \delta', \quad (3.35)$$

$$\rho = \rho', \quad (3.36)$$

$$\kappa = \kappa'. \quad (3.37)$$

Les dimensions critiques sont alors reliées par

$$d'_c = d_c + 4, \quad (3.38)$$

il existe ainsi tout un intervalle pour la dimension pour que le coefficient de friction converge

$$d_c < d < d_c + 4. \quad (3.39)$$

3.2.3 Fluctuations de la force

Intéressons-nous maintenant aux fluctuations de la force subie par la particule. Comme la force vient du champ moyen déformé par la particule, ses fluctuations viennent des fluctuations du champ, et sont totalement découplées du champ moyen. En effet, si l'on introduit les fluctuations du champ,

$$\hat{\phi}(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}, t) - \langle \phi \rangle(\mathbf{r}, t), \quad (3.40)$$

la composante fluctuante de la force s'écrit

$$\hat{f}[\phi(t), \mathbf{v}t] = f[\phi(t), \mathbf{v}t] - \langle f \rangle = f[\hat{\phi}(t), \mathbf{v}t]. \quad (3.41)$$

Or les fluctuations du champ sont découplées de la particule, et leur corrélateur est donné par (3.6). Les fluctuations de la force sont donc corrélées selon

$$\langle \hat{f}(t)^t \hat{f}(t') \rangle = Th^2 \int \mathbf{k}^t \mathbf{k} \frac{|\tilde{K}(\mathbf{k})|^2}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k})} e^{-\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{\Delta}(\mathbf{k})|t-t'| + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}(t-t')} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}. \quad (3.42)$$

Considérons maintenant le système isotrope. À temps égaux,

$$\langle \hat{f}(t)^t \hat{f}(t) \rangle = \frac{Th^2}{d} \int \frac{\mathbf{k}^2 |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k})} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}, \quad (3.43)$$

et on a une relation de type fluctuation-dissipation à vitesse nulle :

$$\int_0^\infty \langle \hat{f}(0)^t \hat{f}(t) \rangle dt = T\lambda. \quad (3.44)$$

3.2.4 Effets de l'anisotropie de la particule

Nous avons considéré à partir de (3.19) que le système était isotrope. L'expression (3.18) donne aussi la force dans le cas d'un système anisotrope. La possibilité que nous allons étudier ici pour briser l'invariance par translation est de prendre une interaction dipolaire entre la particule et le champ, en laissant le champ isotrope :

$$H_{\text{int}}[\phi, \mathbf{r}] = h\mathbf{p} \cdot \nabla \phi(\mathbf{r}), \quad (3.45)$$

c'est à dire

$$\tilde{K}(\mathbf{k}) = i\mathbf{p} \cdot \mathbf{k}. \quad (3.46)$$

Dans ce cas, la force est donnée par

$$\langle f \rangle = -\frac{h^2}{(2\pi)^d} \int \frac{\mathbf{k}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{k})(\mathbf{p} \cdot \mathbf{k})^2 \tilde{R}(\mathbf{k})}{\tilde{R}(\mathbf{k})^2 \tilde{\Delta}(\mathbf{k})^2 + (\mathbf{v} \cdot \mathbf{k})^2} d\mathbf{k}. \quad (3.47)$$

À faible vitesse,

$$\langle f \rangle \underset{|\mathbf{v}| \rightarrow 0}{\simeq} -\frac{h^2}{(2\pi)^d} \int \frac{\mathbf{k}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{k})(\mathbf{p} \cdot \mathbf{k})^2}{\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{\Delta}(\mathbf{k})^2} d\mathbf{k}. \quad (3.48)$$

Décomposons maintenant les vecteurs \mathbf{k} et \mathbf{p} en une composante colinéaire à \mathbf{v} et une composante orthogonale à la vitesse : $\mathbf{k} = (k_{\parallel}, \mathbf{k}_{\perp})$ et $\mathbf{p} = (p_{\parallel}, \mathbf{p}_{\perp})$. En décomposant le numérateur de cette manière et en utilisant l'isotropie du dénominateur (les termes contenant une puissance impaire du vecteur d'onde selon une direction ne contribuent pas), la force s'écrit

$$\langle f \rangle \simeq -\frac{h^2 v}{(2\pi)^d} \int \frac{\left(k_{\parallel}^2 \left[p_{\parallel}^2 k_{\parallel}^2 + (\mathbf{p}_{\perp} \cdot \mathbf{k}_{\perp})^2 \right], 2p_{\parallel} k_{\parallel}^2 (\mathbf{k}_{\perp} \cdot \mathbf{p}_{\perp}) \mathbf{k}_{\perp} \right)}{\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{\Delta}(\mathbf{k})^2} d\mathbf{k}. \quad (3.49)$$

La composante orthogonale à la vitesse de la force vaut donc

$$\langle \mathbf{f}_\perp \rangle \simeq -\frac{2h^2 v \mathbf{p}_\parallel \mathbf{p}_\perp}{(2\pi)^d (d-1)} \int \frac{k_\parallel^2 \mathbf{k}_\perp^2}{\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k})^2} d\mathbf{k}. \quad (3.50)$$

Cette composante est non nulle dès que moment dipolaire a des composantes colinéaire et orthogonale à la vitesse non nulles. À norme du dipôle fixée, la force transverse est maximale quand celui-ci est orienté à 45° par rapport à la vitesse.

3.2.5 Application à la diffusion de protéines dans les membranes

Le coefficient de diffusion des protéines dans les membranes lipidiques (FIG. 3.1) peut dépendre de nombreux phénomènes, comme les fluctuations de la membrane ou l'hydrodynamique des lipides composant la membrane, et est donc très difficile à prévoir. Il peut par ailleurs être mesuré [Gambin *et al.*, 2006]. Nous allons étudier comment nos calculs sur la force de frottement peuvent nous renseigner sur ce coefficient.

La première chose à faire est de relier le coefficient de diffusion au frottement. La relation d'Einstein donne [Einstein, 1905]

$$D = \frac{T}{\lambda}. \quad (3.51)$$

Cependant, le coefficient de frottement qui apparaît ici mesure la réponse en vitesse à une force imposée :

$$\mathbf{f} = \lambda \langle \mathbf{v} \rangle. \quad (3.52)$$

Il existe quand même des cas limites dans lesquels les deux définitions du coefficient de frottement se rejoignent. C'est le cas quand les fluctuations de la force sont petites devant la force moyenne, ce qui arrive notamment quand le couplage h est grand (la valeur moyenne de la force est d'ordre h^2 alors que l'écart-type est d'ordre h). De plus, cette condition doit être valide dans une gamme de vitesses où la force est linéaire en la vitesse.

Nous appellerons « relation d'Einstein naïve » la relation d'Einstein prise avec le « mauvais » coefficient de frottement (celui qui est calculé à vitesse constante et que nous avons étudié). Il faut voir tout l'avantage théorique de cette relation : le coefficient de diffusion est difficile à calculer (comme nous le verrons plus loin) alors que nous avons facilement obtenu le coefficient de frottement à vitesse constante ; le coefficient de frottement à force constante est quant à lui aussi difficile à obtenir que le coefficient de diffusion. Avoir des informations sur le coefficient de diffusion à partir du coefficient de frottement à vitesse constante serait donc très intéressant. Nous montrerons plus loin (cf. 5.2) que la relation d'Einstein naïve est aussi vraie quand la membrane évolue beaucoup plus vite que la position de la protéine, mais nous utilisons cette relation dès maintenant.

Nous ne considérons ici que le cas d'une seule source de frottement. Comme nous l'avons mentionné pour le coefficient de diffusion, les sources de frottement sont nombreuses, et ce que nous allons dire ne s'applique qu'au cas où une source domine les autres. Nous allons étudier plusieurs possibilités pour cette source de frottement.

Enfin, comme la détermination du coefficient de frottement fait appel à de nombreux paramètres, nous nous focalisons sur la dépendance du frottement en la taille a de la protéine.

Le frottement dominant accepté jusqu'à présent est le frottement hydrodynamique de Saffman et Delbrück [Saffman et Delbrück, 1975],

$$\lambda_{\text{hydro}} = 4\pi\eta_m \left[\ln \left(\frac{\eta_m e}{\eta_e a} \right) - \gamma \right]^{-1}, \quad (3.53)$$

où η_m et η_e sont les viscosités de la membrane et du fluide environnant, e est l'épaisseur de la membrane et $\gamma \simeq 0,5772$ est la constante d'Euler. Cette forme donne une dépendance faible en la taille de la protéine. D'un autre côté la dépendance mesurée par [Gambin *et al.*, 2006] est de la forme $\lambda \sim a$. Ainsi, cette question de savoir quel phénomène régit la diffusion de manière prépondérante n'est pas encore résolue. Notre étude montre que, pour chaque source de frottement, il est possible de calculer la dépendance en a , c'est ce que nous allons faire pour quelques modèles simples.

Calcul général

Les modèles auxquels nous nous intéressons sont supposés ne pas générer de divergence infra-rouge ; en revanche, c'est leur divergence ultra-violette, qui, régularisée par la taille de la protéine, donnera la dépendance en a du coefficient de frottement.

Tous les opérateurs que nous avons regardés étaient de la forme suivante :

$$\tilde{\Delta}(k) \propto k^\delta (k^2 + m^2), \quad (3.54)$$

$$\tilde{R}(k) \propto k^\rho, \quad (3.55)$$

$$\tilde{K}(k) \propto k^\kappa. \quad (3.56)$$

Dans ce cas, le coefficient de frottement s'écrit en dimension 2

$$\lambda \propto h^2 m^{2\kappa - \rho - 2\delta} g_\lambda \left(\frac{\pi}{ma} \right), \quad (3.57)$$

où

$$g_\lambda(x) = \int_0^x \frac{q^{3+2\kappa - \rho - 2\delta}}{(q^2 + 1)^2} dq. \quad (3.58)$$

Il s'agit maintenant d'identifier la dépendance de h^2 en la taille de la protéine. Pour cela nous écrivons l'énergie d'interaction entre la particule et le champ comme une tension de ligne, qui est donc proportionnelle à a :

$$\epsilon \propto a. \quad (3.59)$$

Or, il est facile de montrer que l'énergie d'interaction est

$$\epsilon = \frac{h^2}{4\pi} \int_0^{\frac{\pi}{a}} \frac{|\tilde{K}(k)|^2}{\tilde{\Delta}(k)} k dk \propto h^2 m^{2\kappa - \delta} g_\epsilon \left(\frac{\pi}{ma} \right), \quad (3.60)$$

où

$$g_\epsilon(x) = \int_0^x \frac{q^{2\kappa - \delta + 1}}{q^2 + 1} dq. \quad (3.61)$$

En reliant h^2 à la taille de la protéine, il est possible d'exprimer le coefficient de frottement sous la forme

$$\lambda \propto a m^{-\rho - \delta} \frac{g_\lambda \left(\frac{\pi}{ma} \right)}{g_\epsilon \left(\frac{\pi}{ma} \right)}. \quad (3.62)$$

Tout est maintenant lié à la divergence des fonctions $g_\lambda(x)$ et $g_\epsilon(x)$ quand $x \rightarrow \infty$. Nous avons pour la première

$$g_\lambda(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \begin{cases} g_\lambda(\infty) & \text{si } \alpha < -1, \\ \ln(x) & \text{si } \alpha = -1, \\ x^{\alpha+1} & \text{si } \alpha > -1, \end{cases} \quad (3.63)$$

avec $\alpha = 2\kappa - \rho - 2\delta - 1$, et la même chose pour la seconde avec α remplacé par $\alpha' = 2\kappa - \delta - 1$. Pour être dans ce régime limite, il faut que $ma \ll 1$, c'est à dire que la particule soit petite par rapport à la longueur de corrélation du champ.

Insertion couplée à un paramètre d'ordre non conservé

La protéine peut être couplée à l'état des lipides environnants, si par exemple deux phases liquide – gel ou liquide désordonné – liquide ordonné coexistent. Le paramètre d'ordre décrivant la phase n'est dans ce cas pas conservé et peut être décrit par le modèle le plus simple où $\delta = \rho = \kappa = 0$ (modèle A). Dans ce cas, les paramètres valent $\alpha = \alpha' = -1$, donc les deux divergences s'annulent et on retrouve un comportement linéaire

$$\lambda \propto a. \quad (3.64)$$

Insertion couplée à un paramètre d'ordre conservé

Si la membrane est composée de différents types de lipides, la protéine peut préférer un certain type et être ainsi couplée à la composition de la membrane. La composition de la membrane est conservée et peut être décrite par le modèle B où $\delta = \kappa = 0$ et $\rho = 2$. Alors, $\alpha = -3$ et $\alpha' = -1$, et le coefficient de frottement est

$$\lambda \propto \frac{a}{\ln(ma)}. \quad (3.65)$$

Dans ce cas, la dépendance logarithmique est peu à même d'être détectée expérimentalement, car la plage qu'il est possible de parcourir pour a n'est pas assez large.

Insertion couplée à la courbure de la membrane

Le cas où la protéine est couplée à la courbure de la membrane a été très étudié [Reister et Seifert, 2005, Naji et Brown, 2007, Leitenberger *et al.*, 2008]. Deux effets des fluctuations de la membrane sont envisagés : le premier, purement géométrique, est que la projection sur un plan d'une trajectoire sur une membrane fluctuante verra un coefficient de diffusion moindre ; cet effet ne correspond toutefois pas à ce que nous étudions et nous le négligeons complètement. Le deuxième est que ce couplage introduit un frottement supplémentaire qui est en général vu comme une correction au frottement hydrodynamique. La question est de savoir si la diffusion est accélérée ou ralentie par ce nouveau couplage. Ce n'est pas la configuration que nous étudions ici, et nous reviendrons dessus au chapitre 5.

Nous supposons donc ici que le couplage à la courbure est responsable du frottement dominant. La modélisation de la courbure, décrite au paragraphe 3.1.3, est donnée par $\delta = 2$, $\kappa = 2$ et $\rho = -1$. Alors $\alpha = 0$ et $\alpha' = 1$, donc

$$\lambda \propto a^2. \quad (3.66)$$

Ces quelques calculs nous montrent simplement que les effets du couplage linéaire à un paramètre d'ordre conservé ou non sont à même de rendre compte de la dépendance en a vue dans [Gambin *et al.*, 2006]. Il convient cependant de noter que le nombre de degrés de liberté du modèle est bien supérieur au nombre de degrés de liberté observés : nos résultats peuvent permettre de rejeter certaines hypothèses, mais pas de conclure à la validité d'un modèle.

3.3 Champ magnétiques sur un modèle d'Ising

Nous étudions dans cette section un modèle analogue que nous allons simuler numériquement. Nous verrons que les frottements sont toujours présents et qu'ils présentent essentiellement les mêmes caractéristiques que ceux dus à un couplage linéaire avec un champ libre amorti.

Le champ étudié jusqu'à présent est remplacé par un modèle d'Ising. L'espace est discret : le champ est défini sur un réseau carré de pas a_0 , sur lequel se déplace la particule. Nous utilisons le vocabulaire des milieux magnétiques, que notre modèle peut représenter. Néanmoins, cela ne doit pas occulter la généralité du modèle exposé.

Notre modèle est très proche du modèle étudié dans [Kadau *et al.*, 2008], où une bande d'Ising est tirée à vitesse constante par rapport à une autre. Nous présentons ici notre modèle et nos résultats, puis nous les comparons aux leurs.

3.3.1 Modèle

Comme pour le champ libre, nous allons donner le hamiltonien du champ, son couplage à la particule, et sa dynamique.

Hamiltonien

L'énergie d'une configuration S_i de l'aimantation est donnée par le hamiltonien classique

$$H_0[S] = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j, \quad (3.67)$$

où la somme parcourt les couples de plus proches voisins du réseau et le couplage est ferromagnétique, $J > 0$.

La particule porte un champ magnétique, qui est couplé linéairement à l'aimantation du milieu ; l'interaction s'écrit sous une forme très semblable à 3.7 :

$$H_{\text{int}}[S, \mathbf{i}_0] = h \sum_i K_{\mathbf{i}-\mathbf{i}_0} S_i. \quad (3.68)$$

La force subie par cette particule est l'analogie de 3.9 sur un espace discret ; selon le vecteur unitaire $\hat{\mathbf{z}}$, elle vaut

$$f_{\hat{\mathbf{z}}}[S, \mathbf{i}_0] = -\frac{h}{2a_0} \sum_i \left(K_{\mathbf{i}-(\mathbf{i}_0+\hat{\mathbf{z}})} - K_{\mathbf{i}-(\mathbf{i}_0-\hat{\mathbf{z}})} \right) S_i. \quad (3.69)$$

Dynamique

Le champ évolue de la manière suivante : à chaque pas de temps élémentaire,

- on choisit un ensemble de sites I (la façon de choisir cet ensemble sera décrite plus bas),
- on calcule la différence d'énergie $\Delta H = H[S^I] - H[S]$ entre la configuration actuelle S et la configuration S^I obtenue par renversement des spins des sites de I .
- on adopte la configuration S^I avec probabilité $p_r = (1 + \exp(\beta \Delta H))^{-1}$, on garde la configuration S avec probabilité $1 - p_r$.

Si un seul site est choisi à chaque pas, chacun des N sites du réseau est choisi en moyenne une fois par unité de temps : un pas élémentaire de temps vaut donc $1/N$.

Il existe deux façons de choisir l'ensemble de sites à chaque pas de temps :

- I contient un seul site, auquel cas l'aimantation totale n'est pas conservée. La dynamique ainsi obtenue est la dynamique de Glauber [Glauber, 1963].
- I contient deux sites d'aimantation opposée : ainsi l'aimantation totale est conservée. C'est le choix de la dynamique de Kawasaki [Kawasaki, 1966].

La particule doit se déplacer à vitesse constante. Nous choisissons de la faire se déplacer selon l'axe \hat{z} du réseau. Sur un espace discret, elle doit donc effectuer des sauts à intervalles réguliers, espacés d'un temps

$$t_{\text{part}} = \frac{a_0}{v} = \frac{n_{\text{part}}}{N}; \quad (3.70)$$

la particule est donc déplacée d'un site dans la direction \hat{z} après n_{part} pas de temps élémentaires. La position de la particule est donc

$$\mathbf{i}_0(t) = \left\lfloor \frac{vt}{a_0} \right\rfloor \hat{z}. \quad (3.71)$$

3.3.2 Résultats

Nous nous intéressons à deux quantités : l'aimantation moyenne autour de la particule et la force subie en fonction de la vitesse. Nous étudions trois situations : une particule ponctuelle en dimension 1 puis 2, et un dipôle en dimension 2.

La particule ponctuelle est simplement donnée par $K_i = \delta_i$, et un dipôle est défini par $K_i = \delta_i - \delta_{i-\mathbf{u}}$, où \mathbf{u} est un vecteur donnant la direction et la taille du dipôle. Le pas du réseau est fixé à $a_0 = 1$ dans toutes les simulations, et l'inverse de la température à $\beta = 1$.

Dimension 1

Les simulations sont faites avec $J = 1$ et $h = 10$. L'aimantation moyenne est montrée FIG. 3.3, elle permet de voir l'origine de la force et de ces variations avec la vitesse. La force est créée par l'asymétrie du profil, elle est ainsi nulle à vitesse nulle. Quand la vitesse augmente, l'asymétrie du profil augmente mais son amplitude diminue, car la particule passe trop vite pour que le champ ait le temps de réagir ; ceci explique pourquoi la force diminue à grande vitesse. Il n'y a aucune différence quantitative notable entre les deux dynamiques, mis à part que l'aimantation est bien nulle en moyenne pour la dynamique conservant l'aimantation.

La force ressentie par la particule est montrée FIG. 3.4, et a la même allure que pour le modèle Gaussien. En jouant avec des coefficients multiplicateurs et en ajustant la coupure dans le modèle Gaussien, on s'aperçoit que ces courbes sont presque superposables [Démery et Dean, 2010a].

Dimension 2

Ici, les paramètres choisis sont $J = 0,4$, pour se placer au-dessus de la température critique, et $h = -6,66$. L'aimantation moyenne pour la dynamique de Glauber, FIG. 3.5, reproduit ce qui est observé en dimension 1. L'aimantation moyenne pour la dynamique de Kawasaki ressemble beaucoup à ce qui est obtenu pour la dynamique de Glauber, et n'est pas montrée.

La force ressentie par la particule, FIG. 3.6, a la même forme que celle obtenue en dimension 1, et les remarques faites dans ce cas sont toujours valables.

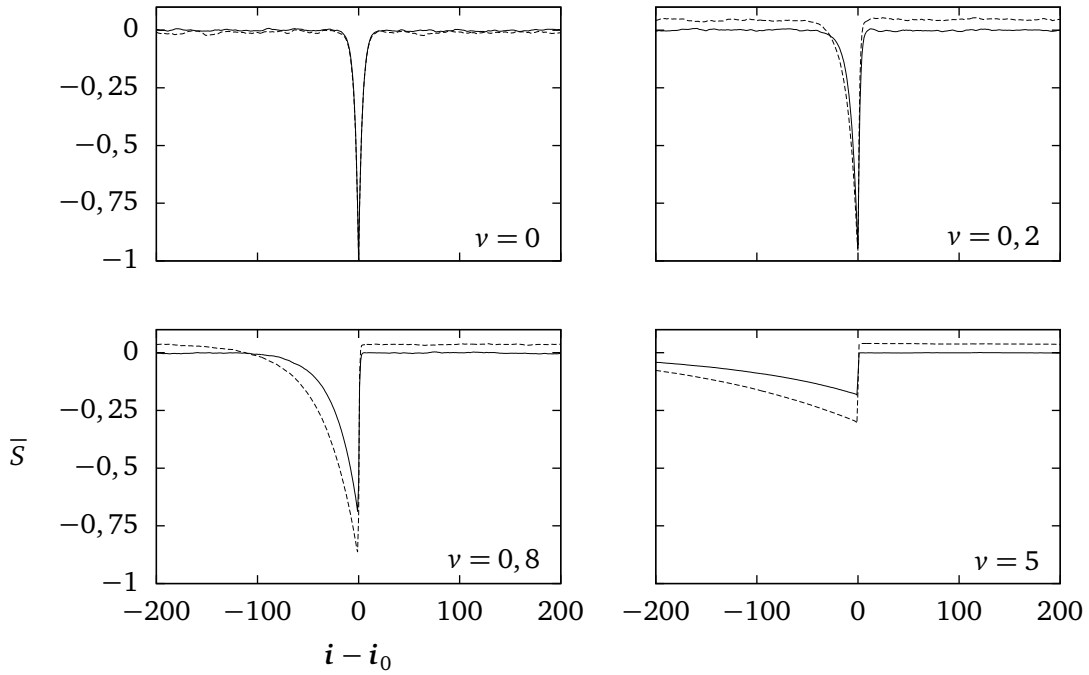


FIGURE 3.3 – Aimantation moyenne autour de la particule en dimension 1, pour les dynamiques de Glauber (trait continu) et Kawasaki (trait pointillé).

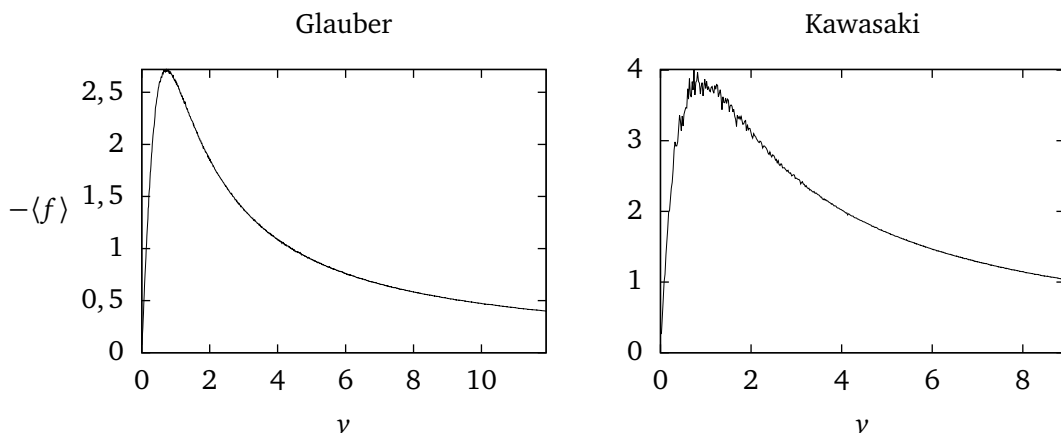


FIGURE 3.4 – Force moyenne ressentie par la particule en dimension 1 pour les deux dynamiques.

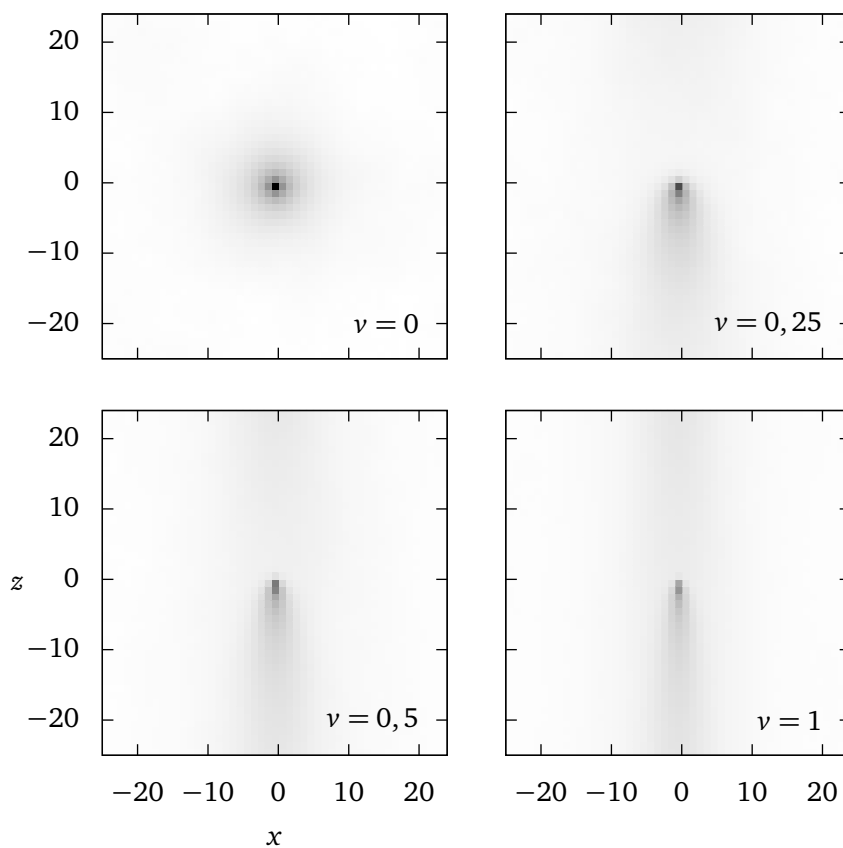


FIGURE 3.5 – Aimantation moyenne autour de la particule en dimension 2 (la particule se déplace vers le haut).

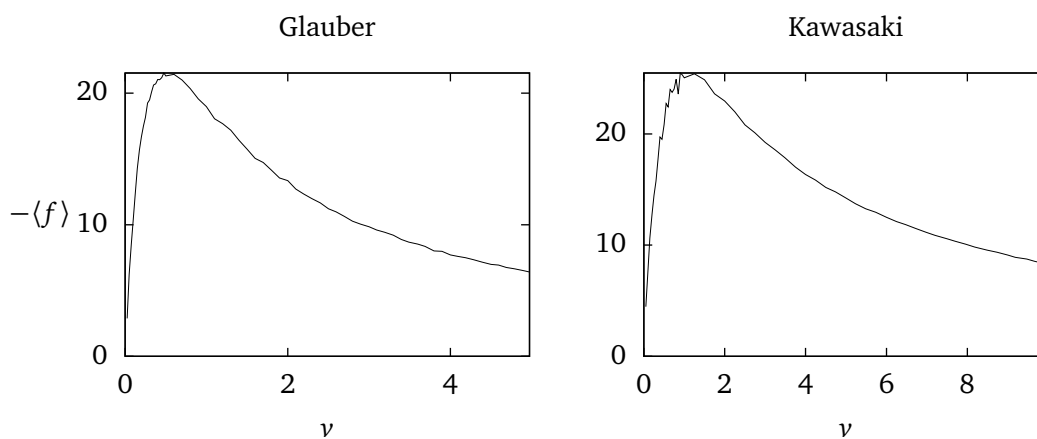


FIGURE 3.6 – Force moyenne ressentie par la particule en dimension 2 pour les deux dynamiques.

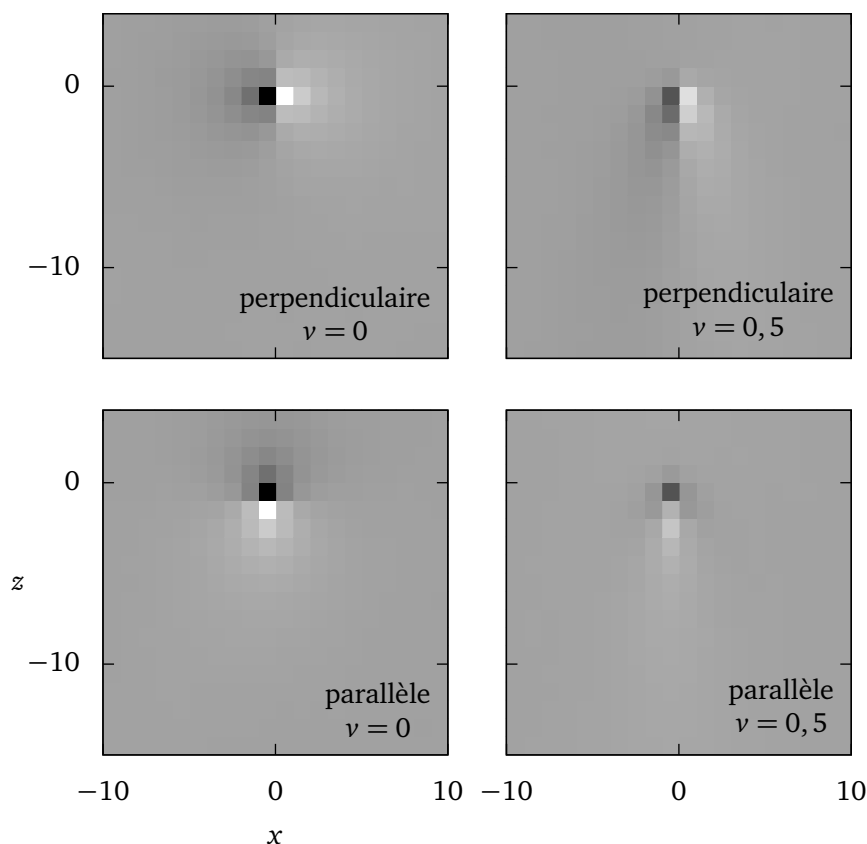


FIGURE 3.7 – Aimantation moyenne autour du dipôle en dimension 2, quand il est perpendiculaire ou parallèle à la vitesse.

Dipôle en dimension 2

Pour les simulations d'un dipôle en dimension 2, nous gardons les mêmes paramètres et nous ne nous intéressons qu'à la dynamique de Glauber. Pour les orientations à 0° ou à 90° par rapport à la vitesse, les profils de l'aimantation sont donnés FIG. 3.7 et la force en fonction de la vitesse est donnée FIG. 3.8. Il apparaît que les forces sont égales à faible vitesse, alors que le dipôle perpendiculaire subit des frottements plus importants à grande vitesse.

Quand le dipôle est orienté à 45° par rapport à la vitesse (le profil de l'aimantation est donné FIG. 3.9), il apparaît une force perpendiculaire à la vitesse, correspondant à ce qui était prévu pour un champ gaussien (cf. FIG. 3.10). On remarque que la composante perpendiculaire de la force est environ deux fois inférieure à la composante parallèle, or c'est exactement le résultat que l'on obtient pour un champ libre d'après (3.49) en dimension 2 avec $p_{//} = p_{\perp}$.

3.3.3 Calcul exact à faible couplage

Après avoir constaté la ressemblance des forces de frottement pour le champ libre et le ferromagnétique d'Ising, nous montrons que ces deux forces ont la même expression dans un cas limite. En effet, le modèle d'Ising en dimension 1 et sa dynamique sont bien connus analytiquement [Glauber, 1963]. Quand le couplage h est faible, le système répond linéairement à la présence de la particule et il est possible de calculer la force exactement.

Nous nous plaçons dans le cas d'une particule ponctuelle, et nous prenons un pas $a_0 = 1$,

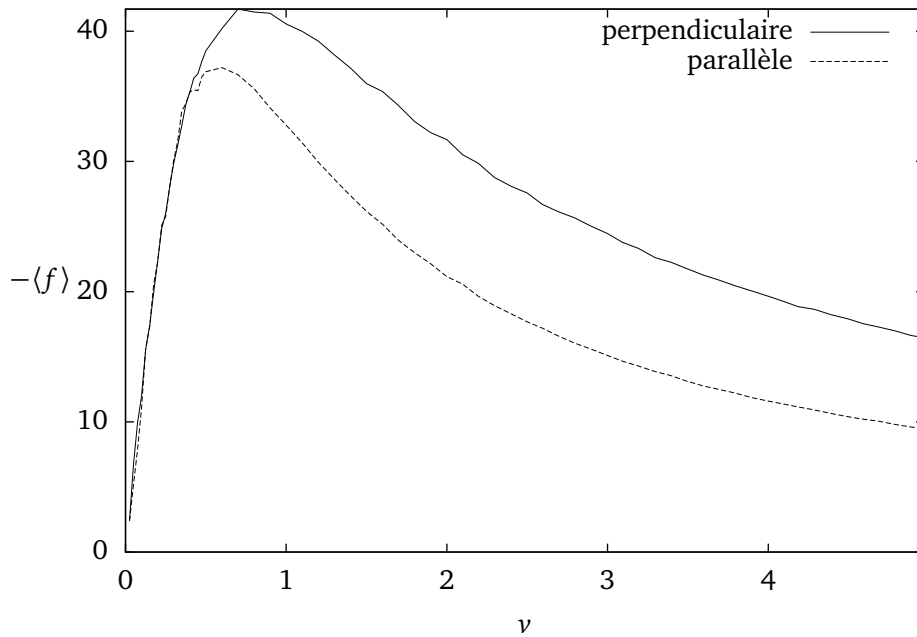


FIGURE 3.8 – Force moyenne ressentie par le dipôle en fonction de la vitesse, quand il est perpendiculaire ou parallèle à la vitesse.

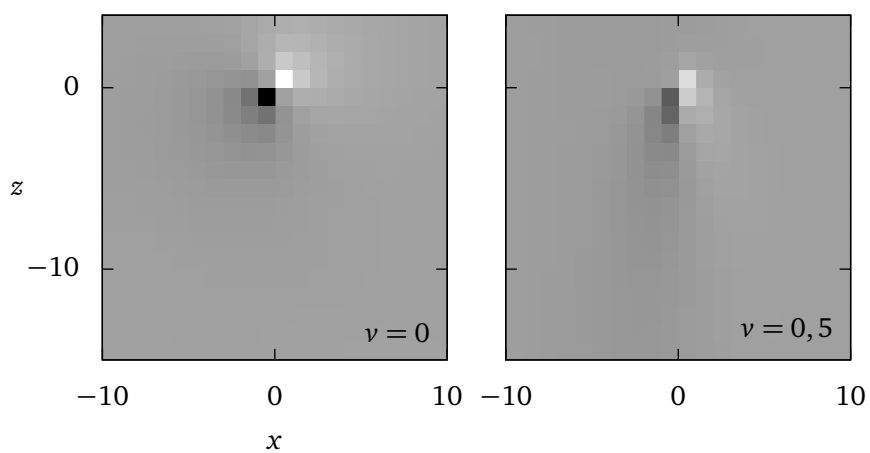


FIGURE 3.9 – Aimantation moyenne autour du dipôle en dimension 2, quand il est orienté à 45° par rapport à la vitesse.

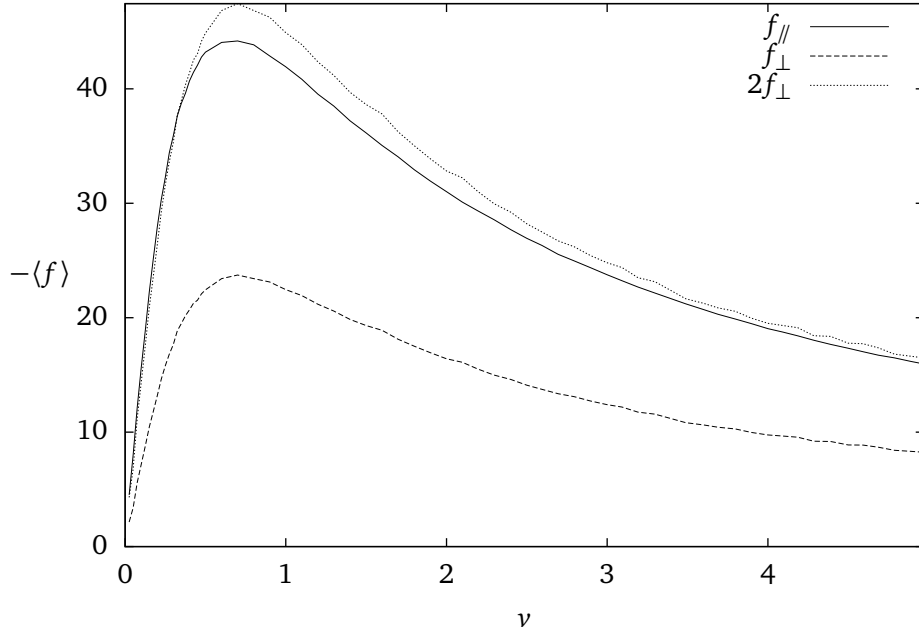


FIGURE 3.10 – Force moyenne ressentie par le dipôle quand il est orienté à 45° par rapport à la vitesse, forces opposée et perpendiculaire à la vitesse.

la force subie par la particule est (3.69),

$$\langle f(t) \rangle = -\frac{\hbar}{2} \left(\langle S_{i_0(t)+1}(t) \rangle - \langle S_{i_0(t)-1}(t) \rangle \right) \quad (3.72)$$

La valeur moyenne de la force ne dépend pas du temps, nous noterons à partir de maintenant $\langle f \rangle = \langle f(0) \rangle$. Le champ magnétique au site k vaut

$$h_k(t) = \hbar \delta_{k-i_0(t)}. \quad (3.73)$$

En notant $\langle \cdot \rangle_0$ la moyenne en l'absence de champ magnétique, on peut écrire au premier ordre en \hbar ,

$$\langle S_j(t) \rangle = -\hbar \int_{-\infty}^t \left\langle \frac{\delta S_j(t)}{\delta h_{i_0(s)}} \right\rangle_0 ds. \quad (3.74)$$

Introduisons la fonction de réponse du système à l'équilibre,

$$R(i-j, t-s) = \left\langle \frac{\delta S_i(t)}{\delta h_j(s)} \right\rangle_0. \quad (3.75)$$

La force s'écrit donc

$$\langle f \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \int_{-\infty}^0 [R(1-i_0(s), -s) - R(-1-i_0(s), -s)] ds. \quad (3.76)$$

Il s'agit maintenant de déterminer la fonction de réponse. Pour cela, nous utilisons la relation de fluctuation-dissipation pour la relier à la fonction de corrélation, qui est connue [Lippiello *et al.*, 2005] : pour $t > 0$,

$$R(i, t) = -\beta \frac{\partial C(i, t)}{\partial t}. \quad (3.77)$$

La fonction de corrélation

$$C(i-j, t-s) = \langle S_i(t)S_j(s) \rangle_0 \quad (3.78)$$

vérifie

$$\frac{\partial C(i, t)}{\partial t} = -C(i, t) + \frac{\gamma}{2}[C(i+1, t) + C(i-1, t)], \quad (3.79)$$

avec la condition initiale

$$C(i, 0) = \eta^{|i|}, \quad (3.80)$$

où $\gamma = \text{th}(2\beta J)$ et $\eta = \text{th}(\beta J)$ [Glauber, 1963].

Pour déterminer la fonction de corrélation à tout temps, il faut passer par la transformée de Fourier, définie pour $k \in]-\pi, \pi]$ par

$$\tilde{C}(k) = \sum_j C(j)e^{-ijk}, \quad (3.81)$$

et dont l'inverse est

$$C(j) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \tilde{C}(k)e^{ijk} dk. \quad (3.82)$$

L'équation d'évolution (3.79) est diagonale dans l'espace de Fourier et donne

$$\tilde{C}(k, t) = \exp(-[1 - \gamma \cos(k)] t) \tilde{C}(k, 0), \quad (3.83)$$

avec la condition initiale déduite de (3.80),

$$\tilde{C}(k, 0) = \frac{1 - \eta^2}{1 + \eta^2 - 2\eta \cos(k)} = \frac{1}{\text{ch}(2\beta J)} \frac{1}{1 - \gamma \cos(k)}. \quad (3.84)$$

L'expression de la force (3.76) devient finalement

$$\langle f \rangle = -\frac{\beta h^2}{2} \int_{-\infty}^0 \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} 2i \sin(k) (-[1 - \gamma \cos(k)]) e^{i(-i_0(s))k} \tilde{C}(k, -s) dk ds. \quad (3.85)$$

Pour rapprocher notre système discret du champ gaussien, il doit être proche d'un système continu. Pour cela, la longueur de corrélation doit être grande, c'est à dire

$$\beta J \gg 1. \quad (3.86)$$

Dans ce cas, la masse du champ vaut

$$m = -\ln \eta \simeq 2 \exp(-2\beta J) \ll 1, \quad (3.87)$$

et on peut exprimer

$$\gamma \simeq 1 - 2 \exp(-4\beta J) = 1 - \frac{m^2}{2}. \quad (3.88)$$

Dans cette approximation, on peut supposer que la principale contribution à la force vient des petits vecteurs d'onde, ce qui nous conduit à remplacer $i_0(s) = \lfloor vs \rfloor \simeq vs$. En intégrant sur s , il vient

$$\langle f \rangle \simeq \frac{\beta h^2}{2\pi \text{ch}(2\beta J)} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{i \sin(k)}{1 - \gamma \cos(k) - ivk} dk. \quad (3.89)$$

Comme nous venons de le remarquer, avec notre approximation, les grandes longueurs d'onde dominant cette intégrale et on peut écrire

$$\langle f \rangle \simeq \frac{i\beta h^2 m}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{k dk}{k^2 + m^2 - i2vk}, \quad (3.90)$$

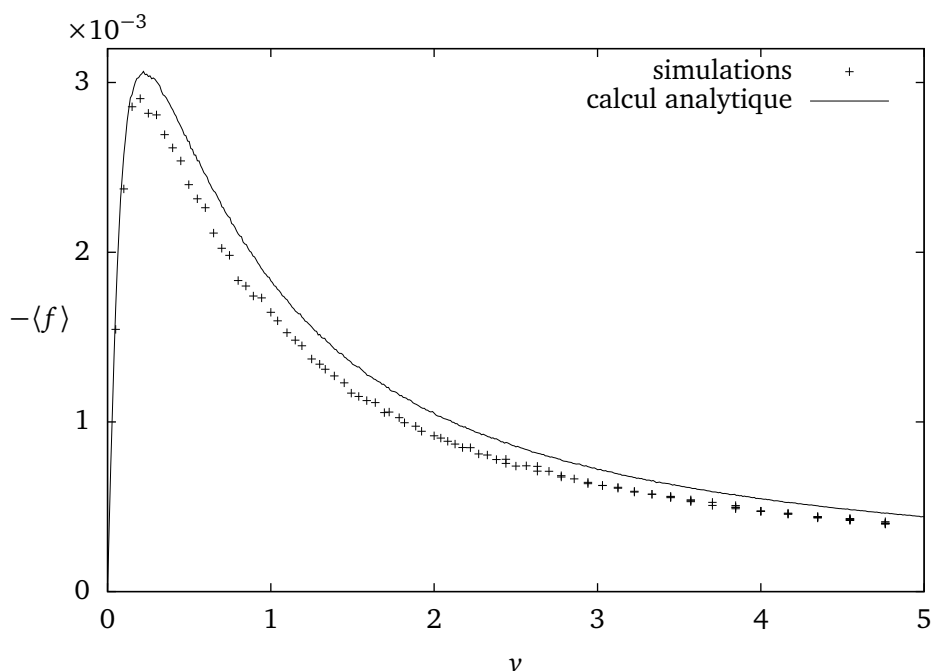


FIGURE 3.11 – Force moyenne ressentie par la particule en dimension 1 pour un couplage faible comparée à l’expression analytique (3.90) ; $\beta = 1$, $J = 1,5$ et $h = 0,2$.

qui est de la même forme que le résultat gaussien (3.18), à quelques facteurs près et avec une coupure due au réseau. La comparaison de ce résultat avec les simulations, FIG. 3.11 montre un très bon accord.

Nous avons donc montré que sous les hypothèses de couplage faible ($\beta h \ll 1$) et de grande longueur de corrélation ($\beta J \gg 1$), le modèle d’Ising présente exactement le même frottement que le modèle gaussien.

3.3.4 Discussion

Nous avons notamment remarqué que la force est linéaire en la vitesse pour les petites vitesses, ce qui ne semble pas correspondre au résultat de [Kadau *et al.*, 2008]. La différence vient du fait que nous parlons ici de force moyenne, la moyenne étant aussi une moyenne temporelle, et que la particule effectue des sauts discrets. En ne mesurant la force qu’au moment du saut (ou, plus précisément, juste après), on aurait bien trouvé une force constante à petite vitesse. Notre conclusion n’est donc pas incompatible avec une puissance linéaire en la vitesse trouvée dans [Kadau *et al.*, 2008].

3.4 Conclusion

La force de frottement observée sur le modèle d’Ising présente les mêmes caractéristiques que celle calculée pour une particule couplée linéairement à un champ gaussien. Nous avons même pu montrer que, dans un cas limite, les deux forces sont rigoureusement exactes. Cela montre que ce phénomène est très général et que des propriétés universelles sont attendues, y compris au-delà du cadre un peu simpliste du couplage linéaire à un champ gaussien. Au chapitre suivant, nous verrons qu’un modèle différent présente des caractéristiques semblables.

Ce modèle très simple permet toutefois d'obtenir une grande variété de comportements, comme nous l'avons vu pour les protéines insérées dans des membranes. La dépendance en la taille de la particule est générée par une divergence qu'il faut régulariser. Ce phénomène, présent partout en physique, sera rencontré dans le contexte totalement différent des ions polarisables.

Frottement dans le cas d'un couplage quadratique

Nous reprenons le cas étudié au chapitre précédent avec un couplage quadratique entre la particule et le champ. Malgré les similitudes, la nature du phénomène est complètement différente, et il s'agit ici véritablement de « frottement de Casimir ». Il est cette fois impossible d'obtenir une expression analytique exacte pour la force, et nous devons nous contenter de solutions approchées : un développement à faible couplage, et un développement à faible vitesse. Ce dernier nous permet de reprendre l'étude du coefficient de frottement et son application à la diffusion de protéines membranaires.

Au chapitre précédent, nous avons étudié la force de frottement ressentie par une particule qui « courbe » son environnement. Nous allons maintenant regarder ce qui se passe quand la particule ne courbe pas son environnement mais en limite les fluctuations. On s'attend à l'effet suivant : le champ est plus « calme » (i.e. ses fluctuations sont plus faibles) où la particule vient de passer, que là où elle va. Le couplage est à double sens : si la particule limite les fluctuations, elle est aussi attirée par les endroits où celles-ci sont plus faibles. La combinaison de ces deux effets induit un frottement.

Nous gardons le modèle minimal introduit au chapitre précédent, le couplage mis à part. La simplicité du modèle a l'avantage de donner des résultats sans ambiguïté, contrairement à ce qui pourrait se passer si on partait d'un modèle plus complexe pour lequel il faudrait user d'approximations. C'est ce qui se passe pour un objet immergé dans un flot superfluide : il ne subit pas de force en dessous d'une vitesse critique au niveau du champ moyen [Leggett, 1999], mais pourrait subir une force provenant des fluctuations quantiques [Roberts et Pomeau, 2005].

4.1 Modèle

Le champ est le même qu'au chapitre précédent (cf. 3.1.1), mais la particule y est couplée quadratiquement, par l'hamiltonien d'interaction

$$H_{\text{int}}[\phi, \mathbf{r}] = \frac{\hbar^2}{2} \left(\int K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right)^2, \quad (4.1)$$

où K est un opérateur réel et diagonal dans l'espace de Fourier. Notons que ce couplage n'est pas le couplage quadratique le plus général, mais celui-ci serait beaucoup plus difficile à traiter. La force est maintenant

$$\mathbf{f}[\phi, \mathbf{r}] = -\hbar(K\phi)(\mathbf{r})\nabla(K\phi)(\mathbf{r}), \quad (4.2)$$

La force moyenne nécessite donc la connaissance du corrélateur $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \phi(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}') \rangle$,

$$\langle \mathbf{f} \rangle(\mathbf{r}) = -\hbar \nabla_{\mathbf{r}} [K_{\mathbf{r}} K_{\mathbf{r}'} C(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}, \quad (4.3)$$

où les indices indiquent les variables sur lesquelles agissent les opérateurs. Nous devons calculer la valeur stationnaire du corrélateur dans le référentiel de la particule.

4.1.1 Exemples

Dans les systèmes étudiés ici, les environnements sont les mêmes qu'au chapitre précédent, cf. 3.1.3 ; c'est le couplage avec la particule qui change.

Les couplage considérés sont :

- le cas de Casimir classique, où la particule tend à limiter les fluctuations du champ à sa position (c'est à dire à imposer au champ une condition de Dirichlet),

$$H_{\text{int}}[\phi, \mathbf{r}] = \frac{\hbar^2}{2} \phi(\mathbf{r})^2 \quad \text{et} \quad \tilde{K}(\mathbf{k}) = 1, \quad (4.4)$$

- le cas où la particule tend à imposer au champ une condition de Neumann dans une direction,

$$H_{\text{int}}[\phi, \mathbf{r}] = \frac{\hbar^2}{2} (\mathbf{u} \cdot \nabla \phi(\mathbf{r}))^2 \quad \text{et} \quad \tilde{K}(\mathbf{k}) = i\mathbf{u} \cdot \mathbf{k}, \quad (4.5)$$

- la particule limite la courbure du champ à sa position,

$$H_{\text{int}}[\phi, \mathbf{r}] = \frac{\hbar^2}{2} (\nabla^2 \phi(\mathbf{r}))^2 \quad \text{et} \quad \tilde{K}(\mathbf{k}) = \mathbf{k}^2. \quad (4.6)$$

Cette interaction s'applique notamment aux protéines qui rigidifient localement la membrane [Goulian *et al.*, 1993].

La théorie que nous développons ici peut être étendue à une somme de couplages quadratiques de la forme (4.1), ce qui permettrait de traiter le cas d'un couplage de Neumann contraignant le gradient dans toutes les directions. Cette généralisation introduit des calculs relativement lourds et nous ne la développons pas ici.

4.2 Calcul et résultats

Nous commençons par quelques calculs préliminaires qui ne permettent malheureusement pas d'obtenir une expression de la force pour toutes les valeurs possibles des paramètres. Nous donnons ensuite cette expression dans deux cas limites et nous montrons comment calculer la force numériquement.

4.2.1 Calculs préliminaires

L'évolution du champ, donnée de façon générale en (3.4), est ici

$$\dot{\phi}(\mathbf{r}, t) = -(R\Delta\phi)(\mathbf{r}, t) - h[K\phi(\mathbf{r}(t), t)] (RK^\dagger)(\mathbf{r} - \mathbf{r}(t)) + \xi(\mathbf{r}, t), \quad (4.7)$$

où $K^\dagger(\mathbf{r}) = K(-\mathbf{r})$ est l'adjoint de $K(\mathbf{r})$. L'équation d'évolution du corrélateur est donc¹

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) &= -[(R\Delta)_r + (R\Delta)_{r'}]C(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \\ &\quad - h(RK^\dagger)(\mathbf{r} - \mathbf{r}(t))K_{r(t)}C(\mathbf{r}(t), \mathbf{r}') - h(RK^\dagger)(\mathbf{r}' - \mathbf{r}(t))K_{r(t)}C(\mathbf{r}, \mathbf{r}(t)) \\ &\quad + 2TR(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (4.8)$$

¹Pour déduire l'équation d'évolution du corrélateur, il faut faire attention à utiliser les règles du calcul stochastique, et non les règles du calcul différentiel usuel, qui conduiraient à oublier le terme venant du bruit.

Le corrélateur qui nous intéresse est celui défini dans le référentiel de la particule, située en $\mathbf{r}(t) = \mathbf{v}t$,

$$C^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = C(\mathbf{r} + \mathbf{v}t, \mathbf{r}' + \mathbf{v}t, t); \quad (4.9)$$

il évolue selon

$$\frac{\partial C^*}{\partial t}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} \right) C(\mathbf{r} + \mathbf{v}t, \mathbf{r}' + \mathbf{v}t, t). \quad (4.10)$$

On s'intéresse maintenant à la solution stationnaire de l'équation d'évolution du corrélateur dans le référentiel de la particule, qui s'écrit en transformée de Fourier

$$\begin{aligned} 0 = & \left[i\mathbf{v} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{k}') - \tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) - \tilde{R}(\mathbf{k}')\tilde{\Delta}(\mathbf{k}') \right] \tilde{C}^*(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \\ & - h\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{K}(\mathbf{k})^* \int \tilde{K}(\mathbf{p})\tilde{C}^*(\mathbf{p}, \mathbf{k}') \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^d} - h\tilde{R}(\mathbf{k}')\tilde{K}(\mathbf{k}')^* \int \tilde{K}(\mathbf{p})\tilde{C}^*(\mathbf{k}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^d} \\ & + 2T(2\pi)^d \tilde{R}(\mathbf{k})\delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}'). \end{aligned} \quad (4.11)$$

À cause de la convolution apparaissant sur la deuxième ligne, il n'est pas simple d'inverser cette expression pour obtenir $\tilde{C}^*(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$. Nous pouvons néanmoins la simplifier. Pour savoir exactement ce que nous devons connaître, écrivons l'expression de la force d'après le corrélateur, d'après (4.3),

$$\langle f \rangle = -ih \int \mathbf{k} \tilde{K}(\mathbf{k}) \tilde{K}(\mathbf{k}')^* \tilde{C}^*(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{d\mathbf{k}d\mathbf{k}'}{(2\pi)^{2d}}. \quad (4.12)$$

Cette expression de la force et l'équation vérifiée par le corrélateur dans le référentiel de la particule nous conduisent à définir

$$A(\mathbf{k}) = \int \tilde{K}(\mathbf{k}') \tilde{C}^*(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^d}, \quad (4.13)$$

qui permet de réécrire la force plus simplement

$$\langle f \rangle = -ih \int \mathbf{k} \tilde{K}(\mathbf{k}) A(\mathbf{k}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}, \quad (4.14)$$

et est solution de l'équation

$$A(\mathbf{k}) + h \int \tilde{K}(\mathbf{k}') \frac{\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{K}(\mathbf{k}')^* A(\mathbf{k}') + \tilde{R}(\mathbf{k}')\tilde{K}(\mathbf{k}')^* A(\mathbf{k})}{\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}')\tilde{\Delta}(\mathbf{k}') - i\mathbf{v} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{k}')} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^d} = \frac{T\tilde{K}(\mathbf{k})^*}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k})}, \quad (4.15)$$

où nous avons supposé l'isotropie des opérateurs R , Δ et K . Cette supposition vise seulement à simplifier les expressions mais le calcul peut se faire dans le cas général. Cette équation n'est toujours pas soluble analytiquement, mais elle l'est dans les cas limite de couplage faible ou de vitesse faible; il est aussi possible de la résoudre numériquement, comme nous le verrons plus loin.

L'introduction de la fonction $A(\mathbf{k})$ apporte une simplification non négligeable car elle permet de passer d'une fonction inconnue de deux variables à une fonction inconnue d'une seule variable.

S'il est impossible de calculer le corrélateur, sa dépendance en la température est connue dès (4.8) : le corrélateur est proportionnel à la température. La force est donc proportionnelle à la température, ce qui traduit le fait qu'elle est exclusivement induite par les fluctuations et n'est pas, contrairement au cas linéaire, un phénomène de champ moyen.

4.2.2 Limite d'interaction faible

Nous allons effectuer un développement perturbatif au premier ordre en la constante de couplage. Nous écrivons

$$A(\mathbf{k}) = A_0(\mathbf{k}) + \hbar A_1(\mathbf{k}) + \mathcal{O}(\hbar^2). \quad (4.16)$$

Le premier terme, correspondant à l'absence de particule, est immédiat à calculer,

$$A_0(\mathbf{k}) = \frac{T \tilde{K}(\mathbf{k})^*}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k})}, \quad (4.17)$$

et, comme il est isotrope, il n'engendre aucune force sur la particule. L'obtention du second terme est elle aussi immédiate d'après (4.15),

$$A_1(\mathbf{k}) = - \int \tilde{K}(\mathbf{k}') \frac{\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{K}(\mathbf{k})^* A_0(\mathbf{k}') + \tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{K}(\mathbf{k}')^* A_0(\mathbf{k})}{\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}') - i\mathbf{v} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{k}')} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^d} \quad (4.18)$$

$$= -T \int \frac{\tilde{K}(\mathbf{k})^* |\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2 [\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}')] }{\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}') [\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}') - i\mathbf{v} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{k}')] } \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^d}. \quad (4.19)$$

Ce terme induit une force

$$\langle \mathbf{f} \rangle = iT\hbar^2 \int \frac{\mathbf{k} |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2 |\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2 [\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}')] }{\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}') [\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}') - i\mathbf{v} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{k}')] } \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}'}{(2\pi)^{2d}}, \quad (4.20)$$

que l'on peut réécrire

$$\langle \mathbf{f} \rangle = -\frac{T\hbar^2}{2} \int \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{v} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{k}') |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2 |\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2 [\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}')] }{\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}') \left([\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}')]^2 + [\mathbf{v} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{k}')]^2 \right)} \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}'}{(2\pi)^{2d}}. \quad (4.21)$$

Cette force est très similaire à celle obtenue dans le cas d'une interaction linéaire (3.19), et elle en partage presque toutes les propriétés :

- elle a la même direction que la vitesse et est de sens opposé ;
- la force est proportionnelle à la vitesse quand celle-ci est faible, et lui est inversement proportionnelle quand elle est grande. Il est assez surprenant de retrouver le même comportement asymptotique que pour l'interaction linéaire, ce qui peut être indicatif d'une certaine universalité.

Ce développement à faible couplage, très facile à mener, a notamment permis de montrer que l'on retrouvait le même comportement asymptotique que dans le cas linéaire. La principale différence entre les deux types d'interaction est la dépendance en la constante de couplage : triviale pour une interaction linéaire, elle ne l'est pas ici. Le développement à faible vitesse nous permettra d'étudier cette dépendance. Nous sommes notamment intéressés par ce qui se passe quand la constante de couplage tend vers l'infini, ce qui décrit l'interaction initialement considérée par Casimir.

4.2.3 Limite de vitesse faible

Nous allons ici aussi développer la fonction $A(\mathbf{k})$ perturbativement par rapport à la vitesse. Contrairement au développement pour un couplage faible, ce développement ne s'extrait pas

immédiatement de (4.15), et il faut faire des hypothèses sur la forme de cette fonction pour parvenir à la déterminer. Nous écrivons cette fois le développement

$$A(\mathbf{k}) = A_0(\mathbf{k}) + A_1(\mathbf{k}) + \dots, \text{ où } A_i(\mathbf{k}) = \mathcal{O}(v^i). \quad (4.22)$$

Le premier terme, qui donne la situation quand la particule est au repos, où le champ est à l'équilibre, est facile à déterminer,

$$A_0(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 + h \int \frac{|\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k}')} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^d}} \frac{T\tilde{K}(\mathbf{k})^*}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k})}. \quad (4.23)$$

En réécrivant (4.15) au premier ordre en \mathbf{v} , il vient que $A_1(\mathbf{k})$ satisfait

$$\begin{aligned} A_1(\mathbf{k}) + h \int \tilde{K}(\mathbf{k}') \frac{\tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{K}(\mathbf{k}')^* A_1(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{K}(\mathbf{k})^* A_1(\mathbf{k}')}{\tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}') + \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k})} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^d} \\ = -ih \int \tilde{K}(\mathbf{k}') \frac{\mathbf{v} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{k}') [\tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{K}(\mathbf{k}')^* A_0(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{K}(\mathbf{k})^* A_0(\mathbf{k}')] }{[\tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}') + \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k})]^2} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^d} \\ = \frac{-ihT\mathbf{v} \cdot \mathbf{k}}{1 + h \int \frac{|\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k}')} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^d}} \int \frac{\tilde{K}(\mathbf{k})^* |\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}') [\tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}') + \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k})]} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^d}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

En cherchant une solution de la forme $A_1(\mathbf{k}) = \mathbf{v} \cdot \mathbf{k} \alpha(\mathbf{k}) \tilde{K}(\mathbf{k})^*$, où $\alpha(\mathbf{k})$ est une fonction paire, on détermine facilement

$$A_1(\mathbf{k}) = \frac{-ihT\mathbf{v} \cdot \mathbf{k} \tilde{K}(\mathbf{k})^*}{1 + h \int \frac{|\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k}')} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^d}} \frac{\int \frac{|\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}') [\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}')] } d\mathbf{k}'}{1 + h \int \frac{\tilde{R}(\mathbf{k}') |\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2}{\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}')} d\mathbf{k}'}. \quad (4.25)$$

La force s'écrit donc

$$\langle \mathbf{f} \rangle = -\lambda \mathbf{v} \quad (4.26)$$

avec

$$\lambda = \frac{Th^2}{d \left(1 + h \int \frac{|\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k}')} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^d} \right)} \int \mathbf{k}^2 |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2 \frac{\int \frac{|\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}') [\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}')] } d\mathbf{k}'}{1 + h \int \frac{\tilde{R}(\mathbf{k}') |\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2}{\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}')} d\mathbf{k}'} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}, \quad (4.27)$$

où l'on a utilisé l'isotropie (pour $\tilde{K}(\mathbf{k})$ il suffit que son module ne dépende que de $|\mathbf{k}|$). À faible vitesse, nous avons donc accès à la dépendance en la constante de couplage : quand elle est faible, la force est d'ordre h^2 (ce qui n'est pas une surprise d'après le développement à faible couplage), et quand elle tend vers l'infini la force devient constante.

Dans la limite $h \rightarrow \infty$, on obtient le coefficient de frottement de Casimir au sens strict du terme (mais toujours à faible vitesse) :

$$\lambda_C = \frac{T}{d \int \frac{|\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k}')} d\mathbf{k}'} \int \mathbf{k}^2 |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2 \frac{\int \frac{|\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}') [\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}')] } d\mathbf{k}'}{\int \frac{\tilde{R}(\mathbf{k}') |\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2}{\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}') \tilde{\Delta}(\mathbf{k}')} d\mathbf{k}'}. \quad (4.28)$$

Il est important de souligner la méthode qui nous permet d'obtenir le frottement de Casimir. Habituellement, la force de Casimir entre deux plaques est calculée avec l'énergie libre du champ dont on impose qu'il soit nul sur les plaques. Cette méthode n'aurait pas pu s'appliquer à notre cas (qui est hors-équilibre), et nous avons écrit l'interaction de Casimir comme la limite d'une interaction hamiltonienne (ici, la limite $h \rightarrow \infty$). L'avantage crucial est que le hamiltonien permet de calculer facilement la force qui s'exerce sur la particule. Enfin, notons que l'interaction quadratique est l'interaction la plus simple qui permette d'obtenir l'interaction de Casimir par passage à la limite.

4.2.4 Étude des divergences et application à la diffusion de protéines membranaires

Comme dans le cas linéaire, les intégrales qui interviennent dans l'expression du coefficient de frottement peuvent diverger et une régularisation est alors nécessaire. Cependant, l'étude de ces divergences est loin d'être triviale ici, et nous nous concentrons sur le coefficient de frottement de Casimir (4.28) dans des cas simples. Les divergences seront régularisées par une coupure ultra-violette $k_{\max} = \frac{\pi}{a}$, où a est la taille a de la particule.

Partons du coefficient de frottement de Casimir (4.28), supposons l'isotropie des opérateurs, et bornons ces intégrales à k_{\max} ; on obtient une expression de la forme

$$\lambda_C = T \int_0^{k_{\max}} F(k, k_{\max}) dk, \quad (4.29)$$

où $F(k, k_{\max})$ est obtenue en calculant toutes les intégrales sur k' dans (4.28). Il faut ensuite regarder ce qui se passe quand k_{\max} tend vers l'infini.

Comme une étude générale est très difficile à mettre en place, nous ne donnerons les résultats que pour deux cas particuliers évoqués au 3.1.3 :

- Modèle A : $\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) = \mathbf{k}^2 + m^2$, $\tilde{R}(\mathbf{k}) = 1$ et $\tilde{K}(\mathbf{k}) = 1$.
- Courbure² : $\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) = \kappa \mathbf{k}^4 + \sigma \mathbf{k}^2$, $\tilde{R}(\mathbf{k}) = (4\eta k)^{-1}$ et $\tilde{K}(\mathbf{k}) = \mathbf{k}^2$.

Nous détaillerons les calculs pour deux cas représentatifs. Dans ces exemples, l'opérateur Δ peut être mis sous la forme $\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) = k^\delta (\mathbf{k}^2 + m^2)$, ce qui fait apparaître la longueur de corrélation $\xi = 1/m$. Dans le troisième cas, elle vaut $\xi = \sqrt{\kappa/\sigma}$. C'est à cette longueur qu'il faut comparer la taille de a de la particule. On cherche ce ici le comportement du coefficient de frottement quand $ma \rightarrow 0$. Voilà les résultats obtenus dans cette limite, pour des dimensions d'espace comprises entre 1 et 3 (ce tableau donne λ_C/T) :

Dimension	Modèle A	Courbure
1	$-2 \ln(ma)/\pi$	
2	$\ln(-\ln(ma))$	$\simeq 1, 10\eta a/\kappa$
3	$\simeq 0, 479$	

Calcul pour des cas particuliers

Pour montrer comment ces calculs marchent dans les détails, prenons deux exemples caractéristiques :

²Il faut noter qu'il diffère du modèle défini au chapitre précédent par l'interaction : ici, la protéine tend à supprimer la courbure de la membrane, alors qu'elle courbait la membrane dans le cas d'une interaction linéaire.

- le modèle A en dimension 3, où le coefficient de frottement ne dépend pas de la taille de la particule,
- la courbure en dimension 2, où le coefficient dépend de la taille de la particule.

Dans le premier cas, après le changement de variable $k = mq$, la fonction intégrée dans (4.29) vaut

$$F(q, q_{\max}) = \frac{1}{3q_{\max}} \times \frac{q^4}{(q^2 + 1)^2} \times \frac{\sqrt{q^2 + 2} \arctan\left(\frac{q_{\max}}{\sqrt{q^2 + 2}}\right) - \arctan(q_{\max})}{q_{\max} - \sqrt{q^2 + 2} \arctan\left(\frac{q_{\max}}{\sqrt{q^2 + 2}}\right)}. \quad (4.30)$$

Un deuxième changement de variables $q = q_{\max}p$ donne pour le coefficient de frottement

$$\lambda_C(q_{\max}) = \frac{T}{3} \int_0^1 \frac{p^4}{(p^2 + q_{\max}^{-2})^2} \times \frac{\sqrt{p^2 + 2q_{\max}^{-2}} \arctan\left(\frac{1}{\sqrt{p^2 + 2q_{\max}^{-2}}}\right) - q_{\max}^{-1} \arctan(q_{\max})}{1 - \sqrt{p^2 + 2q_{\max}^{-2}} \arctan\left(\frac{1}{\sqrt{p^2 + 2q_{\max}^{-2}}}\right)} dp. \quad (4.31)$$

Dans la limite où $q_{\max} = \frac{\pi}{ma} \rightarrow \infty$, la limite de la fonction intégrée est régulière et l'on obtient

$$\lambda_C(q_{\max} \rightarrow \infty) = \frac{T}{3} \int_0^1 \frac{p \arctan(1/p)}{1 - p \arctan(1/p)} dp \simeq 0,479T. \quad (4.32)$$

Dans le cas de la courbure, après ces deux changements de variables, il reste

$$\lambda_C = \frac{2\eta T}{\kappa m q_{\max}} \frac{1}{\int_0^1 \frac{p'^3 dp'}{p'^2 + q_{\max}^{-2}}} \int_0^1 \frac{p^5 dp}{p^2 + q_{\max}^{-2}} \frac{\int_0^1 \frac{p'^3 dp'}{(p'^2 + q_{\max}^{-2})[p(p'^2 + q_{\max}^{-2}) + p'(p'^2 + q_{\max}^{-2})]}}{\int_0^1 \frac{p'^4 dp'}{p(p'^2 + q_{\max}^{-2}) + p'(p'^2 + q_{\max}^{-2})}}. \quad (4.33)$$

Dans la limite $q_{\max} \rightarrow \infty$, toutes les fonctions intégrées tendent vers des fonctions régulières, intégrables numériquement,

$$\lambda_C \underset{q_{\max} \rightarrow \infty}{\sim} \frac{2\eta T}{\kappa m q_{\max}} \frac{1}{\int_0^1 p' dp'} \int_0^1 p^3 dp \frac{\int_0^1 \frac{p' dp'}{p^3 + p'^3}}{\int_0^1 \frac{p'^4 dp'}{p^3 + p'^3}} \simeq 1,10 \frac{\eta T a}{\kappa}. \quad (4.34)$$

Application à la diffusion de protéines dans des membranes

Résumons les résultats que nous avons obtenu pour le coefficient de frottement de protéines membranaires pour des couplages linéaire (au chapitre précédent, 3.2.5) et quadratique :

	Couplage linéaire	Couplage quadratique
Modèle A	a	$\ln(-\ln(ma))$
Modèle B	$a/\ln(ma)$	
Courbure	a^2	a

Comparés au résultat expérimental d'un coefficient de diffusion $D \sim 1/a$ [Gambin *et al.*, 2006], ces résultats nous permettent de sélectionner les couplages qui pourraient être dominants pour l'interaction protéine-membrane : la protéine serait couplée linéairement à un paramètre d'ordre non-conservé, comme la phase des lipides, ou quadratiquement à la courbure, en aplanissant la membrane localement.

4.2.5 Calcul numérique

S'il n'est pas possible de déterminer analytiquement $A(\mathbf{k})$, et donc la force, d'après (4.15), cette équation peut se résoudre numériquement. Pour cela, on peut la réécrire

$$\begin{aligned} & \left(1 + h \int \frac{\tilde{R}(\mathbf{k}') |\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2}{\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}')\tilde{\Delta}(\mathbf{k}') - i\mathbf{v} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{k}')} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^d} \right) A(\mathbf{k}) \\ &= \frac{T\tilde{K}(\mathbf{k})^*}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k})} - h \int \frac{\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{K}(\mathbf{k})^*\tilde{K}(\mathbf{k}') A(\mathbf{k}')}{\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}')\tilde{\Delta}(\mathbf{k}') - i\mathbf{v} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{k}')} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^d}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Cette équation peut se mettre sous la forme

$$A(\mathbf{k}) = \alpha(\mathbf{k}) + \int \beta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') A(\mathbf{k}') d\mathbf{k}', \quad (4.36)$$

avec

$$\alpha(\mathbf{k}) = \left(1 + h \int \frac{\tilde{R}(\mathbf{k}') |\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2}{\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}')\tilde{\Delta}(\mathbf{k}') - i\mathbf{v} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{k}')} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^d} \right)^{-1} \frac{T\tilde{K}(\mathbf{k})^*}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k})}, \quad (4.37)$$

$$\begin{aligned} \beta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \frac{-h}{(2\pi)^d} \left(1 + h \int \frac{\tilde{R}(\mathbf{k}') |\tilde{K}(\mathbf{k}')|^2}{\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}')\tilde{\Delta}(\mathbf{k}') - i\mathbf{v} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{k}')} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^d} \right)^{-1} \\ &\quad \times \frac{\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{K}(\mathbf{k})^*\tilde{K}(\mathbf{k}')}{\tilde{R}(\mathbf{k})\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \tilde{R}(\mathbf{k}')\tilde{\Delta}(\mathbf{k}') - i\mathbf{v} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{k}')}. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Nous pouvons maintenant calculer $A(\mathbf{k})$ récursivement avec

$$A_0(\mathbf{k}) = 0, \quad (4.39)$$

$$A_{i+1}(\mathbf{k}) = \alpha(\mathbf{k}) + \int \beta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') A_i(\mathbf{k}') d\mathbf{k}'. \quad (4.40)$$

Si la fonction $A(\mathbf{k})$ converge, elle est solution de (4.15). On peut se demander en quoi ce calcul diffère du développement à faible couplage : la suite $A_i(\mathbf{k})$ converge beaucoup plus facilement ici, sans aucune condition sur la valeur de la constante de couplage ; de plus la limite qui nous intéresse est celle d'un couplage fort. Notons que cette convergence observée reste difficile à prouver.

Nous avons fait ce calcul pour le modèle le plus simple : en dimension 1, avec $\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) = \mathbf{k}^2 + m^2$, $\tilde{K}(\mathbf{k}) = 1$, $\tilde{R}(\mathbf{k}) = 1$. Les intégrales divergent et doivent être régularisée par la taille a de la particule, nous prenons $ma = 0, 1$.

Le résultat est montré FIG. 4.1, et la force présente bien les caractéristiques observées jusqu'ici pour les cas limites :

- le comportement asymptotique est toujours le même, quelle que soit la valeur du couplage ; celui-ci modifie seulement la vitesse à laquelle le comportement change,
- la force augmente quand le couplage augmente, mais semble tendre vers une limite finie pour chaque vitesse. La *vitesse critique* v_c à laquelle le comportement change augmente avec la constante de couplage et ne semble pas converger,
- quand le couplage devient très grand, on retrouve le coefficient de Casimir analytique pour les vitesses faibles.

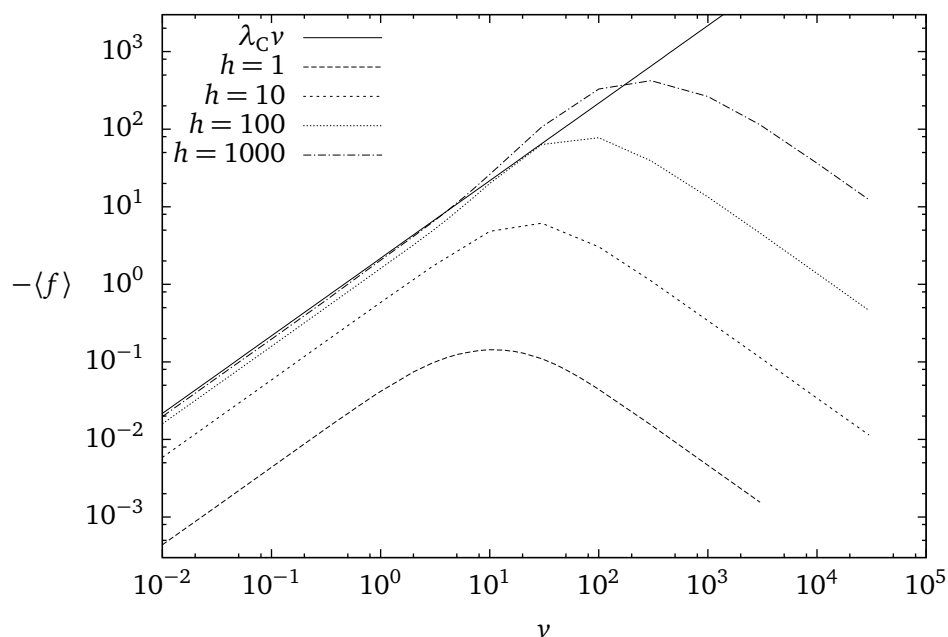


FIGURE 4.1 – Force en fonction de la vitesse pour un modèle A en dimension 1, pour différentes valeurs du couplage.

Revenons brièvement sur l'évolution de la vitesse critique en fonction de la constante de couplage. Au chapitre précédent (voir 3.3.2), nous avons expliqué la décroissance de la force à grande vitesse par le fait que le champ n'a pas le temps de répondre à la particule quand celle-ci passe trop vite. Dans la limite de Casimir, où le couplage est infini, la particule supprime les fluctuations où elle se trouve : le champ n'a alors pas d'autre choix que d'arrêter de fluctuer, quelle que soit la vitesse de la particule. Il n'y a alors aucune raison pour que la force décroisse à grande vitesse, ce qui explique que la vitesse critique puisse ne pas converger quand la constante de couplage tend vers l'infini.

4.3 Conclusion

Nous avons montré l'existence d'un frottement de Casimir. On peut obtenir sa valeur pour toutes les valeurs de la constante de couplage et de la vitesse par un calcul numérique assez simple. On peut aussi obtenir des expressions analytiques quand l'un de ces deux paramètres est petit. Quand il s'agit de la constante de couplage, on a la surprise de retrouver la dépendance en la vitesse observée au chapitre précédent. Ce comportement est confirmé par les simulations numériques, mais ne semble pas tenir dans la limite de Casimir, c'est à dire pour un couplage infini.

Le calcul à faible vitesse donne une expression exacte pour le coefficient de frottement. La dépendance en la constante de couplage n'est pas aussi simple que pour un couplage linéaire et a notamment une limite finie quand le couplage tend vers l'infini : il s'agit du coefficient de frottement de Casimir. Ce coefficient est donné par des intégrales sur les modes de Fourier, mais l'expression est plus complexe, au point qu'il n'est pas toujours possible d'en analyser les divergences. Quand c'est possible, on obtient la dépendance du frottement en la taille de la particule, résultat que l'on peut appliquer à la diffusion de protéines membranaires.

Diffusion dans le cas d'un couplage linéaire

Les frottements calculés aux chapitres précédents ne permettent pas d'en déduire le coefficient de diffusion de la particule couplée au champ fluctuant. Nous essayons ici de calculer ce coefficient, dans le cas plus simple d'un couplage linéaire. Même dans ce cas, une solution analytique générale est hors de portée, et nous traitons deux approximations : adiabatique et de couplage faible. Les résultats obtenus sont comparés à des simulations numériques, et un phénomène intéressant apparaît : le champ peut, selon sa vitesse d'évolution, accélérer ou ralentir une particule passive. Enfin, nous proposons une méthode de renormalisation qui permet d'évaluer le coefficient de diffusion effectif en dehors du régime perturbatif.

Après avoir étudié les frottements subis par une particule tirée à vitesse constante, nous nous proposons d'étudier la diffusion d'une particule libre. En premier lieu parce que ces régimes sont souvent reliés par la « relation d'Einstein naïve » : le coefficient de frottement est plus facile à calculer, le coefficient de diffusion est plus facile à mesurer (voir [Saffman et Delbrück, 1975, Gambin *et al.*, 2006] pour les protéines membranaires). Cependant, nous avons vu que la relation d'Einstein naïve n'est *a priori* pas valable : il faudrait mesurer la vitesse moyenne à force appliquée constante. Le calcul du coefficient de diffusion permettrait d'éclaircir cette question.

D'un autre côté, la diffusion dans un potentiel aléatoire *gelé* est étudiée depuis longtemps [Sinai, 1982, King, 1987, Dean *et al.*, 2007]. Le cas d'un potentiel évoluant dans le temps est une généralisation logique de ces travaux. Revenons brièvement au frottement : une particule tirée à vitesse constante dans un potentiel gelé borné ressent une force moyenne nulle, ce qui est en contradiction avec la relation d'Einstein naïve (avec le mauvais coefficient de frottement). De plus, nous allons voir qu'il est possible de faire varier la vitesse d'évolution d'un champ, et ainsi passer de façon continue du cas gelé au cas fluctuant. Enfin, cette généralisation en suggère une autre : nous avons jusqu'ici étudié une particule affectant son environnement, mais nous envisagerons aussi le cas d'une particule ne l'affectant pas. Dans la limite de potentiel gelé, ces deux cas se rejoignent.

5.1 Modèle et équation effective

5.1.1 Modèle

Nous reprenons le modèle du frottement avec un couplage linéaire (3.1) mais la particule n'est plus tirée à vitesse constante : elle obéit elle aussi à l'équation de Langevin amortie (2.13),

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = -\kappa_r \nabla H [\phi(\mathbf{s}, t), \mathbf{r}(t)] + \sqrt{\kappa_r} \boldsymbol{\eta}(t). \quad (5.1)$$

Notons que, par rapport à l'équation d'évolution du champ (3.4), nous avons introduit le paramètre κ_r , qui fixe le temps caractéristique de relaxation de la particule. Le bruit est l'habituel bruit blanc gaussien dont le corrélateur est

$$\langle \boldsymbol{\eta}(t)^t \boldsymbol{\eta}(u) \rangle = 2T \delta(t - u). \quad (5.2)$$

Avec le hamiltonien d'interaction (3.7) utilisé ici, l'équation du mouvement de la particule s'écrit

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = -\kappa_r h \nabla K \phi(\mathbf{r}(t), t) + \sqrt{\kappa_r} \boldsymbol{\eta}(t). \quad (5.3)$$

Nous allons aussi modifier légèrement la dynamique du champ (3.12), pour y introduire le paramètre κ_ϕ qui fixe le temps caractéristique de relaxation du champ (ce paramètre était déjà contenu dans l'opérateur R , mais nous préférons séparer cette constante pour faciliter des discussions futures), et le paramètre ζ qui règle l'effet de la particule sur le champ :

$$\dot{\phi}(\mathbf{r}, t) = -\kappa_\phi R [\Delta\phi(\mathbf{r}, t) + \zeta h K(\mathbf{r} - \mathbf{r}(t))] + \sqrt{\kappa_\phi} \xi(\mathbf{r}, t). \quad (5.4)$$

Détaillons le rôle du paramètre ζ . Dans la dynamique de Langevin initiale, $\zeta = 1$; dans ce cas, la dynamique satisfait le bilan détaillé et le système converge vers l'équilibre dynamique. La relation particule-champ est symétrique et chacun affecte l'autre et la particule est dite « active ». Dans le cas où $\zeta = 0$, la particule n'affecte plus le champ : elle est « passive ». Le bilan détaillé n'est plus satisfait par la dynamique et le système n'est pas à l'équilibre.

Il est légitime de se demander s'il existe des cas concrets où la particule est passive. Pour un colorant diffusion dans un flot turbulent, le colorant n'affecte clairement pas l'écoulement et est donc passif ; ce problème a été étudié dans [Drummond, 1982]. Il reste à relier la diffusion dans un flot turbulent à la diffusion dans un champ gaussien. En simplifiant, le champ de vitesse d'un écoulement turbulent peut parfois être considéré gaussien [Kraichnan, 1968]. Mais ce champ de vitesses ne dérive certainement pas d'un potentiel comme ici. Contentons-nous seulement de remarquer que les méthodes décrites dans ce chapitre permettent tout à fait de traiter l'advection par un champ de vitesse gaussien.

Les équations (5.1) et (5.4) définissent complètement notre système. À partir de là, nous souhaitons calculer le coefficient de diffusion effectif de la particule dans le champ fluctuant, défini par

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle_{t \rightarrow \infty} \sim 2dD_{\text{eff}}t. \quad (5.5)$$

Il peut être vu comme la limite à grand temps du coefficient de diffusion au temps t ,

$$D(t) = \frac{\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle}{2dt} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} D_{\text{eff}}. \quad (5.6)$$

Le coefficient de diffusion de la particule « nue » (c'est à dire non couplée avec le champ), est

$$D_r = T\kappa_r. \quad (5.7)$$

5.1.2 Équation effective pour l'évolution de la particule

Seul le mouvement de la particule nous intéresse, nous allons donc nous débarrasser du champ et aboutir à une équation effective pour le mouvement de la particule.

L'équation d'évolution du champ (5.4) étant linéaire, elle peut être résolue exactement, et le champ est

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t e^{-\kappa_\phi(t-u)R\Delta} \left[-\zeta h \kappa_\phi R K^\dagger(\mathbf{r} - \mathbf{r}(u)) + \sqrt{\kappa_\phi} \xi(\mathbf{r}, u) \right] du. \quad (5.8)$$

En injectant cette expression du champ dans l'équation d'évolution de la particule (5.1), on obtient une équation du mouvement pour la particule seule. Cependant, cette équation est toujours difficile à traiter, car le déplacement de la particule dépend de toute son histoire. Nous sommes passés d'une évolution markovienne (i.e. qui ne dépend que de l'état présent, et pas de l'histoire) du système particule-champ à une évolution non markovienne de la particule seule ; la mémoire de l'histoire de la particule étant portée par le champ. Ici, le champ

a une dynamique dissipative, mais ce phénomène a aussi été étudié dans le cas d'une dynamique non dissipative, où le système présente de fortes analogies avec un système quantique [Fort *et al.*, 2010].

L'équation du mouvement pour la particule (5.3) devient

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = -h\kappa_r \nabla K \int_{-\infty}^t e^{-\kappa_\phi(t-u)R\Delta} \left[-\zeta h\kappa_\phi RK^\dagger(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(u)) + \sqrt{\kappa_\phi} \xi(\mathbf{r}, u) \right] du + \sqrt{\kappa_r} \boldsymbol{\eta}(t). \quad (5.9)$$

Le champ peut être décomposé en deux termes : le champ moyen, qui ne dépend que de l'histoire de la particule, et les fluctuations, indépendantes de la particules. On peut réécrire cette équation d'évolution sous la forme

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = \sqrt{\kappa_r} \boldsymbol{\eta}(t) + \int_{-\infty}^t \mathbf{F}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(u), t - u) du + \boldsymbol{\Xi}(\mathbf{r}(t), t), \quad (5.10)$$

où le terme venant du bruit sur le champ a pour corrélateur

$$\langle \boldsymbol{\Xi}(\mathbf{r}, t) {}^t \boldsymbol{\Xi}(\mathbf{s}, u) \rangle = T \mathbf{G}(\mathbf{r} - \mathbf{s}, t - u). \quad (5.11)$$

Notre modèle est donc entièrement déterminé par les fonctions $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{G}(\mathbf{r}, t)$, qui valent ici

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = \zeta h^2 \kappa_r \kappa_\phi \nabla K e^{-\kappa_\phi |t| R \Delta} R K^\dagger(\mathbf{r}), \quad (5.12)$$

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}, t) = -h^2 \kappa_r^2 \nabla {}^t \nabla K^2 e^{-\kappa_\phi |t| R \Delta} \Delta^{-1}(\mathbf{r}). \quad (5.13)$$

Notons que la résolution que nous allons proposer ne dépend pas de la forme précise de ces fonctions. Tout ce dont nous avons besoin est d'en connaître un peu plus sur leur dépendance spatiale, via leur transformée de Fourier,

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = \zeta h^2 \kappa_r \kappa_\phi \int \mathbf{i} \mathbf{k} e^{-\kappa_\phi |t| \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k})} \tilde{R}(\mathbf{k}) |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}, \quad (5.14)$$

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}, t) = h^2 \kappa_r^2 \int \mathbf{k} {}^t \mathbf{k} e^{-\kappa_\phi |t| \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k})} \tilde{\Delta}^{-1}(\mathbf{k}) |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}. \quad (5.15)$$

Il est donc a priori possible d'appliquer les méthodes suivantes pour (presque) n'importe quelles fonctions $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{G}(\mathbf{r}, t)$ dont on connaît la transformée de Fourier. Nous ne détaillons toutefois pas les conditions requises et nous nous concentrons sur les fonctions telles qu'elles sont données ci-dessus.

5.2 Calcul adiabatique

Nous observons que l'évolution ne dépend pas uniformément de l'histoire de la particule, et que la dépendance remonte à un temps proportionnel à $1/\kappa_\phi$. Ainsi, quand κ_ϕ devient très grand, l'évolution ne dépend que de l'histoire récente de la particule : le système devient presque markovien et il est possible de calculer exactement la constante de diffusion. Le temps caractéristique d'évolution du champ est à comparer à celui de la particule, et la limite adiabatique est définie par $\kappa_\phi/\kappa_r \gg 1$. Dans cette limite, le champ évolue beaucoup plus vite que la particule et reste très proche de l'équilibre.

Il faut maintenant développer l'équation d'évolution de la particule au premier ordre en κ_r/κ_ϕ . Développons $\mathbf{F}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(u), t - u)$ sous la forme

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(u), t - u) = \mathbf{F}(\mathbf{0}, t - u) + (t - u) \dot{\mathbf{r}}(t) \cdot \nabla \mathbf{F}(\mathbf{0}, t - u) + \mathcal{O}([t - u]^2). \quad (5.16)$$

En insérant cette décomposition dans (5.10) avec l'expression (5.14), puis en intégrant sur u , il reste

$$\int_{-\infty}^t \mathbf{F}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(u), t - u) du = - \left[\zeta h^2 \frac{\kappa_r}{\kappa_\phi} \frac{1}{d} \int \frac{\mathbf{k}^2 |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2}{\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k})^2} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} \right] \dot{\mathbf{r}}(t) + \mathcal{O} \left(\left[\frac{\kappa_r}{\kappa_\phi} \right]^2 \right). \quad (5.17)$$

On remarque que le premier terme de la décomposition (5.16) ne contribue pas car il représente le champ créé par la particule à l'équilibre, qui n'exerce aucune force sur la particule. Le terme restant est un terme de frottement, qui rappelle le frottement calculé précédemment. En effet, avec le coefficient de frottement donné en (3.21), on peut écrire

$$\int_{-\infty}^t \mathbf{F}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(u), t - u) du = -\zeta \frac{\kappa_r}{\kappa_\phi} \lambda \dot{\mathbf{r}}(t) + \mathcal{O} \left(\left[\frac{\kappa_r}{\kappa_\phi} \right]^2 \right). \quad (5.18)$$

Procédons de même pour le terme de bruit, en décomposant

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(u), t - u) = \mathbf{G}(\mathbf{0}, t - u) + \mathcal{O}(t - u), \quad (5.19)$$

il devient facile de voir qu'au sens des distributions

$$\langle \Xi(\mathbf{r}(t), t)^t \Xi(\mathbf{r}(u), u) \rangle = 2T \delta(t - u) h^2 \frac{\kappa_r^2}{\kappa_\phi} \frac{1}{d} \int \frac{\mathbf{k}^2 |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2}{\tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k})^2} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} + \mathcal{O} \left(\frac{\kappa_r}{\kappa_\phi} \right). \quad (5.20)$$

Encore une fois, le coefficient de frottement (3.21) apparaît, ce qui correspond à ce que l'on avait trouvé sur les fluctuations de la force de frottement (3.44). On réécrit ainsi

$$\langle \Xi(\mathbf{r}(t), t)^t \Xi(\mathbf{r}(u), u) \rangle = 2T \delta(t - u) \frac{\kappa_r^2}{\kappa_\phi} \lambda + \mathcal{O} \left(\frac{\kappa_r}{\kappa_\phi} \right). \quad (5.21)$$

Il est maintenant immédiat d'obtenir le coefficient de diffusion,

$$D_{\text{eff}} = D_r \left[1 - (2\zeta - 1) \frac{\kappa_r}{\kappa_\phi} \lambda \right], \quad (5.22)$$

où, pour rappel,

$$\lambda = \frac{h^2 S_{d-1}}{(2\pi)^d d} \int_0^\infty \frac{k^{d+1} |\tilde{K}(k)|^2}{\tilde{R}(k) \tilde{\Delta}(k)^2} dk. \quad (5.23)$$

Il apparaît donc dans la limite adiabatique que la diffusion d'une particule active est ralentie et que celle d'une particule passive est accélérée. Pour la particule passive, l'effet est très simple : les fluctuations du champ ajoutent du bruit sur la particule, d'où son accélération. Cet effet est aussi présent dans le cas actif, mais est compensé deux fois par les frottements. Dans le cas d'une diffusion active, il est donc crucial de prendre en compte l'action de la particule sur le champ, qui ne peut pas être négligée comme cela a été le cas dans certains travaux concernant la diffusion de protéines membranaires [Reister et Seifert, 2005, Leitenberger *et al.*, 2008].

Dans le cas actif, le coefficient de diffusion peut s'écrire, toujours au premier ordre en κ_r/κ_ϕ ,

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_r} = \left[1 + \frac{\kappa_r}{\kappa_\phi} \lambda \right]^{-1}. \quad (5.24)$$

Le rapport κ_r/κ_ϕ peut être absorbé dans la définition de la vitesse, et donc dans le coefficient de frottement ; on en déduit la validité de la relation d'Einstein naïve dans la limite adiabatique.

5.3 Calcul perturbatif par l'intégrale de chemin

Il est bien sûr intéressant d'aller au-delà de la limite adiabatique, notamment pour faire le lien avec la diffusion dans les potentiels gelés, qui correspondent à la limite $\kappa_\phi \rightarrow 0$. Le cas passif soulève en effet une interrogation : dans la limite adiabatique, la particule est accélérée, alors qu'elle est ralentie dans un potentiel gelé.

Nous devons cependant nous contenter d'un calcul perturbatif en la constante de couplage.

Nous allons utiliser le formalisme d'intégrale de chemin, qui a été introduite par Feynman dans le cadre de la mécanique quantique [Feynman, 1948] puis adaptée au mouvement brownien [Graham, 1973]. Sans rappeler sa définition, nous commençons par dériver l'action associée à l'équation d'évolution. Ceci est fait de manière plus générale dans [Aron *et al.*, 2010].

5.3.1 Dérivation de l'action

Partons de l'équation du mouvement effective pour la particule (5.10) ; la fonction de partition de ce système est donnée par

$$Z = \int \prod_t \delta \left(\dot{\mathbf{r}}(t) - \sqrt{\kappa_r} \boldsymbol{\eta}(t) - \int_{-\infty}^t \mathbf{F}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(u), t - u) du - \boldsymbol{\Xi}(\mathbf{r}(t), t) \right) \times P[\boldsymbol{\eta}] Q[\boldsymbol{\Xi}] [d\mathbf{r}] [d\boldsymbol{\eta}] [d\boldsymbol{\Xi}], \quad (5.25)$$

où $P[\boldsymbol{\eta}]$ et $Q[\boldsymbol{\Xi}]$ sont les probabilités (fonctionnelles) d'obtenir les bruits $\boldsymbol{\eta}$ et $\boldsymbol{\Xi}$. Il n'est pas nécessaire de les écrire explicitement car nous n'auront besoin que de leurs corrélateurs. Dans cette définition, nous utilisons une convention d'Itô pour la discrétisation du champ, ce qui explique l'absence de jacobien dans cette fonction de partition [Aron *et al.*, 2010].

On utilise ensuite une représentation de Fourier de la fonction de Dirac, en introduisant un champ $\mathbf{p}(t)$,

$$Z = \int \exp \left[i \int \mathbf{p}(t) \cdot \left(\left[\dot{\mathbf{r}}(t) - \sqrt{\kappa_r} \boldsymbol{\eta}(t) - \int_{-\infty}^t \mathbf{F}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(u), t - u) du - \boldsymbol{\Xi}(\mathbf{r}(t), t) \right] dt \right) \right] \times P[\boldsymbol{\eta}] Q[\boldsymbol{\Xi}] [d\mathbf{r}] [d\mathbf{p}] [d\boldsymbol{\eta}] [d\boldsymbol{\Xi}]. \quad (5.26)$$

Dans cette expression, les deux bruits apparaissent découplés et il est facile de calculer l'intégrale (gaussienne) sur chacun d'eux :

$$\int \exp \left(-i \int \mathbf{p}(t) \cdot \sqrt{\kappa_r} \boldsymbol{\eta}(t) dt \right) P[\boldsymbol{\eta}] [d\boldsymbol{\eta}] = \exp \left(-D_r \int \mathbf{p}(t)^2 dt \right), \quad (5.27)$$

et

$$\begin{aligned} & \int \exp \left(-i \int \mathbf{p}(t) \cdot \boldsymbol{\Xi}(\mathbf{r}(t), t) dt \right) Q[\boldsymbol{\Xi}] [d\boldsymbol{\Xi}] \\ &= \exp \left(-\frac{T}{2} \int \mathbf{p}(t) \mathbf{G}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(u), t - u) \mathbf{p}(u) dt du \right). \end{aligned} \quad (5.28)$$

Ainsi, la fonction de partition s'écrit comme une intégrale de chemin sur la position $\mathbf{r}(t)$ et la réponse $\mathbf{p}(t)$:

$$Z = \int \exp(-S[\mathbf{r}, \mathbf{p}]) [d\mathbf{r}] [d\mathbf{p}], \quad (5.29)$$

où l'action s'écrit comme la somme

$$S[\mathbf{r}, \mathbf{p}] = S_0[\mathbf{r}, \mathbf{p}] + S_{\text{int}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}] \quad (5.30)$$

de l'action du mouvement brownien pur (non couplé au champ)

$$S_0[\mathbf{r}, \mathbf{p}] = -i \int \mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{r}(t) dt + D_r \int \mathbf{p}(t)^2 dt, \quad (5.31)$$

et de l'action d'interaction qui couple la particule et le champ,

$$S_{\text{int}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}] = i \int_{u < t} \mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(u), t - u) dt du + \frac{T}{2} \int \mathbf{p}(t) \mathbf{G}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(u), t - u) \mathbf{p}(u) dt du. \quad (5.32)$$

Par symétrie, la fonction \mathbf{G} vérifie $\mathbf{G}(-\mathbf{r}, -t) = \mathbf{G}(\mathbf{r}, t)$, ce qui permet de ne faire apparaître que des temps ordonnés ($u < t$) dans l'action d'interaction,

$$\begin{aligned} S_{\text{int}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}] &= i \int_{u < t} \mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(u), t - u) dt du \\ &\quad + T \int_{u < t} \mathbf{p}(t) \mathbf{G}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(u), t - u) \mathbf{p}(u) dt du. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Il est temps de réfléchir à notre stratégie de calcul. Nous voulons évaluer

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = \langle \mathbf{r}_0(t)^2 \rangle, \quad (5.34)$$

où nous avons introduit la notation $\mathbf{r}_0(t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$. Comme le calcul de cette moyenne avec l'action (5.30) s'annonce délicat, il semble judicieux de se ramener à des calculs de moyennes avec l'action brownienne (5.31), mieux connue :

$$\langle \mathbf{r}_0(t)^2 \rangle = \frac{\langle \mathbf{r}_0^2(t) \exp(-S_{\text{int}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}]) \rangle_0}{\langle \exp(-S_{\text{int}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}]) \rangle_0}, \quad (5.35)$$

où $\langle \dots \rangle_0$ représente la moyenne calculée avec l'action brownienne $S_0[\mathbf{r}, \mathbf{p}]$. Pour aller plus loin, il faut savoir calculer ces moyennes.

5.3.2 Calcul de moyennes pour le mouvement brownien pur

L'action $S_0[\mathbf{r}, \mathbf{p}]$ (5.31) étant quadratique, d'après le théorème de Wick [Wick, 1950, Dyson, 1949a], il suffit de connaître ses fonctions de corrélation à un et deux points : $\langle \mathbf{r}_0(t) \rangle_0$, $\langle \mathbf{p}(t) \rangle_0$, $\langle \mathbf{p}(t)^t \mathbf{p}(u) \rangle_0$, $\langle \mathbf{p}(t)^t \mathbf{r}_0(u) \rangle_0$, et $\langle \mathbf{r}_0(t)^t \mathbf{r}_0(u) \rangle_0$.

De manière générale, les fonctions de corrélation se calculent en utilisant le fait que l'intégrale (fonctionnelle) d'une dérivée (fonctionnelle) totale est nulle. Pour une fonctionnelle $A[\mathbf{r}, \mathbf{p}]$,

$$\mathbf{0} = \int \frac{\delta}{\delta \mathbf{r}(t)} (A[\mathbf{r}, \mathbf{p}] e^{-S_0[\mathbf{r}, \mathbf{p}]}) [d\mathbf{r}] [d\mathbf{p}]. \quad (5.36)$$

En développant la dérivée et en divisant par la fonction de partition, on obtient

$$\left\langle \frac{\delta A[\mathbf{r}, \mathbf{p}]}{\delta \mathbf{r}(t)} \right\rangle_0 = \left\langle A[\mathbf{r}, \mathbf{p}] \frac{\delta S_0[\mathbf{r}, \mathbf{p}]}{\delta \mathbf{r}(t)} \right\rangle_0. \quad (5.37)$$

Bien sûr, on a la même relation en dérivant par rapport à $\mathbf{p}(t)$ au lieu de $\mathbf{r}(t)$. Ce résultat n'est autre que l'équation de Schwinger–Dyson [Dyson, 1949b, Schwinger, 1951], ramenée au cadre de la physique statistique.

Commençons par les fonctions de corrélation à un point, en prenant $A[\mathbf{r}, \mathbf{p}] = 1$ et en dérivant une fois par rapport à chaque champ. Ceci revient à déterminer les équations du mouvement. On a, d'une part,

$$\mathbf{0} = \left\langle \frac{\delta S_0[\mathbf{r}, \mathbf{p}]}{\delta \mathbf{r}(t)} \right\rangle_0 = i \frac{d}{dt} \langle \mathbf{p}(t) \rangle, \quad (5.38)$$

et d'autre part

$$\mathbf{0} = \left\langle \frac{\delta S_0[\mathbf{r}, \mathbf{p}]}{\delta \mathbf{p}(t)} \right\rangle_0 = -i \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r}(t) \rangle + 2D_r \langle \mathbf{p}(t) \rangle. \quad (5.39)$$

Telles quelles, ces relations ne conduisent qu'à $\langle \mathbf{p}(t) \rangle_0 = \langle \mathbf{p} \rangle_0$ et $\langle \mathbf{r}_0(t) \rangle = -2iD_r \langle \mathbf{p} \rangle_0$. La symétrie de l'action brownienne, $S_0[-\mathbf{r}, -\mathbf{p}] = S_0[\mathbf{r}, \mathbf{p}]$, permet d'affirmer que $\langle \mathbf{p}(t) \rangle_0 = \mathbf{0}$ ¹. Ainsi, les moyennes sont

$$\langle \mathbf{r}_0(t) \rangle_0 = \mathbf{0}, \quad (5.40)$$

$$\langle \mathbf{p}(t) \rangle_0 = \mathbf{0}. \quad (5.41)$$

Venons-en aux fonctions de corrélations à deux points,

$$\mathbf{0} = \int \frac{\delta}{\delta \mathbf{r}(u)} (\mathbf{p}(t) e^{-S_0[\mathbf{r}, \mathbf{p}]}) [\mathbf{d}\mathbf{r}][\mathbf{d}\mathbf{p}] = -i \int \mathbf{p}(t)^t \dot{\mathbf{p}}(u) e^{-S_0[\mathbf{r}, \mathbf{p}]} [\mathbf{d}\mathbf{r}][\mathbf{d}\mathbf{p}]. \quad (5.42)$$

Ainsi, $\frac{d}{du} \langle \mathbf{p}(t)^t \mathbf{p}(u) \rangle_0 = \mathbf{0}$. Comme l'action ne couple pas la réponse à des temps différents, ce corrélateur constant est nul,

$$\langle \mathbf{p}(t)^t \mathbf{p}(u) \rangle_0 = \mathbf{0}. \quad (5.43)$$

Calculons maintenant,

$$\mathbf{0} = \int \frac{\delta}{\delta \mathbf{p}(u)} (\mathbf{p}(t) e^{-S_0[\mathbf{r}, \mathbf{p}]}) [\mathbf{d}\mathbf{r}][\mathbf{d}\mathbf{p}] \quad (5.44)$$

$$= \int [\delta(t-u) + \mathbf{p}(t) (i^t \dot{\mathbf{r}}(u) - 2D_r^t \mathbf{p}(u))] e^{-S_0[\mathbf{r}, \mathbf{p}]} [\mathbf{d}\mathbf{r}][\mathbf{d}\mathbf{p}]. \quad (5.45)$$

En utilisant le corrélateur (5.43), cette équation donne $\langle \mathbf{p}(t)^t \dot{\mathbf{r}}(u) \rangle_0 = i\delta(t-u)$. En intégrant cette équation sur u , il vient

$$\langle \mathbf{r}_0(t)^t \mathbf{p}(u) \rangle_0 = i\chi_{[0,t]}(u), \quad (5.46)$$

où χ_A est la fonction indicatrice de l'ensemble A . Le fait que $\langle \mathbf{r}_0(t)^t \mathbf{p}(t) \rangle_0 = \mathbf{0}$ est dû au choix de la convention d'Itô [Aron *et al.*, 2010]. La dernière relation est obtenue en considérant

$$\mathbf{0} = \int \frac{\delta}{\delta \mathbf{p}(u)} (\mathbf{r}(t) e^{-S_0[\mathbf{r}, \mathbf{p}]}) [\mathbf{d}\mathbf{r}][\mathbf{d}\mathbf{p}] \quad (5.47)$$

$$= \int \mathbf{r}(t) [i^t \dot{\mathbf{r}}(u) - 2D_r^t \mathbf{p}(u)] e^{-S_0[\mathbf{r}, \mathbf{p}]} [\mathbf{d}\mathbf{r}][\mathbf{d}\mathbf{p}]. \quad (5.48)$$

¹Pour que cet argument fonctionne, il faut que le champ \mathbf{p} soit « borné », ce qui est le cas ici car il a un poids quadratique. Au contraire, comme \mathbf{r} n'est pas borné, on ne peut pas déduire de la symétrie de l'action que $\langle \mathbf{r}(t) \rangle = 0$

On en déduit $\langle \mathbf{r}(t)^t \dot{\mathbf{r}}(u) \rangle_0 = -2iD_r \langle \mathbf{r}(t)^t \mathbf{p}(u) \rangle_0 = 2D_r \chi_{[0,t]}(u)$, puis, par intégration,

$$\langle \mathbf{r}_0(t)^t \mathbf{r}_0(u) \rangle_0 = 2D_r L([0, t] \cap [0, u]), \quad (5.49)$$

où $L(A)$ est la longueur de l'ensemble A . Ceci redonne le résultat classique pour le mouvement brownien quand $t, u \geq 0$: $\langle \mathbf{r}_0(t)^t \mathbf{r}_0(u) \rangle_0 = 2D_r \min(t, u)$.

Comme nous l'avons dit plus haut, ces fonctions de corrélation permettent de calculer toutes les moyennes. Cela signifie que nous n'avons plus à utiliser l'action brownienne pour calculer une moyenne, mais pas nécessairement que son calcul est trivial. Anticipons un peu et essayons d'évaluer la moyenne suivante, dont nous aurons besoin par la suite :

$$\left\langle e^{i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}}} \prod_{j=1}^n O_j \right\rangle_0, \quad (5.50)$$

où les opérateurs O_j sont linéaires en \mathbf{r}_0 et \mathbf{p} , $\tilde{\mathbf{r}}$ est la variation de la position entre deux temps et \mathbf{k} est un vecteur quelconque. Tous les opérateurs apparaissant dans cette expression ont une moyenne nulle, il faut donc les coupler entre eux. Un opérateur O_j peut être couplé à un autre opérateur $O_{j'}$, ou à un terme $i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}}$ venant de l'exponentielle ; on introduit une somme sur les sous-ensembles $J \subset N = \{1, \dots, n\}$, où J indique les opérateurs O_j couplés à un terme de l'exponentielle. Pour un sous-ensemble donné, la moyenne des opérateurs qui ne sont pas couplés à l'exponentielle est simplement,

$$\left\langle \prod_{j \notin J} O_j \right\rangle_0. \quad (5.51)$$

Pour déterminer la moyenne des termes couplés à l'exponentielle, il faut développer celle-ci et utiliser le théorème de Wick :

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{i^{|J|+2l}}{(|J|+2l)!} \times \frac{(|J|+2l)!}{2^l l!} \langle (\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}})^2 \rangle_0^l \prod_{j \in J} \langle \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}} O_j \rangle_0. \quad (5.52)$$

$|J|$ désigne le cardinal de l'ensemble J . Cette somme se recombine facilement en une exponentielle,

$$i^{|J|} \prod_{j \in J} \langle \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}} O_j \rangle_0 \exp \left(-\frac{1}{2} \langle (\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}})^2 \rangle_0 \right). \quad (5.53)$$

On obtient finalement la formule recherchée :

$$\left\langle e^{i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}}} \prod_{j=1}^n O_j \right\rangle_0 = \exp \left(-\frac{1}{2} \langle (\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}})^2 \rangle_0 \right) \sum_{J \subset N} \left(i^{|J|} \left\langle \prod_{j \notin J} O_j \right\rangle_0 \prod_{j \in J} \langle \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}} O_j \rangle_0 \right). \quad (5.54)$$

Cette formule, rebutante au premier abord, montre que les opérateurs peuvent se coupler très simplement à l'exponentielle. Ceux qui n'y sont pas couplés se couplent entre eux.

5.3.3 Calcul du coefficient de diffusion

Nous sommes maintenant suffisamment armés pour attaquer le calcul des moyennes dans (5.35). Commençons par étudier la forme des termes présents. L'exponentielle de l'action d'interaction (5.33) y apparaît, et cette action contient l'exponentielle du champ \mathbf{r} , via les fonctions \mathbf{F} et \mathbf{G} (5.14,5.15). Nous avons donc à calculer une moyenne de la forme

$\langle \exp(i \exp[\mathbf{i} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}]) \rangle$, ce que nous ne savons malheureusement pas faire. Nous devons donc nous restreindre à un calcul perturbatif en l'action d'interaction, c'est à dire en h^2 ,

$$\langle \mathbf{r}_0(t)^2 \rangle = \frac{\langle \mathbf{r}_0(t)^2 \exp(-S_{\text{int}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}]) \rangle_0}{\langle \exp(-S_{\text{int}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}]) \rangle_0} = \frac{\langle \mathbf{r}_0(t)^2 (1 - S_{\text{int}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}]) \rangle_0}{\langle 1 - S_{\text{int}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}] \rangle_0} + \mathcal{O}(h^4). \quad (5.55)$$

Les deux termes non triviaux que nous avons à calculer sont $\langle S_{\text{int}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}] \rangle_0$ et $\langle \mathbf{r}_0(t)^2 S_{\text{int}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}] \rangle_0$. Ces termes contiennent les fonctions \mathbf{F} et \mathbf{G} , qui s'écrivent comme une intégrale de modes de Fourier simples. Comme les moyennes que nous devons calculer sont linéaires en ces fonctions, nous pouvons traiter chaque mode indépendamment. Dans ce qui suit, nous ne traitons que le mode \mathbf{k} .

Commençons par le calcul de $\langle S_{\text{int}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}] \rangle_0$ qui contient les termes $\langle \mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{F}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v), u - v) \rangle_0$ et $\langle \mathbf{p}(u) \mathbf{G}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v), u - v) \mathbf{p}(v) \rangle_0$, où $u > v$. Pour le premier, il nous faut

$$\langle \mathbf{p}(u) e^{i \mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v)]} \rangle_0 = i \langle \mathbf{p}(u)^t [\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v)] \rangle_0 \mathbf{k} e^{-k^2 D_r |u-v|} = 0. \quad (5.56)$$

Nous avons utilisé la formule (5.54) puis le corrélateur (5.46). Le deuxième terme fait appel à la moyenne

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}(v)^t \mathbf{p}(u) e^{i \mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v)]} \rangle_0 &= e^{-k^2 D_r |u-v|} [\langle \mathbf{p}(v)^t \mathbf{p}(u) \rangle_0 \\ &\quad - \langle \mathbf{p}(v)^t [\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v)] \rangle_0 \mathbf{k}^t \mathbf{k} \langle [\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v)]^t \mathbf{p}(u) \rangle_0] \\ &= 0. \end{aligned} \quad (5.57)$$

Nous avons donc obtenu pour le premier terme

$$\langle S_{\text{int}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}] \rangle_0 = 0. \quad (5.58)$$

Passons au deuxième terme, $\langle \mathbf{r}_0(t)^2 S_{\text{int}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}] \rangle_0$. Le premier terme à calculer est

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_0(t)^2 \mathbf{p}(u) e^{i \mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v)]} \rangle_0 &= 2i \langle \mathbf{p}(u)^t \mathbf{r}_0(t) \rangle_0 \langle \mathbf{r}_0(t)^t [\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v)] \rangle_0 \mathbf{k} e^{-k^2 D_r |u-v|} \\ &= -4D_r \chi_{[0,t]}(u) L([0, t] \cap [u, v]) \mathbf{k} e^{-k^2 D_r |u-v|}. \end{aligned} \quad (5.59)$$

Les temps vérifient $u > v$, et dès la première ligne nous n'avons retenu que les termes donnant une contribution non nulle dans la somme sur les sous-ensembles de (5.54). Nous avons aussi besoin de

$$\begin{aligned} &\langle \mathbf{r}_0(t)^2 \mathbf{p}(u)^t \mathbf{p}(v) e^{i \mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v)]} \rangle_0 \\ &= e^{-k^2 D_r |u-v|} [2 \langle \mathbf{p}(u)^t \mathbf{r}_0(t) \rangle_0 \langle \mathbf{r}_0(t)^t \mathbf{p}(v) \rangle_0 \\ &\quad - 2 \langle \mathbf{r}_0(t)^t [\mathbf{r}_0(u) - \mathbf{r}_0(v)] \rangle_0 \mathbf{k} \langle \mathbf{p}(u)^t \mathbf{r}_0(t) \rangle_0 \mathbf{k}^t \langle [\mathbf{r}_0(u) - \mathbf{r}_0(v)]^t \mathbf{p}(v) \rangle_0] \\ &= e^{-k^2 D_r |u-v|} \chi_{[0,t]}(u) [-2 \chi_{[0,t]}(v) + 4D_r \mathbf{k}^t \mathbf{k} L([0, t] \cap [u, v])]. \end{aligned} \quad (5.60)$$

Il suffit d'intégrer ces résultats sur u et v pour obtenir la contribution du mode \mathbf{k} à la

correction du déplacement quadratique moyen au temps t :

$$\begin{aligned}
& \langle \mathbf{r}_0(t)^2 \mathcal{S}_{\text{int},\mathbf{k}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}] \rangle_0 \\
&= i \int_{v < u} \langle \mathbf{r}_0(t)^2 \mathbf{p}(u) \cdot \mathbf{F}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v), u - v) \rangle_0 du dv \\
&+ T \int_{v < u} \langle \mathbf{r}_0(t)^2 \mathbf{p}(u) \mathbf{G}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v), u - v) \mathbf{p}(v) \rangle_0 du dv \\
&= -\zeta h^2 \kappa_r \kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{k}) |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2 \int_{v < u} e^{-\kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) |u-v|} \langle \mathbf{r}_0(t)^2 \mathbf{p}(u) e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v)]} \rangle_0 \cdot \mathbf{k} du dv \\
&+ T h^2 \kappa_r^2 \tilde{\Delta}(\mathbf{k})^{-1} |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2 \\
&\quad \times \int_{v < u} e^{-\kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) |u-v|} \mathbf{k} \langle \mathbf{r}_0(t)^2 \mathbf{p}(u)^t \mathbf{p}(v) e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v)]} \rangle_0 \mathbf{k} du dv \\
&= 4\zeta h^2 \kappa_r D_r \kappa_\phi \mathbf{k}^2 \tilde{R}(\mathbf{k}) |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2 \int_0^t \left[\int_0^u e^{-|u-v|/\tau(\mathbf{k})} (u-v) dv \right] du \\
&+ h^2 \kappa_r D_r \mathbf{k}^2 \tilde{\Delta}(\mathbf{k})^{-1} |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2 \int_0^t \left[\int_0^u e^{-|u-v|/\tau(\mathbf{k})} [4D_r \mathbf{k}^2 (u-v) - 2] dv \right] du. \quad (5.61)
\end{aligned}$$

On a introduit le temps caractéristique de relaxation du mode \mathbf{k} , vu par la particule,

$$\tau(\mathbf{k}) = [\kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + \mathbf{k}^2 D_r]^{-1}, \quad (5.62)$$

et on définit les fonctions de réponse

$$\begin{aligned}
f_{\mathbf{k}}(t) &= \int_0^t \left[\int_0^u e^{-|u-v|/\tau(\mathbf{k})} (u-v) dv \right] du \\
&= \tau(\mathbf{k})^2 [t - 2\tau(\mathbf{k}) + e^{-t/\tau(\mathbf{k})} (t + 2\tau(\mathbf{k}))], \quad (5.63)
\end{aligned}$$

$$g_{\mathbf{k}}(t) = \int_0^t \left[\int_0^u e^{-|u-v|/\tau(\mathbf{k})} dv \right] du = \tau(\mathbf{k}) [t - \tau(\mathbf{k}) (1 - e^{-t/\tau(\mathbf{k})})]. \quad (5.64)$$

Avec ces notations, on obtient

$$\begin{aligned}
& \langle \mathbf{r}_0(t)^2 \mathcal{S}_{\text{int},\mathbf{k}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}] \rangle_0 = \\
& 2h^2 \kappa_r D_r \mathbf{k}^2 |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2 \left(2\zeta \kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{k}) f_{\mathbf{k}}(t) + \tilde{\Delta}(\mathbf{k})^{-1} [2D_r \mathbf{k}^2 f_{\mathbf{k}}(t) - g_{\mathbf{k}}(t)] \right). \quad (5.65)
\end{aligned}$$

Le coefficient de diffusion au temps t est donc donné par

$$\frac{D(t)}{D_r} = 1 - \frac{h^2 \kappa_r}{dt} \int \mathbf{k}^2 |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2 \left(2\zeta \kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{k}) f_{\mathbf{k}}(t) + \tilde{\Delta}(\mathbf{k})^{-1} [2D_r \mathbf{k}^2 f_{\mathbf{k}}(t) - g_{\mathbf{k}}(t)] \right) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}. \quad (5.66)$$

Le coefficient de diffusion effectif est obtenu en prenant la limite $t \rightarrow \infty$ et en utilisant les équivalences $f_{\mathbf{k}}(t) \sim \tau(\mathbf{k})^2 t$ et $g_{\mathbf{k}}(t) \sim \tau(\mathbf{k}) t$:

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_r} = 1 - \frac{h^2 \kappa_r}{d} \int \mathbf{k}^2 \tau(\mathbf{k}) |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2 \left(2\zeta \kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{k}) \tau(\mathbf{k}) + \tilde{\Delta}(\mathbf{k})^{-1} [2D_r \mathbf{k}^2 \tau(\mathbf{k}) - 1] \right) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}, \quad (5.67)$$

qui s'écrit explicitement

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_r} = 1 - \frac{h^2 \kappa_r}{d} \int \frac{k^2 |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2 [(2\zeta - 1)\kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + D_r k^2]}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) [\kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + D_r k^2]^2} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}. \quad (5.68)$$

Ceci est le résultat principal de ce chapitre. Le grand nombre de paramètres rend difficile son interprétation directe ; nous allons donc l'appliquer aux cas particuliers des diffusions avec bilan détaillé et passive. Ensuite, après avoir proposé des méthodes de démonstration alternatives, mais moins générales, nous comparerons ce résultat à des simulations numériques

Remarquons simplement ici que ce résultat redonne la limite adiabatique (5.22) quand la particule diffuse très lentement par rapport au champ, i.e. quand $D_r = 0$.

5.3.4 Discussion de cas particuliers

Diffusion avec bilan détaillé

Le bilan détaillé est obtenu pour $\zeta = 1$, alors, (5.68) devient

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_r} = 1 - \frac{h^2 \kappa_r}{d} \int \frac{k^2 |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) [\kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + D_r k^2]} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}. \quad (5.69)$$

Comme dans le cas adiabatique, on observe un ralentissement de la particule. On peut se contenter de la même explication (dont on observera les limites dans le cas passif) : le bruit supplémentaire introduit par le champ est dominé par le frottement déterministe dû à ce même champ.

Diffusion passive

Ici, $\zeta = 0$ et le coefficient de diffusion est

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_r} = 1 - \frac{h^2 \kappa_r}{d} \int \frac{k^2 |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2 [D_r k^2 - \kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k})]}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k}) [\kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) + D_r k^2]^2} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}. \quad (5.70)$$

Il apparaît une différence frappante avec le résultat adiabatique (5.22) : la correction peut devenir négative si le champ évolue trop lentement (si κ_ϕ est trop faible). Quand le champ évolue rapidement, l'analyse adiabatique est valable : les fluctuations du champ créent un bruit supplémentaire pour la particule.

Quand le champ évolue lentement, le ralentissement ne peut pas être expliqué, contrairement à la diffusion active, par le frottement dû au champ, qui est absent ici. L'origine de ce ralentissement est à chercher ailleurs, du côté de la diffusion dans des potentiels gelés [Dean *et al.*, 2007]. En effet, un potentiel gelé ralentit toujours la particule, et il est normal que ce phénomène perdure quand le champ varie très lentement. Notre résultat, et sa dépendance en la vitesse d'évolution du champ, explique bien le passage du régime « gelé », au régime « adiabatique ». Nous reviendrons plus en détail sur ce changement de régime après avoir obtenu les résultats des simulations numériques.

Rétrospectivement, il est clair que le ralentissement observé pour la diffusion active n'est pas uniquement dû au frottement, il a aussi une composante « potentiel gelé ».

5.4 Calcul perturbatif par d'autres méthodes

Nous présentons ici deux méthodes alternatives pour calculer le coefficient de diffusion au second ordre en h . Ces méthodes sont moins générales que la précédente : la première requiert les relations d'Onsager pour un système à l'équilibre, et ne s'applique qu'à la diffusion active vérifiant le bilan détaillé. Pour la seconde, qui est une adaptation d'un calcul largement appliqué aux potentiels gelés [Dean *et al.*, 2007], le champ doit être indépendant de la particule et la diffusion doit être passive.

La première méthode permet cependant de montrer que pour la diffusion avec bilan détaillé, le champ ralentit la particule même en dehors du régime perturbatif.

5.4.1 Formule de Kubo

Partons de l'équation de Langevin amortie pour la particule (5.3), et intégrons-la entre les instants 0 et t ,

$$\mathbf{r}_0(t) + \kappa_r h \int_0^t \nabla K \phi(\mathbf{r}(u), u) du = \sqrt{\kappa_r} \int_0^t \boldsymbol{\eta}(u) du. \quad (5.71)$$

Maintenant, prenons la moyenne du carré de cette expression,

$$\langle \mathbf{r}_0(t)^2 \rangle + 2\kappa_r h \left\langle \mathbf{r}_0(t) \cdot \int_0^t \nabla K \phi(\mathbf{r}(u), u) du \right\rangle + \left\langle \left[\kappa_r h \int_0^t \nabla K \phi(\mathbf{r}(u), u) du \right]^2 \right\rangle = 2T dt. \quad (5.72)$$

Intéressons-nous maintenant au deuxième terme du membre de gauche, qui est de la forme

$$\left\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)] \cdot \int_0^t \mathbf{A}(u) du \right\rangle, \quad (5.73)$$

où nous avons introduit l'opérateur $\mathbf{A}(u) = h\kappa_r \nabla K \phi(\mathbf{r}(u), u)$. Supposons maintenant que le système est à l'équilibre (en prenant par exemple une boîte finie et la distribution d'équilibre comme distribution de probabilité initiale correspondant), nous avons alors l'invariance par translation temporelle, $\langle \mathbf{r}(t) \cdot \mathbf{A}(u) \rangle = \langle \mathbf{r}(t-u) \cdot \mathbf{A}(0) \rangle$, et la réversibilité microcanonique [Onsager, 1931], $\langle \mathbf{r}(t) \cdot \mathbf{A}(u) \rangle = \langle \mathbf{r}(u) \cdot \mathbf{A}(t) \rangle$. En utilisant ces deux relations, on a,

$$\begin{aligned} \left\langle \mathbf{r}(t) \cdot \int_0^t \mathbf{A}(u) du \right\rangle &= \int_0^t \langle \mathbf{r}(u) \cdot \mathbf{A}(t) \rangle du \\ &= \int_0^t \langle \mathbf{r}(0) \cdot \mathbf{A}(t-u) \rangle du \\ &= \left\langle \mathbf{r}(0) \cdot \int_0^t \mathbf{A}(v) dv \right\rangle. \end{aligned} \quad (5.74)$$

On a donc montré que le terme croisé (5.73) était nul, et on obtient ainsi la formule de Kubo [Kubo, 1957]

$$\langle \mathbf{r}_0(t)^2 \rangle + \left\langle \left[\kappa_r h \int_0^t \nabla K \phi(\mathbf{r}(u), u) du \right]^2 \right\rangle = 2D_r dt, \quad (5.75)$$

qui donne pour le coefficient de diffusion au temps t

$$D(t) = D_r - \frac{1}{2dt} \left\langle \left[\kappa_r h \int_0^t \nabla K \phi(\mathbf{r}(u), u) du \right]^2 \right\rangle. \quad (5.76)$$

Cette équation nous donne le premier résultat, qui prouve que la diffusion est toujours ralentie par le champ,

$$D(t) \leq D_r. \quad (5.77)$$

Ce résultat est intéressant car il n'est pas donné aussi simplement par le formalisme de l'intégrale de chemin. Il est aussi très général, il ne dépend notamment pas de la forme de l'interaction entre la particule et le champ, qui pourrait aussi être quadratique.

Pour obtenir quantitativement le ralentissement, il faut estimer la moyenne

$$\left\langle \left[\kappa_r h \int_0^t \nabla K \phi(\mathbf{r}(u), u) du \right]^2 \right\rangle = h^2 \kappa_r^2 \int_0^t \int_0^t \langle \nabla K \phi(\mathbf{r}(u), u) \cdot \nabla K \phi(\mathbf{r}(v), v) \rangle dudv. \quad (5.78)$$

Cette moyenne n'est pas facile à calculer, car la force ressentie par la particule dépend de sa position, qui dépend du champ. En revanche, on sait la calculer si la particule et le champ sont indépendants, ce qui est presque le cas si le couplage est très faible. Alors, ce terme correctif, d'ordre h^2 , peut être calculé en considérant le mouvement de la particule à l'ordre le plus bas, où il est brownien.

La moyenne représente maintenant deux moyennes indépendantes, sur le champ et la position de la particule. Commençons par la moyenne sur le champ, d'après (3.6),

$$\langle \nabla K \phi(\mathbf{r}(u), u) \cdot \nabla K \phi(\mathbf{r}(v), v) \rangle_\phi = T \int \frac{\mathbf{k}^2 |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v)] - \kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(\mathbf{k}) |u-v|} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}. \quad (5.79)$$

La moyenne $\langle \dots \rangle_\phi$ porte seulement sur le champ, la trajectoire de la particule étant fixée. Une moyenne sur la position de la particule donne maintenant

$$\langle \nabla K \phi(\mathbf{r}(u), u) \cdot \nabla K \phi(\mathbf{r}(v), v) \rangle = T \int \frac{\mathbf{k}^2 |\tilde{K}(\mathbf{k})|^2}{\tilde{\Delta}(\mathbf{k})} e^{-\tau(\mathbf{k})|u-v|} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}, \quad (5.80)$$

où $\tau(\mathbf{k})$ est le temps défini par (5.62). L'intégration sur u et v donne, en ne conservant que le terme dominant en t , l'expression (5.69).

5.4.2 Densité de probabilité

L'approche que nous allons développer ici se concentre sur le calcul de la densité de probabilité $P(\mathbf{r}, t)$ de la particule. La densité de probabilité est une variante dépendante du temps de la fonction de Green, qui a été couramment utilisée pour la diffusion dans des potentiels gelés [King, 1987, Deem et Chandler, 1994].

Étudions pour l'instant son comportement pour le mouvement brownien pur. Elle est solution de l'équation de Fokker-Planck [Risken, 1996],

$$\dot{P}_0(\mathbf{r}, t) = \nabla \cdot (D_r \nabla P_0(\mathbf{r}, t)) + \delta(\mathbf{r}) \delta(t). \quad (5.81)$$

Le dernier terme représente « l'apparition » de la particule à l'origine à l'instant $t = 0$, la densité de probabilité est supposée nulle avant. L'indice « 0 » indique qu'il s'agit du mouvement brownien pur. Cette équation peut se réécrire sous la forme générale

$$H_0 P_0(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r}) \delta(t), \quad (5.82)$$

où $H_0 = \partial_t - \nabla \cdot (D_r \nabla)$ est le hamiltonien de Fokker-Planck pour le mouvement brownien. Dans l'espace de Fourier, ce hamiltonien s'écrit $\tilde{H}_0 = i\omega + D_r \mathbf{k}^2$, et la densité de probabilité est simplement

$$\tilde{P}_0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{i\omega + D_r \mathbf{k}^2}. \quad (5.83)$$

Cette expression justifie que, à partir de la densité de probabilité $\tilde{P}(\mathbf{k}, \omega)$ pour la particule en interaction avec le champ, on peut extraire le coefficient de diffusion effectif par [Dean *et al.*, 2007]

$$D_{\text{eff}} = \left[\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \mathbf{k}^2 \tilde{P}(\mathbf{k}, 0) \right]^{-1}. \quad (5.84)$$

Nous allons d'abord donner l'équation de Fokker-Planck et la résoudre (ou presque) pour le mouvement de la particule dans un champ $\phi(\mathbf{r}, t)$ donné, puis nous prendront la moyenne sur le champ. Considérer la densité de probabilité suppose déjà une moyenne sur la position de la particule, les moyennes sur la particule et le champ sont donc prises l'une après l'autre, ce qui requiert que le champ soit indépendant de la position de la particule. Cette technique ne s'applique donc qu'à la diffusion passive.

Le hamiltonien décrivant l'équation d'évolution (5.3) est

$$H = H_0 + H_{\text{int}} = \partial_t - \nabla \cdot (D_r \nabla - h\kappa_r [\nabla K \phi(\mathbf{r}, t)]). \quad (5.85)$$

Dans l'espace de Fourier, la densité de probabilité satisfait donc

$$\widetilde{HP}(\mathbf{k}, \omega) = (i\omega + D_r \mathbf{k}^2) \tilde{P}(\mathbf{k}, \omega) - h\kappa_r \int \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} \tilde{K}(\mathbf{q}) \tilde{\phi}(\mathbf{q}, \nu) \tilde{P}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega - \nu) \frac{d\mathbf{q} d\nu}{(2\pi)^{d+1}} = 1, \quad (5.86)$$

et est donnée par l'équation intégrale

$$\tilde{P}(\mathbf{k}, \omega) = \tilde{P}_0(\mathbf{k}, \omega) \left[1 + h\kappa_r \int \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} \tilde{K}(\mathbf{q}) \tilde{\phi}(\mathbf{q}, \nu) \tilde{P}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega - \nu) \frac{d\mathbf{q} d\nu}{(2\pi)^{d+1}} \right]. \quad (5.87)$$

Cette équation induit immédiatement un développement perturbatif en h : pour avoir un développement à l'ordre h^n , il suffit de l'itérer n fois et de remplacer la dernière densité de probabilité P du membre de droite par celle du mouvement brownien P_0 . Cela peut se représenter graphiquement par les diagrammes de Feynman suivants,

$$\text{---} = \text{---} + \text{---} \cdot \text{---} = \sum_{n=0}^{\infty} \text{---} \cdot \text{---} \cdot \text{---} \cdots \text{---} \quad (5.88)$$

où

- un trait fin représente P_0 ,
- un trait épais représente P ,
- une ligne ondulée représente le champ $\tilde{K}(\mathbf{k}) \tilde{\phi}(\mathbf{k}, \omega)$,
- un vertex représente la multiplication du propagateur arrivant à gauche, de moment (\mathbf{k}, ω) , avec la convolution du champ arrivant en haut, de moment (\mathbf{q}, ν) , et du propagateur arrivant à droite. La convolution se fait avec un poids $h\kappa_r \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}$.

Il faut tronquer ce développement à un ordre donné avant de faire la moyenne sur le champ. Le premier ordre qui donnera une contribution non nulle est l'ordre h^2 (l'ordre h disparaît en prenant la moyenne), nous allons donc calculer

$$\langle P^{(2)} \rangle_{\phi} = \left\langle \text{---}^{(h^2)} \right\rangle_{\phi} = \left\langle \text{---} + \text{---} \cdot \text{---} \right\rangle_{\phi} = \text{---} + \text{---} \cdot \text{---} \quad (5.89)$$

À partir de maintenant, la troncature à l'ordre h^2 sera sous-entendue. Le corrélateur du champ vaut, d'après (3.6) et en prenant la transformée de Fourier par rapport au temps,

$$\langle \tilde{\phi}(\mathbf{q}, \nu) \tilde{\phi}(\mathbf{p}, \mu) \rangle = \frac{(2\pi)^{d+1} 2T \kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{q})}{\nu^2 + [\kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{q}) \tilde{\Delta}(\mathbf{q})]} \delta(\mathbf{p} + \mathbf{q}) \delta(\nu + \mu). \quad (5.90)$$

À cet ordre, la densité de probabilité vaut

$$\begin{aligned} \langle \tilde{P}(\mathbf{k}, \omega) \rangle_\phi &= \tilde{P}_0(\mathbf{k}, \omega) \left[1 + h^2 \kappa_r^2 \tilde{P}_0(\mathbf{k}, \omega) \right. \\ &\quad \left. \times \int \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} (\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot (-\mathbf{q}) \frac{2T \kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{q}) |\tilde{K}(\mathbf{q})|^2}{\nu^2 + [\kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{q}) \tilde{\Delta}(\mathbf{q})]^2} \tilde{P}_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega - \nu) \frac{d\mathbf{q} d\nu}{(2\pi)^{d+1}} \right]. \end{aligned} \quad (5.91)$$

On peut maintenant se retrendre au cas $\omega = 0$ et l'intégrale sur la fréquence ν est de la forme $\int \frac{1}{(i\nu + \alpha)(\nu^2 + \beta^2)} \frac{d\nu}{2\pi} = \frac{1}{2\beta(\alpha + \beta)}$. Inséré dans la relation précédente, cela donne

$$\langle \tilde{P}(\mathbf{k}, 0) \rangle_\phi = \frac{1}{D_r k^2} \left[1 + \frac{h^2 \kappa_r}{k^2} \int \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} (\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot (-\mathbf{q}) |\tilde{K}(\mathbf{q})|^2}{\tilde{\Delta}(\mathbf{q}) [D_r (\mathbf{k} - \mathbf{q})^2 + \kappa_\phi \tilde{R}(\mathbf{q}) \tilde{\Delta}(\mathbf{q})]} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} \right] \quad (5.92)$$

D'après (5.84), il faut maintenant multiplier ce résultat par k^2 et faire méticuleusement tendre k vers zéro. On obtient finalement le résultat (5.70).

5.5 Simulations numériques

Nous allons simuler numériquement le système particule-champ décrit par les équations (5.3) et (5.4). Comme l'espace doit être continu, il est nécessaire de simuler le champ via sa transformée de Fourier. L'espace total doit être de dimension finie, il faut donc considérer un champ défini par un nombre de modes fini. On pourrait penser que, pour s'approcher d'une description « réaliste », le nombre de modes doit être grand. Il n'en est rien, et il est même possible de ne considérer qu'un mode de Fourier ! La comparaison avec notre résultat analytique, qui s'écrit comme une somme sur les modes, n'en sera que plus facile.

5.5.1 Système étudié

Commençons par réécrire les équations de la dynamique dans le cas du champ à un nombre fini de modes que nous allons considérer. Nous nous plaçons à une dimension, sur un cercle de rayon 2π (la position de la particule est toutefois prise dans \mathbf{R}), et prenons pour les opérateurs $\tilde{\Delta}(k) = k^2$, $\tilde{R}(k) = \tilde{K}(k) = 1$. Le champ est décrit par

$$\phi(r, t) = \sum_{k=1}^N a_k(t) \cos(kr) + b_k(t) \sin(kr). \quad (5.93)$$

Les modes évoluent selon

$$\dot{a}_k(t) = -\kappa_\phi \left[k^2 a_k(t) - \frac{h}{\pi} \cos(kr) \right] + \sqrt{\kappa_\phi} \xi_k(t), \quad (5.94)$$

$$\dot{b}_k(t) = -\kappa_\phi \left[k^2 a_k(t) - \frac{h}{\pi} \sin(kr) \right] + \sqrt{\kappa_\phi} \xi'_k(t), \quad (5.95)$$

où les bruits sont corrélés par $\langle \xi_k(t) \xi_l'(s) \rangle = 0$ et

$$\langle \xi_k(t) \xi_l(s) \rangle = \langle \xi_k'(t) \xi_l'(s) \rangle = \frac{2T \delta(t-s) \delta_{k-l}}{\pi}. \quad (5.96)$$

La particule suit

$$\dot{r}(t) = -\kappa_r h \sum_{k=1}^N k [-a_k \sin(kr) + b_k \cos(kr)] + \sqrt{\kappa_r} \eta(t), \quad (5.97)$$

avec $\langle \eta(t) \eta(s) \rangle = 2T \delta(t-s)$.

Dans ce cas, notre résultat (5.68) devient

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_r} = 1 - \frac{h^2 \kappa_r}{\pi} \frac{(2\zeta - 1) \kappa_\phi + D_r}{(\kappa_\phi + D_r)^2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{k^2}. \quad (5.98)$$

Les simulations sont faites de manière naïve et brutale : nous partons d'une configuration initiale et laissons évoluer le système pendant un temps « long », en mesurant son écart quadratique moyen à chaque instant. En répétant cette expérience un grand nombre de fois, on obtient ainsi le coefficient de diffusion effectif en fonction du temps $D(t)$. La « longue » durée des expériences est choisie pour que $D(t)$ semble converger, et nous appelons sa limite D_{eff} . Les barres d'erreur qui apparaissent sur les courbes sont calculées à partir de la variance de l'écart quadratique d'un mouvement brownien.

Résumons les paramètres que nous allons faire varier. Nous commençons par tester le domaine de validité de notre résultat analytique en faisant varier la constante de couplage h , pour une diffusion avec bilan détaillé. Nous nous intéressons ensuite à la dépendance en la vitesse d'évolution du champ κ_ϕ , qui nous permet de faire le lien entre la diffusion dans un potentiel gelé et la diffusion adiabatique, pour les diffusions active et passive.

5.5.2 Résultats

Domaine de validité de l'approximation du couplage faible

Faisons varier la constante de couplage h pour la diffusion active ($\zeta = 1$), pour un seul mode avec $D_r = 1$ et $\kappa_\phi = 1$. Le résultat, donné FIG. 5.1, montre que l'approximation prédit correctement la déviation du coefficient de diffusion jusqu'à environ 20%, ici pour $h \lesssim 1, 2$.

Diffusion active (vérifiant le bilan détaillé)

Dans le cas de la diffusion active, faisons varier la vitesse d'évolution du champ. Les simulations ont été faites pour 1 mode et $h = 1$, ou pour 10 modes et $h = 0.5$. Les résultats présentés FIG. 5.2 montrent un bon accord entre le résultat perturbatif et les simulations.

Diffusion passive

L'accord est tout aussi bon pour la diffusion passive, FIG. 5.3. Notamment, le passage de la diffusion ralentie à une diffusion accélérée est très bien prédit par notre calcul. Comme prévu par le calcul adiabatique, l'effet du champ disparaît quand le champ évolue très vite, et passe donc par un maximum quand la vitesse d'évolution du champ varie. Cette vitesse d'évolution « optimale » ($\kappa_\phi^{\text{opt}} = 3D_r$ dans (5.98)) maximise la diffusion de la particule.

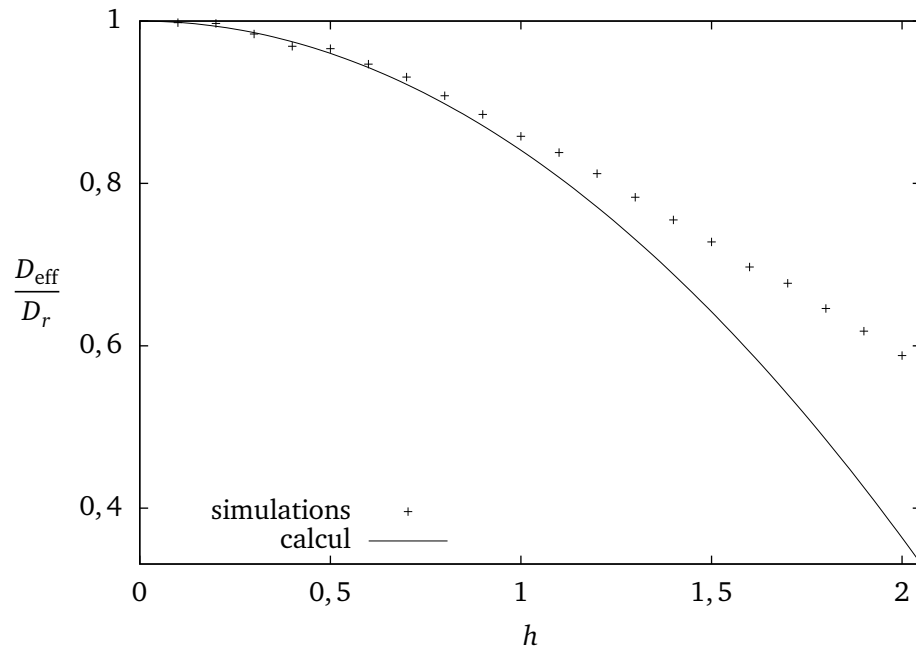


FIGURE 5.1 – Coefficient de diffusion effectif pour une particule active avec un mode de Fourier en fonction de la constante de couplage h , comparaison entre les simulations numériques et le résultat perturbatif (5.68).

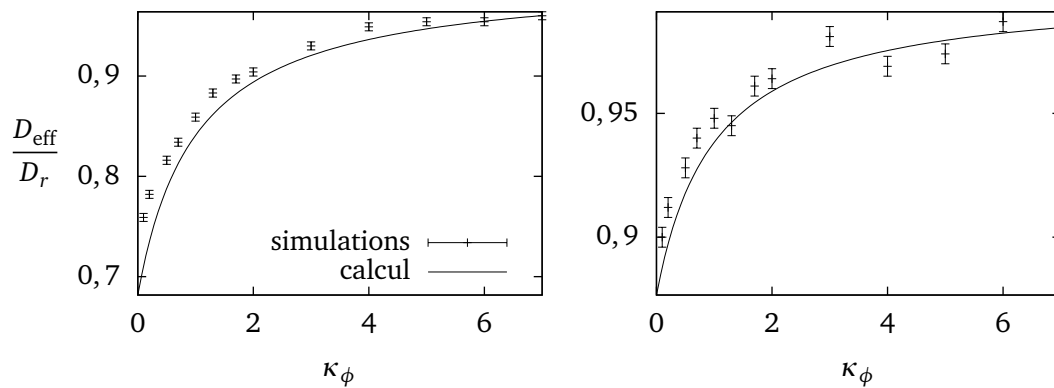


FIGURE 5.2 – Coefficient de diffusion effectif pour une particule active en fonction de la vitesse d'évolution du champ, simulations numériques et calcul perturbatif. *Gauche* : avec un mode de Fourier et $h = 1$. *Droite* : avec 10 modes de Fourier et $h = 0,5$.

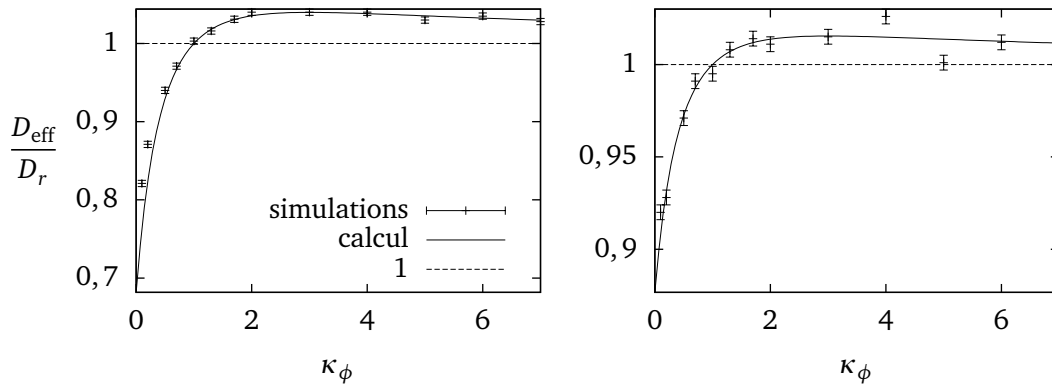


FIGURE 5.3 – Coefficient de diffusion effectif pour une particule passive en fonction de la vitesse d'évolution du champ, simulations numériques et calcul perturbatif. *Gauche* : avec un mode de Fourier et $h = 1$. *Droite* : avec 10 modes de Fourier et $h = 0,5$.

Ce phénomène rappelle celui de résonance stochastique, où un forçage à la bonne fréquence peut accélérer la diffusion d'une particule (ou, de manière équivalente, augmenter sa sensibilité à une force extérieure) [Benzi *et al.*, 1981, Gammaitoni *et al.*, 1989]. Ce mécanisme a des applications à de nombreux domaines, comme les cycles climatiques [Wellens *et al.*, 2004] ou le tri de molécules [Alcor *et al.*, 2004]. Le cadre est légèrement différent dans notre cas car le forçage lui-même est stochastique, mais cela ne fait qu'étendre la notion de résonance stochastique.

5.6 Au-delà du calcul perturbatif : renormalisation en temps

Le résultat de nos calculs analytiques, solidement établi, est une première étape dans la compréhension de la diffusion en milieu fluctuant. Il ne faut cependant pas perdre de vue que notre résultat n'est valable que dans le régime perturbatif (cf. FIG. 5.1), et il serait intéressant d'aller plus loin.

La première idée consiste à pousser plus loin nos développements perturbatifs. Les ordres supérieurs sont très bien définis pour le calcul par l'intégrale de chemin et par la densité de probabilité, mais les calculs deviennent rapidement monstrueux.

On peut aussi trouver un moyen d'« améliorer », à moindre frais, notre résultat perturbatif. Nous ne l'avons pas encore complètement exploité, car il nous donne aussi le coefficient de diffusion à tout temps, $D(t)$, avec la formule (5.66). Cette expression est comparée, avec succès, aux simulations numériques pour une particule passive et deux vitesses d'évolution différentes FIG. 5.4. Le résultat montre, comme on pouvait s'y attendre, un passage continu du coefficient de diffusion « nu » au coefficient de diffusion effectif. À courte distance (ou à temps court), la particule diffuse sans voir le champ, et à longue distance elle ne voit le champ que globalement, par le coefficient de diffusion effectif. Ce comportement a déjà été rencontré pour l'étude du coefficient de diffusion dépendant du temps dans des liquides de Lennard-Jones [Morita et Bagchi, 1999].

La dépendance temporelle du coefficient de diffusion nous amène à revoir notre calcul perturbatif. Dans celui-ci, nous avons utilisé le fait que la particule diffusait avec le coefficient D_r pour calculer la moyenne de l'action d'interaction : nous avons écrit

$$\langle [\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v)]^t [\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v)] \rangle_0 = 2D_r |u - v|. \quad (5.99)$$

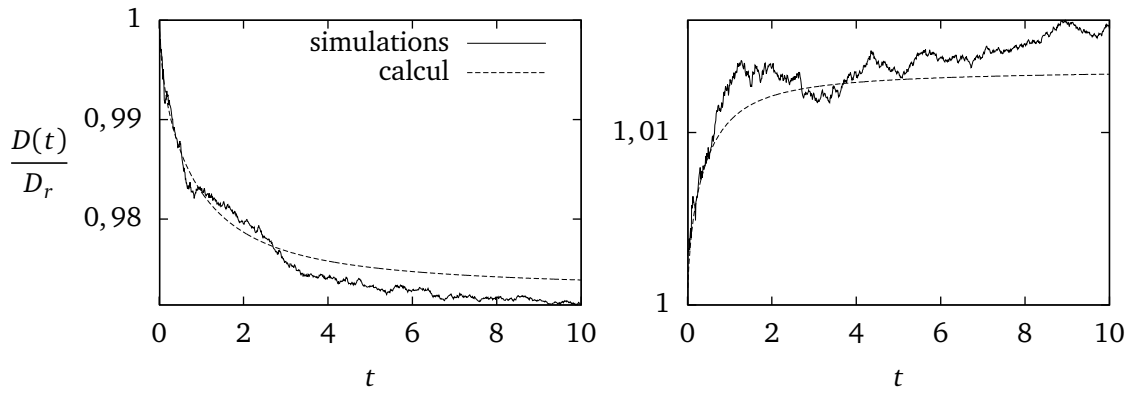


FIGURE 5.4 – Coefficient de diffusion $D(t)$ en fonction du temps, pour une particule passive dans un champ de 10 modes de Fourier avec $h = 0,5$, simulations numériques et résultat perturbatif (5.66). *Gauche* : $\kappa_\phi = 0,5$. *Droite* : $\kappa_\phi = 2$.

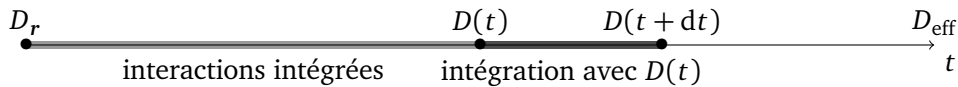
L'idée est d'écrire maintenant

$$\langle [\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v)]^t [\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(v)] \rangle_0 = 2D(|u - v|)|u - v|. \quad (5.100)$$

Mais alors, comment calculer $D(|u - v|)$? Il suffit de prendre en compte l'action d'interaction petit à petit. Elle peut en effet s'écrire comme une intégrale sur la différence de temps $w = u - v$ dans (5.33) :

$$S_{\text{int}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}] = i \int_{w>0} \mathbf{p}(u) \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(u - w), w) du dw + T \int_{w>0} {}^t \mathbf{p}(u) \mathbf{G}(\mathbf{r}(u) - \mathbf{r}(u - w), w) \mathbf{p}(u - w) du dw. \quad (5.101)$$

Ainsi, pour calculer $D(t)$, il faut intégrer l'action d'interaction pour $w \in [0, t]$, les temps w plus long que t ne contribuant pas. On peut ensuite intégrer l'action d'interaction sur $[t, t + dt]$, en supposant que le coefficient de diffusion est $D(t)$ pour déterminer $D(t + dt)$ ². Cette méthode est schématisée ci-dessous :



En faisant cela, on suppose que la distribution de la particule est gaussienne pour tout temps, ce qui est bien sûr faux car l'action n'est pas quadratique. Cette méthode ne permet pas d'obtenir une expression pour le coefficient de diffusion effectif et doit s'utiliser numériquement. Nous l'avons testée, comme le résultat perturbatif, pour la diffusion vérifiant le bilan détaillé en traçant le coefficient de diffusion effectif en fonction de la constante de couplage, FIG. 5.5. Le résultat est très satisfaisant et donne un résultat acceptable pour toutes les valeurs testées de la constante de couplage. Il est notamment intéressant de voir que le coefficient de diffusion effectif ne devient pas négatif. Pour des raisons de temps nous n'avons pas mené les tests plus loin.

²Naturellement, si le coefficient de diffusion dépend du temps, la mobilité en dépend aussi : $\kappa(t) = D(t)/T$ par la relation d'Einstein.

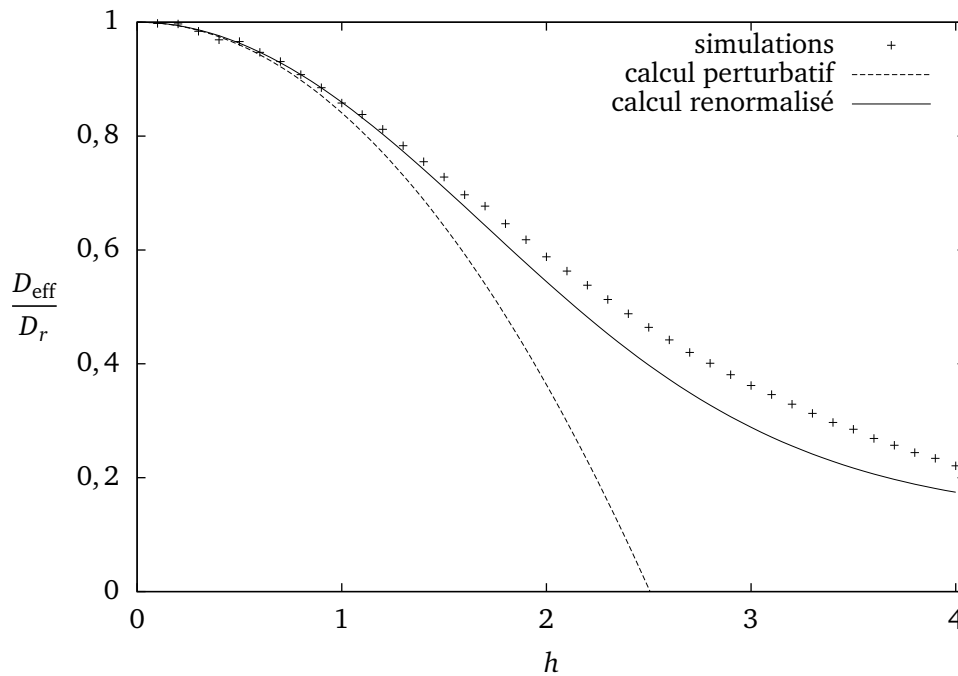


FIGURE 5.5 – Coefficient de diffusion effectif pour une particule active avec un mode de Fourier en fonction de la constante de couplage h , comparaison entre les simulations numériques, le résultat perturbatif, et le résultat de la renormalisation.

5.7 Conclusion

Nous avons dans un premier temps étudié la limite adiabatique de la diffusion dans un champ fluctuant, où le champ évolue beaucoup plus vite que la particule. Dans ce cas, la « relation d'Einstein naïve » est valide et le coefficient de frottement peut être utilisé pour déduire le coefficient de diffusion ; de nombreuses études de la diffusion de protéines membranaires se placent dans ce régime. Le calcul à faible couplage permet de faire le lien avec la diffusion dans des potentiels gelés, et montre un très bon accord avec les simulations : c'est le résultat principal de ce chapitre. Nous avons notamment montré qu'un champ pouvait, suivant sa vitesse d'évolution, accélérer ou ralentir une particule passive. Enfin, nous avons proposé une méthode d'amélioration du résultat perturbatif qui donne des résultats prometteurs.

Pour aller plus loin, il faudrait dépasser le régime perturbatif. Ce dernier est notamment cantonné au calcul de corrections au coefficient de diffusion, et ne permet pas de détecter sans ambiguïté une diffusion anormale. Habituellement, une diffusion anormale est signalée par un coefficient de diffusion qui s'annule (pour la sous-diffusion) ou devient infini (pour la super-diffusion) [Touya et Dean, 2007]. On peut toutefois imaginer que la méthode de « renormalisation » soit capable de prévoir ce type de comportement. Une fois qu'une diffusion anormale est repérée, le travail ne s'arrête pas là et il faut identifier l'exposant de diffusion ν défini par $\langle r(t)^2 \rangle \sim t^\nu$. Cet exposant a été un sujet d'attention très important pour les potentiels gelés [Bouchaud et Georges, 1990]. Ce type de résultat est bien entendu inaccessible pour l'instant à nos calculs et il serait intéressant d'en obtenir des généralisations à des environnements.

La diffusion d'une particule en dimension d dans un champ fluctuant peut se voir comme la position d'une ligne élastique dans un potentiel gelé en $d + 1$ dimensions. Quand $d = 1$, cette ligne devient une interface [Agorisas *et al.*, 2010]. Dans cette étude, une méthode non-

perturbative (l'approximation gaussienne variationnelle) a été utilisée et a permis d'obtenir un exposant de rugosité anormal : il serait intéressant de voir si ces résultats sont transposables au problème de la diffusion.

Enfin, la diffusion d'une particule « marquée » dans un ensemble de particules identique est d'une importance capitale pour l'étude de la transition vitreuse [Berthier et Biroli, 2011]. Celle-ci peut être étudié par le couplage de modes [Kob, 2003] ou par un développement à faible interaction [Dean et Lefèvre, 2004]. Notre calcul pourrait être adaptée à cette situation : le champ représenterait les autres particules et la particule étudiée serait celle qui a été marquée. Il faudrait ensuite utiliser une relation de fermeture liant la dynamique du champ $\tilde{R}(k)\tilde{\Delta}(k)$ au coefficient de diffusion de la particule $D(t)$. La principale différence de cette approche est que l'interaction entre les particules ne serait pas introduite directement dans le modèle mais implicitement contenue dans le facteur de forme $\tilde{K}(k)$.

Deuxième partie

Systemes d'ions aux interfaces

Introduction : premiers modèles d'ions aux interfaces

Dans cette partie, nous étudions le comportement d'ions à l'équilibre entre deux surfaces chargées. Nous commençons par donner le cadre formel de ces études en présentant un premier modèle pour ce système. Dans un deuxième temps, nous donnons les principaux ingrédients de modèles plus sophistiqués, qui tentent de prendre en compte des caractéristiques des ions « oubliées » dans un premier temps.

Le système du champ fluctuant contraint par deux plaques présenté dans l'introduction générale (1.4) est un système « minimal », dans le sens où c'est le système le plus simple pour lequel on observe un effet Casimir. De même, les modèles étudiés dans la première partie sont minimalistes et très généraux. Les solutions contenant des ions sont un exemple de milieu complexe, pour lesquels on peut se poser les mêmes questions : par exemple, comment interagissent deux plaques chargées immergées dans la solution ? Le hamiltonien du système est connu, mais il est difficile d'en déduire l'interaction entre les plaques. Il faut souvent faire des approximations ou considérer des modèles assez simples pour être complètement résolus.

Pour ces systèmes, nous sommes intéressés par deux quantités : la pression ressentie par les plaques, et la concentration en ions en fonction de la distance aux plaques. Si la première est plus importante d'un point de vue « macroscopique » (en se plaçant à l'échelle objets immergés et pas à l'échelle « microscopique » des ions), il est plus facile de tester notre intuition et notre compréhension du milieu sur la seconde.

6.1 Modèle simple

Introduisons un modèle simple d'ions en solution et essayons-nous au calcul des deux grandeurs qui nous intéressent. Nous verrons qu'il n'a de simple que sa formulation.

6.1.1 Dérivation de la fonction de partition

Considérons un système de N charges (q_j) de positions (\mathbf{r}_j), dans un milieu où la permittivité diélectrique $\epsilon_0\epsilon(\mathbf{r})$ dépend de la position. L'énergie de ce système de charges est

$$H((\mathbf{r}_j)) = \sum_{j < k} q_j q_k G(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k), \quad (6.1)$$

où le potentiel d'interaction électrostatique $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est solution de

$$\epsilon_0 \nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{r}) \nabla G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6.2)$$

Dans cette équation, les dérivées ne portent que sur la variable \mathbf{r} . La fonction de partition de ce système s'écrit alors

$$Z_N = \frac{1}{N!} \int \exp \left(-\beta \sum_{j < k} q_j q_k G(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) \right) \prod_j d\mathbf{r}_j, \quad (6.3)$$

où $\beta = 1/k_B T$. L'idée est de procéder à une transformation de Hubbard-Stratonovich [Hubbard, 1959] en reconnaissant dans (6.2) l'équation vérifiée par la fonction de corrélation du champ $\phi(\mathbf{r})$ d'énergie

$$H_{\text{ch}}[\phi] = \frac{\epsilon_0}{2} \int \epsilon(\mathbf{r}) [\nabla \phi(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r}. \quad (6.4)$$

Alors, $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \beta \langle \phi(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}') \rangle$ et on peut écrire

$$Z_N = \frac{1}{N!} \int \exp \left(-\frac{\beta \epsilon_0}{2} \int \epsilon(\mathbf{r}) [\nabla \phi(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} + i\beta \sum_j q_j \phi(\mathbf{r}_j) \right) [d\phi] \prod_j d\mathbf{r}_j, \quad (6.5)$$

où l'on n'a pas fait apparaître le déterminant d'Hubbard-Stratonovich pour conserver l'effet Casimir. En effet, en multipliant la fonction de partition (6.3) par la fonction de partition de Casimir pour le champ électromagnétique, on obtient la fonction de partition (6.5). Notons aussi que cette fonction de partition contient l'énergie d'auto-interaction des charges, qui peut engendrer des divergences ; nous reviendrons sur cette difficulté le moment venu.

Considérons maintenant que tous les ions sont de même charge q , et passons au formalisme grand canonique en donnant une fugacité λ , reliée au potentiel chimique μ par $\lambda = \exp(\mu)$. La fonction de partition grand canonique est

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda^N}{N!} Z_N = \int \exp(-\beta S[\phi]) [d\phi], \quad (6.6)$$

où l'action $S[\phi]$ vaut

$$\beta S[\phi] = \frac{\beta \epsilon_0}{2} \int \epsilon(\mathbf{r}) [\nabla \phi(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} - \lambda \int \exp(i\beta q \phi(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (6.7)$$

Supposons maintenant qu'en plus des charges mobiles, il y ait une densité de charge $\rho_0(\mathbf{r})$ fixe ; celle-ci est facilement ajoutée à l'action précédente par

$$\beta S[\phi] = \frac{\beta \epsilon_0}{2} \int \epsilon(\mathbf{r}) [\nabla \phi(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} - \lambda \int \exp(i\beta q \phi(\mathbf{r})) d\mathbf{r} - i\beta \int \rho_0(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (6.8)$$

Cette action est l'action de base pour ce genre de système. La densité est donnée par l'opérateur

$$n(\mathbf{r}) = \lambda e^{i\beta q \phi(\mathbf{r})}. \quad (6.9)$$

Ceci est facilement généralisable au cas où plusieurs types d'ions sont présents, en notant q_j et λ_j la charge et la fugacité de l'espèce j , sa densité vaut

$$n_j(\mathbf{r}) = \lambda_j e^{i\beta q_j \phi(\mathbf{r})}, \quad (6.10)$$

et l'action (6.8) devient

$$\beta S[\phi] = \frac{\beta \epsilon_0}{2} \int \epsilon(\mathbf{r}) [\nabla \phi(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} - \sum_j \lambda_j \int \exp(i\beta q_j \phi(\mathbf{r})) d\mathbf{r} - i\beta \int \rho_0(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (6.11)$$

Nous étudierons le cas particulier d'ions de charge q confinés entre deux plaques, de charge surfacique $-\sigma$, schématisé FIG. 6.1. Le troisième terme de l'action (6.8) devient une intégrale de surface et le deuxième terme ne doit être intégré qu'entre les plaques. La permittivité vaut $\epsilon_e \epsilon_0$ entre les plaques et $\epsilon_{\text{ext}} \epsilon_0$ à l'extérieur.

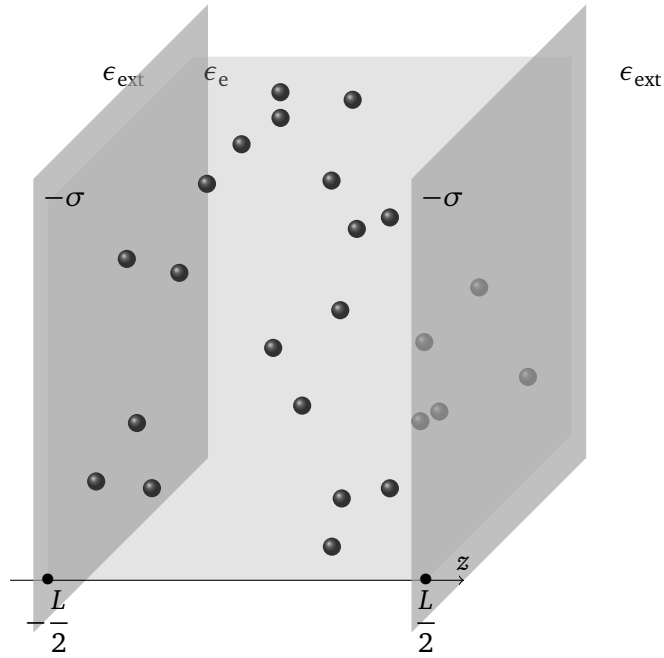


FIGURE 6.1 – Système étudié : des ions de charge q sont confinés entre deux plaques de charge surfacique $-\sigma$. La permittivité diélectrique du solvant vaut $\epsilon_e \epsilon_0$, celle du milieu extérieur vaut $\epsilon_{\text{ext}} \epsilon_0$.

6.1.2 Électroneutralité et énergie libre

Imposons l'électroneutralité en moyenne sur notre système :

$$\int [q \langle n(\mathbf{r}) \rangle + \rho_0(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = 0. \quad (6.12)$$

Il faut savoir quelle grandeur énergétique considérer, notamment pour le calcul de la pression. Partons du grand potentiel

$$\Omega = -k_B T \ln(\mathcal{Z}). \quad (6.13)$$

On remarque une invariance de jauge dans la définition de la densité (6.3) : une variation de la fugacité peut être absorbée dans le champ en laissant la densité inchangée. Le problème, c'est que le grand potentiel est modifié. Pour voir de quelle manière il varie, il suffit de dériver la fonction de partition par rapport à la fugacité, ce qui donne

$$\frac{d\Omega}{d\lambda} = -\frac{k_B T \langle N \rangle}{\lambda}, \quad (6.14)$$

où $N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ est le nombre total d'ions. Ainsi, l'énergie libre

$$F = \Omega + k_B T \langle N \rangle \ln(\lambda) \quad (6.15)$$

est indépendante de la fugacité : c'est la bonne quantité énergétique à utiliser pour le calcul de la pression.

6.1.3 Action adimensionnée

L'action (6.8) contient de nombreuses constantes. Nous allons en extraire les grandeurs caractéristiques et en donner une version adimensionnée. On peut introduire deux longueurs caractéristiques : la longueur de Bjerrum

$$l_B = \frac{\beta q^2}{\epsilon_e \epsilon_0}, \quad (6.16)$$

et la longueur de Gouy-Chapman

$$l_{GC} = \frac{\epsilon_e \epsilon_0}{\beta q \sigma}. \quad (6.17)$$

La longueur de Bjerrum est la longueur pour laquelle l'énergie électrostatique d'interaction entre deux ions est comparable à l'énergie thermique $k_B T$. À la longueur de Gouy-Chapman, c'est l'énergie d'interaction entre un ion et une surface chargée qui est comparable à l'énergie thermique. Ces deux longueurs sont comparées par la *constante de couplage*

$$\Xi = \frac{l_B}{l_{GC}}; \quad (6.18)$$

elle permettra de distinguer deux régimes. Nous introduisons maintenant les grandeurs adimensionnées, en choisissant la longueur de Gouy-Chapman comme unité de longueur : $\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/l_{GC}$, $\tilde{\phi} = \beta q \phi$, $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r})/\epsilon_e$, $\tilde{\lambda} = \Xi l_{GC}^3 \lambda$. La fonction de partition devient

$$\mathcal{Z} = \int \exp\left(-\frac{\tilde{S}[\tilde{\phi}]}{\Xi}\right) [d\tilde{\phi}], \quad (6.19)$$

avec

$$\tilde{S}[\tilde{\phi}] = \frac{1}{2} \int \varepsilon(\tilde{\mathbf{r}}) [\tilde{\nabla} \tilde{\phi}(\tilde{\mathbf{r}})]^2 d\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\lambda} \int \exp(i\tilde{\phi}(\tilde{\mathbf{r}})) d\tilde{\mathbf{r}} + i \int_{\partial V} \tilde{\phi}(\tilde{\mathbf{r}}) d'\tilde{\mathbf{r}}. \quad (6.20)$$

Dans le dernier terme, $d'\tilde{\mathbf{r}}$ indique qu'il s'agit d'une intégrale de surface ; elle porte sur la surface ∂V . Nous omettrons le symbole « $\tilde{\cdot}$ » dans la suite pour garder des notations légères.

Nous écrirons la densité d'ions

$$n(\mathbf{r}) = \lambda e^{i\phi(\mathbf{r})}. \quad (6.21)$$

Il est facile de vérifier que ce n'est pas la vraie densité (il faudrait diviser cette expression par Ξ), mais cette définition est plus simple à interpréter. Il faut simplement voir $n(\mathbf{r})$ comme un opérateur proportionnel à la densité.

6.1.4 Champ moyen : équation de Poisson-Boltzmann

Dérivations de l'équation de Poisson-Boltzmann

Il est impossible de calculer la fonction de partition grand canonique de manière générale, nous devons nous résoudre à faire des approximations. La première à laquelle on pense est le champ moyen, où l'on cherche la configuration qui contribue le plus à la fonction de partition et qui est solution de $\frac{\delta S}{\delta \phi(\mathbf{r})} = 0$. D'après (6.19), cette approximation est bonne quand la constante de couplage Ξ est faible.

Le champ moyen ϕ^* est solution de

$$0 = \frac{\delta S[\phi^*]}{\delta \phi(\mathbf{r})} = -\nabla \cdot [\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \phi^*(\mathbf{r})] - i \lambda e^{i\phi^*(\mathbf{r})} \mathbf{1}_V(\mathbf{r}) + i \mathbf{1}_{\partial V}(\mathbf{r}), \quad (6.22)$$

où $\mathbf{1}_{\partial V}(\mathbf{r})$ est la fonction indicatrice de la surface ∂V , définie par $\int_E f(\mathbf{r})\mathbf{1}_{\partial V}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int_{\partial V} f(\mathbf{r})d'\mathbf{r}$ pour toute fonction $f(\mathbf{r})$. Réécrivons cette équation en introduisant le potentiel électrostatique $\psi = -i\phi^*$:

$$\nabla \cdot [\varepsilon(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r})] = -\lambda e^{-\psi(\mathbf{r})}\mathbf{1}_V(\mathbf{r}) + \mathbf{1}_{\partial V}(\mathbf{r}). \quad (6.23)$$

Cette équation est l'équation de Poisson-Boltzmann [Gouy, 1910, Chapman, 1913].

Nous avons dérivé cette équation à partir de l'action, mais on peut l'obtenir directement : avec une distribution des ions $n(\mathbf{r})$, le champ vérifie l'équation de Poisson

$$\nabla \cdot [\varepsilon(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r})] = -n^*(\mathbf{r}) + \mathbf{1}_{\partial V}. \quad (6.24)$$

La densité d'ions suit la distribution de Boltzmann

$$n^*(\mathbf{r}) = \lambda e^{-\psi(\mathbf{r})}\mathbf{1}_V; \quad (6.25)$$

en combinant ces deux équations, on obtient l'équation de Poisson-Boltzmann (6.23).

Calcul de la densité et de la pression dans un cas simple

Même cette équation de champ moyen doit le plus souvent être résolue numériquement. Pour notre cas simple, une solution analytique existe : le champ entre les plaques, situées en $-L/2$ et $L/2$, vaut

$$\psi(z) = 2 \ln [\cos(\alpha z)], \quad (6.26)$$

où $\lambda = 2\alpha^2$. Il faut ensuite utiliser l'électroneutralité pour déterminer la fugacité λ , et l'on trouve

$$2\alpha \tan\left(\frac{\alpha L}{2}\right) = 1; \quad (6.27)$$

cette équation doit être résolue numériquement.

Une fois qu'on a obtenu α , on peut calculer l'énergie libre avec

$$F = \frac{S[i\psi]}{\Xi} + \frac{2}{\Xi} \ln(2\alpha^2) = \frac{2}{\Xi} \left[\alpha^2 L - 2 \ln \left(\cos \left[\frac{\alpha L}{2} \right] \right) + \ln(2\alpha^2) \right]. \quad (6.28)$$

La pression est tracée FIG. 6.2, ainsi que la densité FIG. 6.3 ; elles sont comparées avec les résultats de l'approximation de couplage fort et discutées à la fin du calcul de couplage fort.

6.1.5 Couplage fort

Formulation

L'approximation de couplage fort est la limite de faible fugacité, $\lambda \ll 1$. Elle correspond aussi à peu près à une grande constante de couplage, $\Xi \gg 1$, mais elle s'écrit comme un développement en puissances de λ , pas de $1/\Xi$. Ce développement en puissances de λ est l'analogue du développement du viriel [Mayer et Mayer, 1977].

Développons un peu cette dichotomie entre les couplages faible et fort. La longueur de Bjerrum représente la distance caractéristique entre deux ions, celle de Gouy-Chapman la distance caractéristique entre les ions et la surface chargée. Quand la première est plus faible, les ions forment un « gaz » qui sera seulement perturbé par l'interface. Quand la seconde est plus faible, les ions sont « collés » à l'interface et c'est l'interaction entre les ions qui peut être considérée comme une perturbation [Boroudjerdi *et al.*, 2005].

Dans cette limite de couplage fort, on peut se restreindre au cas d'un seul ion entre les plaques : on suppose que le couplage aux plaques est plus important que le couplage des ions entre eux. Formellement, cela revient à se limiter aux termes $N = 0$ et $N = 1$ dans la somme (6.6) :

$$\mathcal{Z} \simeq Z_0 + \frac{\lambda}{\Xi} Z_1, \quad (6.29)$$

avec

$$Z_0 = \int \exp \left(-\frac{1}{\Xi} \left[\frac{1}{2} \int \varepsilon(\mathbf{r}) [\nabla \phi(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} + i \int_{\partial V} \phi(\mathbf{r}) d'\mathbf{r} \right] \right) [d\phi] \quad (6.30)$$

et $Z_1 = \int z_1(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0$, où

$$z_1(\mathbf{r}_0) = \int \exp \left(-\frac{1}{\Xi} \left[\frac{1}{2} \int \varepsilon(\mathbf{r}) [\nabla \phi(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} + i \int_{\partial V} \phi(\mathbf{r}) d'\mathbf{r} \right] + i\phi(\mathbf{r}_0) \right) [d\phi]. \quad (6.31)$$

Pour connaître la pression, nous devons calculer \mathcal{Z} , et la densité de charge est proportionnelle à $z_1(\mathbf{r})$ et sera normalisée avec l'électroneutralité.

Pression

Commençons par calculer Z_0 , ce qui est facile car l'intégrale est gaussienne :

$$Z_0 = \det \left(-\frac{\nabla \cdot \varepsilon \nabla}{\Xi} \right)^{-1/2} \exp \left(-\frac{1}{2\Xi^2} \int_{\partial V} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d'\mathbf{r} d'\mathbf{r}' \right), \quad (6.32)$$

où $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \phi(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}') \rangle$, la moyenne étant prise avec seulement la partie quadratique de l'action. Le premier terme est la fonction de partition de Casimir pour cette configuration ; l'énergie libre associée est (en ne retenant que la dépendance en L) [Parsegian, 2006]

$$F_C = -\ln \left[\det \left(-\frac{\nabla \cdot \varepsilon \nabla}{\Xi} \right)^{-1/2} \right] = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \ln(1 - \Delta^2 e^{-2kL}) k dk = \frac{\text{Li}_3(\Delta^2)}{16\pi L^2}, \quad (6.33)$$

avec

$$\Delta = \frac{1 - \varepsilon_{\text{ext}}}{1 + \varepsilon_{\text{ext}}}. \quad (6.34)$$

Nous avons utilisé la fonction polylogarithme $\text{Li}_k(x) = \sum_{n=1}^\infty x^n / n^k$.

Le deuxième terme de (6.32) prend en compte la charge de surface. Comme dans l'introduction générale, 1.4.2, il faut décomposer le champ en modes de Fourier dans les directions \mathbf{x} parallèles aux plaques. On montre alors qu'avec notre configuration, la fonction de Green vaut

$$G(\mathbf{x}, z; \mathbf{x}', z') = \int e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')} G_{\mathbf{k}}(z, z') \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2}, \quad (6.35)$$

avec

$$G_{\mathbf{k}}(z, z') = \Xi \left[\frac{e^{-k|z-z'|}}{2k} + \frac{\text{ch}(k[z+z']) + \Delta e^{-kL} \text{ch}(k[z-z'])}{\Delta^{-1} e^{kL} - \Delta e^{-kL}} \right]. \quad (6.36)$$

Cette expression est « relativement facile » à obtenir avec les outils introduits en 8.A. On a donc

$$\int_{\partial V} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d'\mathbf{r} d'\mathbf{r}' = 2 \left[G_0 \left(\frac{L}{2}, \frac{L}{2} \right) + G_0 \left(-\frac{L}{2}, \frac{L}{2} \right) \right], \quad (6.37)$$

où l'on a utilisé la symétrie du système et pris $\int_{\partial V} d'r = 1$ pour avoir *in fine* la force par énergie de surface. La fonction de Green semble mal définie dans (6.36) pour le mode $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, mais comme nous n'avons besoin que de la dépendance en L , nous pouvons dériver par rapport à L pour un mode $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$ puis prendre la limite $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$. On obtient ainsi

$$\int_{\partial V} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d'r d'r' = -\Xi L. \quad (6.38)$$

On a donc pour le grand potentiel, à l'ordre 0 en λ ,

$$\Omega_0 = -\ln(Z_0) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \ln(1 - \Delta^2 e^{-2kL}) k dk - \frac{L}{2\Xi}. \quad (6.39)$$

On reconnaît la somme de l'attraction de Casimir et de la répulsion entre deux surfaces chargées. La première est négligeable par rapport à la seconde dans ce type de système.

Calculons maintenant $z_1(\mathbf{r}_0)$; l'intégration sur le champ donne

$$\begin{aligned} z_1(\mathbf{r}_0) &= Z_0 \exp\left(-\frac{1}{2}G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0) + \frac{1}{\Xi} \int_{\partial V} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) d'r\right) \\ &= Z_0 \exp\left(-\frac{\Xi}{4\pi} \int_0^\infty \frac{\text{ch}(2kz_0)}{\Delta^{-1}e^{kL} - \Delta e^{-kL}} k dk - \frac{L}{2}\right). \end{aligned} \quad (6.40)$$

Nous avons utilisé les mêmes techniques que précédemment pour passer de la première à la deuxième ligne.

Pour calculer la pression, nous n'avons besoin que de la dépendance en L de l'énergie libre (6.15); celle-ci vaut

$$\begin{aligned} F_{\text{CF}} &= -\ln(Z_0) - \frac{\langle N \rangle}{\Xi} \ln\left(\frac{Z_1}{Z_0}\right) \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \ln(1 - \Delta^2 e^{-2kL}) k dk + \frac{L}{2\Xi} \\ &\quad - \frac{2}{\Xi} \ln\left(\int_{-L/2}^{L/2} \exp\left[-\frac{\Xi}{4\pi} \int_0^\infty \frac{\text{ch}(2kz_0)}{\Delta^{-1}e^{kL} - \Delta e^{-kL}} k dk\right] dz_0\right). \end{aligned} \quad (6.41)$$

On remarque surtout le deuxième terme, qui induit une attraction indépendante de la distance. Il est assez intuitif : la plaque de gauche, chargée par exemple négativement, voit l'ion chargé positivement et la plaque de droite, chargée négativement. Or la somme de ces deux dernières charges est positive, ce qui « tire » la plaque de gauche vers la droite.

On peut ainsi obtenir la pression par intégration numérique; elle est tracée FIG. 6.2 avec le résultat du champ moyen. La principale différence est que la pression de champ moyen reste positive (il peut être démontré que c'est toujours le cas dans cette approximation, [Neu, 1999]), alors que celle du couplage fort peut être négative, ce qui est dû à la force attractive évoquée précédemment.

Comme le champ moyen et le couplage fort sont deux limites « opposées », il est raisonnable de penser que la pression se trouve entre les prédictions du couplage fort et du champ moyen.

Densité

La densité d'ions est proportionnelle à $z_1(\mathbf{r}_0)$ et est normalisée par l'électroneutralité; elle est tracée FIG. 6.3 avec la densité de champ moyen. On observe un effet complètement opposé :

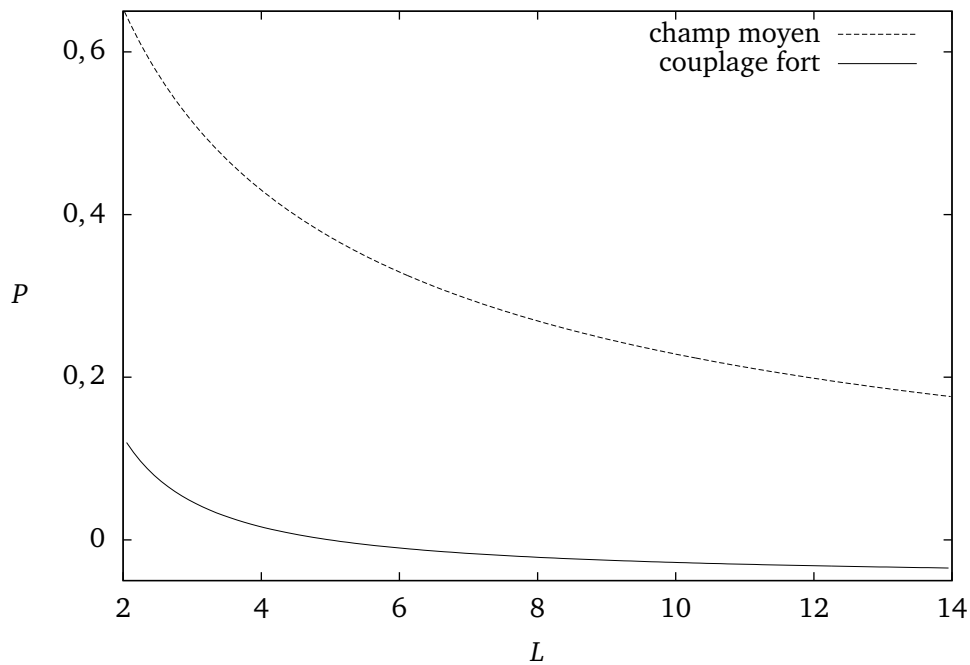


FIGURE 6.2 – Pression en fonction de la séparation des plaques, en champ moyen pour $\Xi = 1$ et en couplage fort pour $\Xi = 10$ et $\varepsilon_{\text{ext}} = 0,05$.

en champ moyen, les ions sont attirés par les plaques et cherchent à les écranter, alors qu'en couplage fort ils sont repoussés par les plaques. L'explication est très simple : en couplage fort, la charge des plaques ne joue pas sur la position de l'ion (ce qui est normal, toutes les deux l'attirent également indépendamment de sa position), et ce sont les charges images qui le repoussent des interfaces. Les charges images sont induites par le saut de permittivité diélectrique (dans la limite $\Delta \rightarrow 0$, la densité devient constante), qui ne joue aucun rôle dans les équations du champ moyen.

6.2 Extensions possibles

Après cette indigeste introduction d'un modèle simple et des premières approximations utilisés pour décrire le comportement des ions proches d'interfaces, voyons quelles sont les voies explorées pour produire des descriptions plus réalistes. Il y a deux façons « d'améliorer » nos résultats. La première consiste à résoudre le modèle de base au delà des approximations que nous avons présentées ici, la deuxième cherche à introduire plus de paramètres dans les modèles, pour décrire plus finement les ions ou les interfaces.

Une façon simple de dépasser l'approximation de champ moyen est de prendre en compte les fluctuations autour de lui [Kanduč et Podgornik, 2007]. Une autre méthode consiste à considérer un modèle plus simple que l'on sait résoudre exactement : c'est le cas du modèle que nous avons ici, mais en dimension 1 et sans saut diélectrique [Dean *et al.*, 2009].

D'un autre côté, les pistes sont nombreuses pour affiner notre modèle : des différences de comportement pour des ions de même charge ont été observées dès 1887 par Franz HOFMEISTER et ses collaborateurs [Hofmeister *et al.*, 1898, Kunz *et al.*, 2004]. Les ions peuvent être considérés non plus comme des charges ponctuelles, mais comme des distributions étendues possédant des moments multipolaires [Kanduč *et al.*, 2009]. Les ions

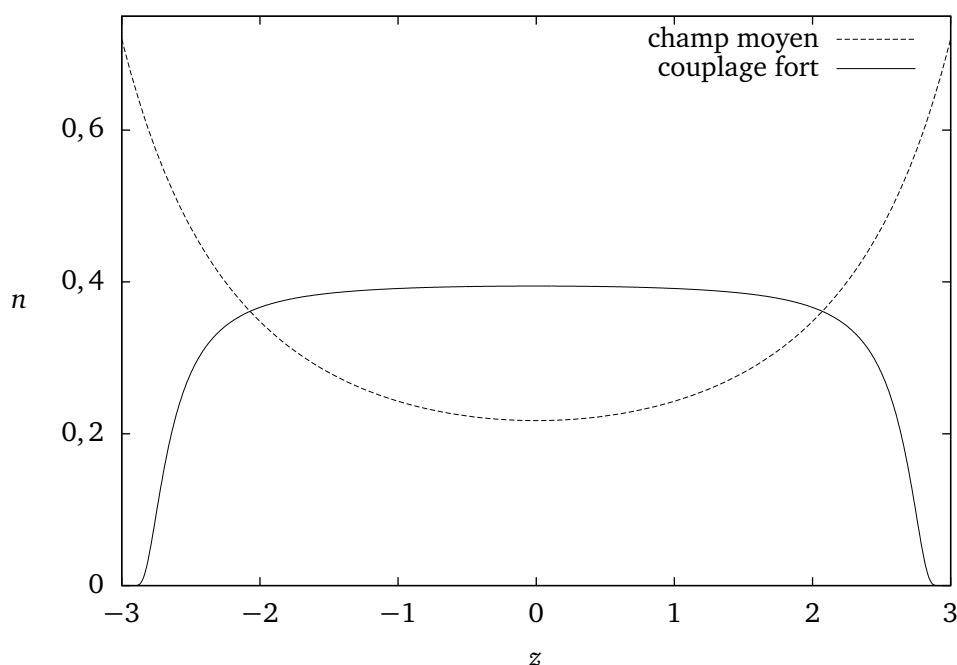


FIGURE 6.3 – Densité d’ions en fonction de la position pour une séparation $L = 6$, en champ moyen pour $\Xi = 1$ et en couplage fort pour $\Xi = 10$ et $\varepsilon_{\text{ext}} = 0,05$.

peuvent aussi polariser les molécules d’eau autour d’eux, ce qui modifie les propriétés diélectriques du milieu ; cet effet peut être pris en compte en considérant des ions polarisables [Levin, 2009, Ben-Yaakov *et al.*, 2011a]. Enfin, il existe une concentration maximale pour les ions, qui dépend simplement de leur taille ; cet effet est notamment très facile à prendre en compte au niveau du champ moyen [Borukhov *et al.*, 2000, Kornyshev, 2007]. Toutes ces extensions concernent les ions, mais on peut aussi considérer des objets de forme différentes, comme des sphères [Bakhshandeh *et al.*, 2011].

Cette partie de la thèse contient en quelque sorte deux exemples d’extension du modèle présenté ici. Nous étudions d’abord un modèle de liquide ionique (chapitre 7), très simple, et qui peut être résolu exactement. Nous obtenons des résultats intéressants qui ne sont pas prédits par les approches de champ moyen. Dans un deuxième temps, nous reprenons le modèle de cette introduction mais en y ajoutant la polarisabilité des ions (chapitre 8). On va aussi plus loin dans le traitement du couplage faible en calculant les fluctuations autour du champ moyen.

Modèle unidimensionnel de liquide ionique

Nous abordons ici le cas très particulier des liquides ioniques. Ceux-ci présentent un phénomène d'oscillation de la densité de charge près d'une surface chargée, qui n'a pas été expliqué par les théories de champ moyen. Nous introduisons un modèle de gaz chargé sur réseau qui peut être résolu exactement et qui présente le même comportement.

Les liquides ioniques, aussi appelés « sels fondus », sont des liquides contenant (presque) uniquement des ions (chargés positivement et négativement). Ils ont bien sûr de nombreuses applications en chimie. La différence par rapport aux ions en solution est qu'ils ne peuvent pas être considérés comme dilués, et donc que leur taille joue un rôle important. De plus, l'eau n'est pas là pour « amortir » les interactions électrostatiques, qui y sont très fortes.

En conséquence, les liquides ioniques présentent un phénomène étonnant au voisinage d'une surface chargée : si la surface est chargée positivement, on observe une couche d'anions, puis une couche de cations... Cette structure a été observée expérimentalement (indirectement) [Mezger *et al.*, 2008] et par des simulations de dynamique moléculaire [Fedorov et Kornyshev, 2008]. Les tentatives pour reproduire ces oscillations en introduisant une concentration maximale dans une théorie de champ moyen ont échoué [Borukhov *et al.*, 2000, Kornyshev, 2007].

7.1 Modèle et méthode de calcul

Une méthode naturelle pour prendre en compte la taille finie des ions consiste à les placer sur un réseau : chaque site peut accueillir au plus un ion et la maille du réseau est donnée par le diamètre des ions. Cette méthode a déjà été utilisée et résolue dans la limite continue et de champ moyen [Borukhov *et al.*, 2000]. Ici, nous voulons dépasser le champ moyen ; pour cela, nous nous limitons à un modèle unidimensionnel, présenté FIG. 7.1. Le réseau est fini et les charges de surface occupent les extrémités.

7.1.1 Dérivation de la fonction de partition

Considérons un réseau unidimensionnel de taille finie, de $N + 2$ sites $j \in \llbracket 0, N + 1 \rrbracket$ séparés d'une distance a (cf. FIG. 7.1). Les sites $j \in \llbracket 1, N \rrbracket$ peuvent porter une charge q , une charge $-q$, ou aucune charge ; on notera $\alpha_j q$ la charge du site j , avec $\alpha_j \in \{-1, 0, 1\}$. L'énergie d'une

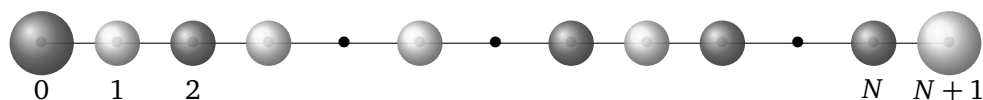


FIGURE 7.1 – Modèle du gaz chargé sur réseau, les boules foncées représentent les cations et les boules claires les anions. Les extrémités sont les charges de surface, elles sont fixées dans notre modèle.

configuration (α_j) de ce système est

$$H[\alpha] = -\frac{\gamma}{4\beta} \sum_{i,j=1}^N |i-j| \alpha_i \alpha_j, \quad (7.1)$$

où

$$\gamma = \frac{\beta q^2 a}{\epsilon \epsilon_0}. \quad (7.2)$$

La fonction de partition grand canonique est obtenue à partir de cette énergie en ajoutant la condition d'électroneutralité $\sum_j \alpha_j = 0$ et en donnant une fugacité λ aux ions :

$$\mathcal{Z} = \sum_{(\alpha_j)} \lambda^{\sum_j |\alpha_j|} \delta \left(\sum_{j=1}^N \alpha_j \right) \exp(-\beta H[\alpha]). \quad (7.3)$$

Dans cette équation δ représente le symbole de Kronecker ; en utilisant sa représentation de Fourier $\delta(n) = \int_0^{2\pi} e^{inx} dx$, on peut réécrire la fonction de partition

$$\mathcal{Z} = \sum_{(\alpha_j)} \lambda^{\sum_j |\alpha_j|} \int_0^{2\pi} \exp \left[\frac{\gamma}{4} \sum_{i,j=1}^N |i-j| \alpha_i \alpha_j + i\theta \sum_{j=1}^N \alpha_j \right] d\theta. \quad (7.4)$$

On utilise maintenant une transformation d'Hubbard-Stratonovich pour un champ discret :

$$\exp \left[\frac{\gamma}{4} \sum_{i,j=1}^N |i-j| \alpha_i \alpha_j \right] = \mathcal{N} \int \exp \left(-\frac{1}{2\gamma} \sum_{j=0}^N [\phi_j - \phi_{j+1}]^2 - i \sum_{j=1}^N \alpha_j \phi_j \right) \prod_{j=1}^{N+1} d\phi_j. \quad (7.5)$$

\mathcal{N} est une constante de normalisation dépendante de la taille du système et qui sera fixée en écrivant que la pression est nulle en l'absence d'ions (c'est à dire quand $\lambda = 0$). Maintenant que les variables α_j sont découplées, nous pouvons faire la somme sur les configurations pour obtenir la fonction de partition

$$\mathcal{Z} = \mathcal{N} \int \exp(-S[\phi]) \prod_{j=0}^{N+1} d\phi_j, \quad (7.6)$$

où l'intégrale sur θ a été remplacée par une intégrale sur ϕ_0 , dont il faut se rappeler qu'elle ne porte que sur l'intervalle $[0, 2\pi]$. L'action est

$$S[\phi] = \frac{1}{2\gamma} \sum_{j=0}^N [\phi_j - \phi_{j+1}]^2 - \sum_{j=1}^N \ln(1 + 2\lambda \cos[\phi_j]). \quad (7.7)$$

En regardant le cas particulier où $\lambda = 0$, il apparaît que la constante de normalisation est $\mathcal{N} = (2\pi\gamma)^{-N/2}$ et la fonction de partition s'écrit

$$\mathcal{Z} = \int \exp(-S[\phi]) \prod_{j=0}^{N+1} \frac{d\phi_j}{\sqrt{2\pi\gamma}}. \quad (7.8)$$

Introduisons maintenant des charges Qq sur le site 0 et $-Qq$ sur le site $N+1$, où Q n'est pas nécessairement entier. Il suffit d'ajouter les termes correspondants à l'action, qui devient

$$S[\phi] = \frac{1}{2\gamma} \sum_{j=0}^N [\phi_j - \phi_{j+1}]^2 - \sum_{j=1}^N \ln(1 + 2\lambda \cos[\phi_j]) + iQ(\phi_0 - \phi_{N+1}). \quad (7.9)$$

7.1.2 Formulation avec une matrice de transfert

Le champ évolue entre deux sites consécutifs avec le « propagateur libre »

$$p(\phi, \phi') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\gamma}} \exp\left(-\frac{[\phi - \phi']^2}{2\gamma}\right). \quad (7.10)$$

Il permet de réécrire la fonction de partition

$$\mathcal{Z} = \int e^{-iQ\phi_0} p(\phi_0, \phi_1) [1 + 2\lambda \cos(\phi_1)] \times \cdots \times p(\phi_N, \phi_{N+1}) e^{iQ\phi_{N+1}} \prod_{j=0}^{N+1} d\phi_j. \quad (7.11)$$

On définit la racine carrée du propagateur libre

$$p^{1/2}(\phi, \phi') = \frac{1}{\sqrt{\pi\gamma}} \exp\left(-\frac{[\phi - \phi']^2}{\gamma}\right) \quad (7.12)$$

qui vérifie $\int p^{1/2}(\phi, \phi'') p^{1/2}(\phi'', \phi') d\phi'' = p(\phi, \phi')$, et enfin le propagateur, ou *matrice de transfert* [Baxter, 2007],

$$K(\phi, \phi') = \int p^{1/2}(\phi, \phi'') [1 + 2\lambda \cos(\phi'')] p^{1/2}(\phi'', \phi') d\phi''. \quad (7.13)$$

Définissons enfin la fonction

$$\psi_Q(\phi_0) = \int p^{1/2}(\phi_0, \phi') e^{iQ\phi'} d\phi'. \quad (7.14)$$

Avec ces notations, on peut réécrire la fonction de partition de manière plus compacte, en notation vectorielle,

$$\mathcal{Z} = \langle \psi_Q | K^N | \psi_Q \rangle. \quad (7.15)$$

Dans ce cadre, le fait que l'intégrale sur ϕ_0 soit limitée à l'intervalle $[0, 2\pi]$ se traduit par la définition

$$\langle f | g \rangle = \int_0^{2\pi} f^*(x) g(x) dx. \quad (7.16)$$

Nous avons ainsi le grand potentiel

$$\Omega = -T \ln \langle \psi_Q | K^N | \psi_Q \rangle, \quad (7.17)$$

qui permet de calculer la pression. Pour obtenir la charge moyenne, il est facile de voir qu'il suffit d'introduire l'opérateur

$$L(\phi, \phi') = \int p^{1/2}(\phi, \phi'') (-2i\lambda) \sin(\phi'') p^{1/2}(\phi'', \phi') d\phi'', \quad (7.18)$$

et la charge moyenne au site j vaut

$$\langle \alpha_j \rangle = \frac{\langle \psi_Q | K^{j-1} L K^{N-j} | \psi_Q \rangle}{\langle \psi_Q | K^N | \psi_Q \rangle}. \quad (7.19)$$

7.1.3 Réduction de la matrice de transfert

Les expressions (7.15) et (7.19) ne manquent peut-être pas d'élégance, mais ne nous apportent rien pour l'instant : il faut diagonaliser la matrice de transfert pour les calculer. Nous allons montrer qu'en écrivant la matrice de transfert dans une base appropriée, on peut avec une très bonne approximation se ramener à une matrice de transfert de dimension finie.

Pour déterminer cette base, commençons par regarder quelles sont les fonctions générées par nos opérateurs appliquées aux fonctions $\psi_Q(\phi) = e^{iQ\phi}$. L'opérateur $p^{1/2}$ est diagonal dans l'espace de Fourier, et la multiplication par $\cos(\phi)$ présente dans la matrice de transfert génère des modes de Fourier de vecteur d'onde $Q + n$, avec $n \in \mathbf{Z}$. Cela nous donne la base à utiliser, qui dépend de la charge de surface Q :

$$(\psi_k : \phi \mapsto e^{ik\phi}, k \in \mathbf{Z} + Q). \quad (7.20)$$

Écrivons maintenant les éléments de matrice des opérateurs dans cette base :

$$\langle \psi_k | p^{1/2} | \psi_l \rangle = e^{-\gamma k^2/4} \delta_{k-l}, \quad (7.21)$$

où δ est le symbole de Kronecker et un facteur 2π sans importance a été oublié. On a aussi

$$\langle \psi_k | K | \psi_l \rangle = e^{-\gamma(k^2+l^2)/4} (\delta_{k-l} + \lambda [\delta_{k-l+1} + \delta_{k-l-1}]), \quad (7.22)$$

et

$$\langle \psi_k | L | \psi_l \rangle = e^{-\gamma(k^2+l^2)/4} \lambda (\delta_{k-l+1} - \delta_{k-l-1}). \quad (7.23)$$

Les modes k tels que $\exp(-\gamma k^2/4) \ll 1$ sont très vite amortis par la matrice de transfert et ne contribuent pas à la fonction de partition. On peut donc restreindre l'espace des fonctions (7.20) aux modes $|k| < k_{\max}$ avec $\exp(-\gamma k_{\max}^2/4) \ll 1$; on prendra ici $k_{\max} = 25$. Il est facile de vérifier que nos résultats ne dépendent pas de cette coupure, ce qui rend notre résolution « exacte ». L'espace sur lequel nous travaillons est maintenant de dimension 50, ce qui rend les opérateurs K et L très faciles à diagonaliser numériquement.

7.2 Résultats

Nous présentons ici les résultats pour la pression puis pour la densité de charge. Ces résultats sont obtenus par calcul numérique de (7.15) et (7.19) avec une coupure sur le module du mode.

7.2.1 Pression

La pression est donnée par la différence de grand potentiel quand le nombre de sites varie :

$$P_{N+\frac{1}{2}} = \Omega_N - \Omega_{N+1}. \quad (7.24)$$

La position $N + 1/2$ est choisie arbitrairement. Quand le nombre de sites devient très grand, la pression tend vers la *pression de cœur* $P_c = \lim_{N \rightarrow \infty} P_{N+\frac{1}{2}}$. Il est plus intéressant de regarder la *pression de disjonction* $P' = P - P_c$, qui dérive de l'enthalpie libre $G = \Omega + P_c N$.

L'enthalpie libre adimensionnée $g = G/T$ est tracée FIG. 7.2 en fonction de la taille du système. Nous y remarquons deux caractéristiques principales :

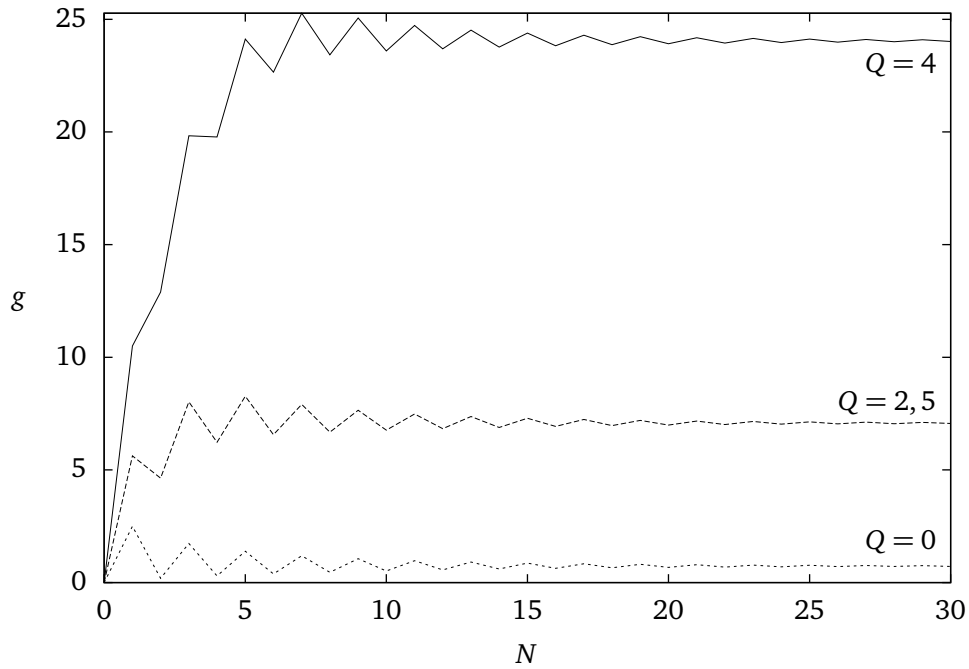


FIGURE 7.2 – Enthalpie libre adimensionnée $g = G/T$ en fonction de la taille du système pour $\gamma = 1$, $\lambda = 10$ et différentes valeurs de la charge de surface Q .

- La pression de disjonction est négative jusqu'à une taille $N \simeq 2Q$, nulle ensuite. Pour un système assez grand, les charges de surface sont écrantées par les ions et n'interagissent pas. Comme il faut Q sites pour écranter une charge de surface Q , l'écrantage est incomplet si la taille du système est inférieure à $2Q$, et on observe alors une attraction entre deux plaques inversement chargées.
- L'enthalpie libre présente des oscillations où les nombres pairs de sites sont plus stables. Comme le potentiel chimique choisi ici est assez important ($\lambda = 10$), laisser un site vide coûte beaucoup d'énergie. Or les systèmes contenant un nombre impair de sites doivent laisser un site vide pour satisfaire l'électroneutralité (il faut un nombre pair d'ions dans le système) ; ils sont ainsi pénalisés. Ces oscillations s'estompent quand la taille augmente, car l'entropie favorise à ce moment là l'apparition de sites vides.

Parlons maintenant de la pression de cœur, qui est donnée par la valeur propre maximale λ_0 de la matrice K :

$$P_c = T \ln \lambda_0. \quad (7.25)$$

Cette valeur propre dépend de l'espace sur lequel l'opérateur K agit, qui est défini par (7.20). Cet espace dépend clairement de Q modulo 1, c'est à dire de $\theta = Q - [Q] \in [0, 1[$. Ainsi, la valeur propre λ_0 dépend de θ , et la pression de cœur aussi, $P_c(\theta) = T \ln \lambda_0(\theta)$. Cette dépendance correspond à ce qui est appelé *vide* θ pour un gaz de Coulomb [Aizenman et Fröhlich, 1981] (« θ -vacuum » en anglais).

La pression de cœur est donnée FIG. 7.3 en fonction de la charge de surface, et on observe :

- La pression de cœur varie très peu en fonction de la charge de surface, la variation relative est $\Delta p_c/p_c \sim 10^{-3}$.

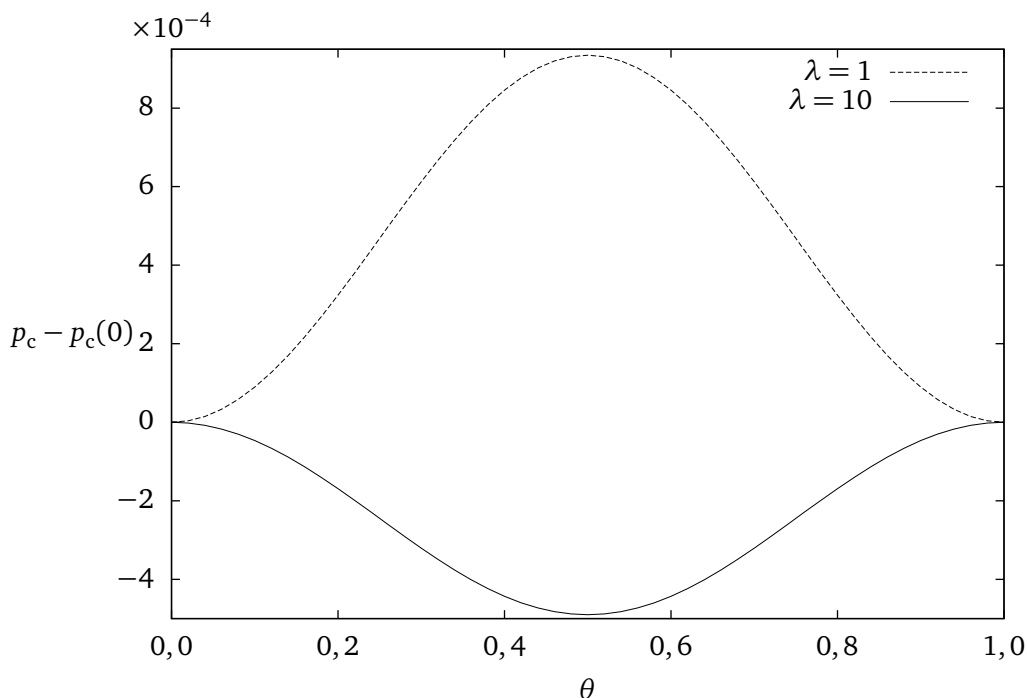


FIGURE 7.3 – Pression de cœur adimensionnée $p_c = P_c/T$ en fonction de la charge de surface modulo 1 θ pour $\gamma = 1$ et différentes valeurs de la fugacité. Sans normalisation, on a $p_c(\theta = 0, \mu = 1) = 0,66$ et $p_c(\theta = 0, \mu = 10) = 2,50$.

- Le sens de variation dépend de la valeur de la fugacité. Quand la pression de cœur augmente, le grand potentiel diminue et les états concernés sont favorisés ; ici les charges demi-entières sont favorisées pour $\lambda = 1$ et les charges entières sont favorisées pour $\lambda = 10$.

Sans rentrer dans les détails techniques, il est possible d'imposer la différence de tension entre les armatures plutôt que leur charge. En faisant varier la tension, la charge moyenne présente des plateaux aux charges qui sont favorisées [Démery *et al.*, 2012].

7.2.2 Densité de charge

La densité de charge moyenne $\langle \alpha_j \rangle$ près d'une des surface est donnée FIG. 7.4. À faible densité, elle présente une variation monotone comme pour le calcul de champ moyen [Borukhov *et al.*, 2000]. Quand la densité augmente, une structure de couches de charges alternées émerge ; l'épaisseur de ces couches est la taille du réseau a , qui correspond à la taille des ions. La longueur sur laquelle ces oscillations se produisent correspond à la longueur de corrélation du système, qui semble ici être de l'ordre de la fugacité, $\xi \simeq \lambda$. Cette observation est cohérente avec le fait qu'à peu près un site vide est observé pour λ sites, et que ce site vide peut être responsable de la décorrélation de la distribution de charge.

Nous observons aussi que ces couches alternées en charge ne sont présentes que pour des charges de surface non entières (leur amplitude est maximale pour des charges demi-entières). Cela vient du fait qu'il n'est pas possible d'écranter une charge qui n'est pas entière : quand un anion est attirée près d'une charge de surface $Q = 0,5$, la charge effective vue par le système devient $-0,5$, et un cation est attiré, et ainsi de suite. Cela ne se produit bien sûr pas avec une charge entière.

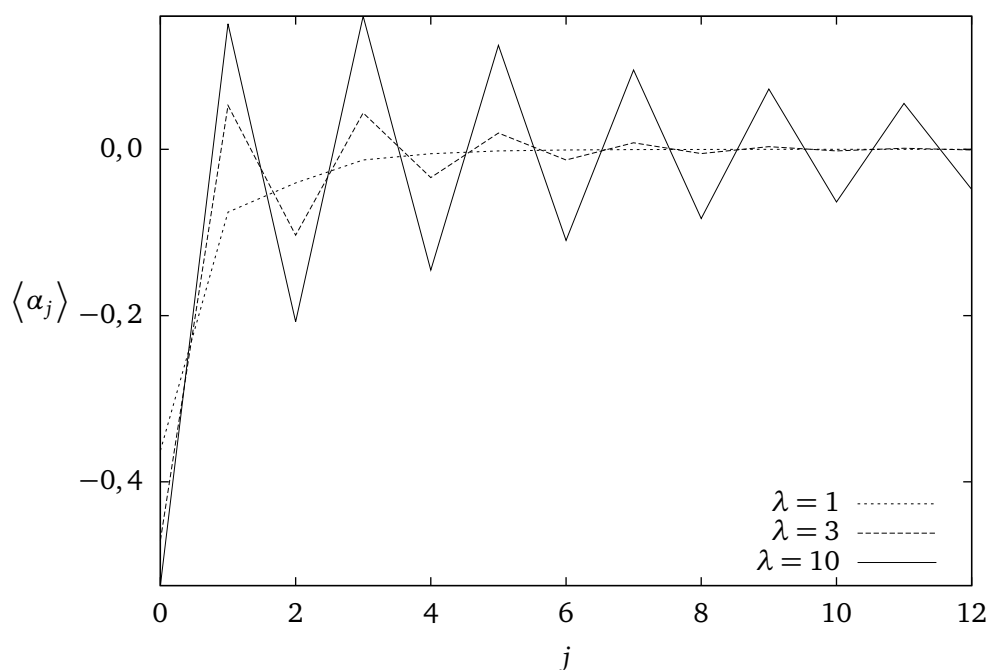


FIGURE 7.4 – Charge moyenne en fonction de la position près de l’armature gauche pour $\gamma = 1$, $Q = 0,5$ et différentes valeurs de λ .

Ce résultat reproduit celui d’expériences [Mezger *et al.*, 2008] et de simulations de dynamique moléculaire [Fedorov et Kornyshev, 2008], et il n’a pas été observé dans une théorie de champ moyen simple : il constitue l’apport principal de cette résolution exacte.

7.3 Conclusion

Notre modèle simple de liquide ionique présente l’avantage de pouvoir être résolu exactement. Sa solution donne notamment la distribution de charge, qui correspond qualitativement aux observations antérieures des expériences et simulations numériques. Il constitue une avancée dans la compréhension théorique de ces oscillations et nous permet d’en dégager les ingrédients essentiels : la taille finie des ions et la prise en compte des corrélations entre eux. Il faut mentionner ici qu’une théorie de champ moyen rendant compte des oscillations de la charge a été proposée [Bazant *et al.*, 2011], mais elle inclut à la main un terme dans l’action, sans aucun fondement physique. Nous avons montré que ce n’est pas le modèle de base qui est en question, mais la précision de sa résolution.

Insistons toutefois sur le fait que cette étude ne met pas un point final à l’explication de l’oscillation de la charge. Premièrement, l’accord que nous avons trouvé est seulement qualitatif. Deuxièmement, il s’agit d’un modèle à une dimension. Bien que le modèle soit facile à généraliser, il en va tout autrement de sa résolution. En attendant des avancées théoriques sur le modèle tridimensionnel, des simulations numériques peuvent éventuellement confirmer sa pertinence pour expliquer les phénomènes observés.

Enfin, évoquons la capacité de ce condensateur ; elle a été étudiée [Démery *et al.*, 2012] mais les résultats ne sont pas présentés ici. Là encore nos résultats correspondent à ceux du champ moyen [Kornyshev, 2007], mais avec des oscillations.

Ions polarisables aux interfaces

Nous reprenons le modèle simple de l'introduction, mais avec des ions polarisables. Nous traitons le couplage faible en calculant la solution de champ moyen mais aussi les fluctuations gaussiennes autour de cette solution. D'un autre côté, nous présentons la solution en couplage fort. Des divergences apparaissent dans les deux limites et doivent être régularisées par une longueur de coupure, qui peut avoir plusieurs interprétations.

Dans l'introduction, nous avons évoqué l'effet Hofmeister : l'ajout de sel dans une solution y modifie la solubilité des protéines, mais cet effet dépend fortement du type de sel, y compris pour des sels de même charge [Kunz *et al.*, 2004]. Ceci pointe clairement une limite de la description d'une solution ionique proposée dans l'introduction : dans ce modèle, les ions sont complètement décrits par leur charge. Pour prendre en compte cette dépendance, il faut introduire un autre paramètre : nous choisissons la polarisabilité.

La polarisabilité des ions modifie la permittivité diélectrique du milieu. Il y a deux origines à ce phénomène : d'une part, l'ion n'a pas les mêmes propriétés qu'une molécule d'eau, or c'est le moment dipolaire de l'eau qui confère au milieu sa grande permittivité (sa permittivité relative est $\epsilon_e \simeq 80$). D'autre part, l'ion modifie l'organisation des molécules d'eau autour de lui, en orientant les moments dipolaires des molécules ; ces molécules d'eau ne s'alignent plus selon le champ électrique, et la permittivité diélectrique décroît. Les molécules d'eau concernées forment la *couche d'hydratation*, schématisée FIG. 8.1. À cause de ce dernier effet, la polarisabilité effective des ions est généralement négative [Ben-Yaakov *et al.*, 2011a], et nous nous restreignons à ce cas.

En dehors de la polarisabilité, le système est celui étudié dans l'introduction. Il a déjà été résolu au niveau du champ moyen dans [Ben-Yaakov *et al.*, 2011a].

8.1 Modèle et fonction de partition

L'« énergie » d'un ion non polarisable de charge q et de position \mathbf{r}_0 dans un champ $\phi(\mathbf{r})$ vaut $e(\mathbf{r}_0) = -iq\phi(\mathbf{r}_0)$ (6.5). Avec une polarisabilité α , elle devient

$$e(\mathbf{r}_0) = -iq\phi(\mathbf{r}_0) + \frac{\alpha}{2} [\nabla\phi(\mathbf{r}_0)]^2. \quad (8.1)$$

Les longueurs caractéristiques sont les mêmes que dans l'introduction, et après avoir défini la polarisabilité adimensionnée

$$\tilde{\alpha} = \frac{\alpha}{\beta (ql_{GC})^2}, \quad (8.2)$$

on peut écrire l'action adimensionnée,

$$S[\phi] = \frac{1}{2} \int \epsilon(\mathbf{r}) [\nabla\phi(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} - \lambda \int \exp\left(i\phi(\mathbf{r}) - \frac{\alpha}{2} [\nabla\phi(\mathbf{r})]^2\right) d\mathbf{r} + i \int_{\partial V} \phi(\mathbf{r}) d'r. \quad (8.3)$$

Rappelons que la fonction de partition vaut

$$\mathcal{Z} = \int \exp\left(-\frac{S[\phi]}{\Xi}\right) [d\phi]. \quad (8.4)$$

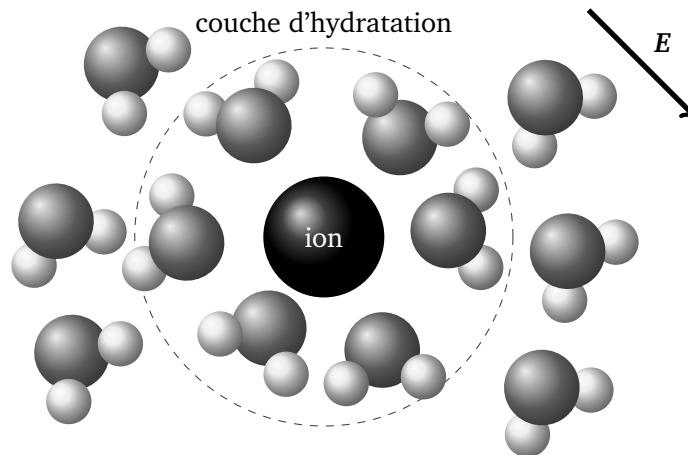


FIGURE 8.1 – Organisation des molécules d'eau au voisinage d'un ion : les molécules de la couche d'hydratation sont orientées par l'ion, alors que les autres s'alignent sur le champ électrique.

La densité vaut maintenant

$$n(\mathbf{r}) = \lambda \exp \left(i\phi(\mathbf{r}) - \frac{\alpha}{2} [\nabla\phi(\mathbf{r})]^2 \right). \quad (8.5)$$

8.2 Couplage faible

8.2.1 Champ moyen

L'équation du champ moyen se dérive comme dans l'introduction, et on obtient ici, après avoir introduit $\psi = -i\phi^*$,

$$\nabla \cdot ([\varepsilon(\mathbf{r}) + \alpha n^*(\mathbf{r})] \nabla\psi(\mathbf{r})) = -n^*(\mathbf{r}) + \mathbf{1}_{\partial V}(\mathbf{r}). \quad (8.6)$$

Le rôle de la polarisabilité apparaît clairement ici : elle modifie la constante diélectrique proportionnellement à la concentration. Contrairement au cas sans polarisabilité, où l'existence d'une solution analytique relevait du miracle, cette équation doit être résolue numériquement.

Comme précédemment, l'énergie libre qui permet de calculer la pression est

$$F_0 = \frac{S[i\psi]}{\Xi} + \frac{2}{\Xi} \ln(\lambda). \quad (8.7)$$

Les résultats seront présentés plus loin.

8.2.2 Fluctuations autour du champ moyen

L'approximation du champ moyen est l'ordre 0 du développement de couplage de couplage faible. À l'ordre suivant, on considère que de petites fluctuations θ sont autorisées autour du champ moyen. La contribution des fluctuations à la pression a déjà été calculée pour des ions non polarisables avec la méthode du déterminant séculaire [Kanduč et Podgornik, 2007]. Nous passons ici par l'action des fluctuations, qui permet d'obtenir en plus l'effet des fluctuations sur la densité.

Nous voulons obtenir l'action de ces fluctuations, qui est gaussienne à cet ordre,

$$S[i\psi + \theta] = S[i\psi] + \int \frac{\delta^2 S[i\psi]}{\delta\phi(\mathbf{r})\delta\phi(\mathbf{r}')} \theta(\mathbf{r})\theta(\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}' = S[i\psi] + S^{(2)}[\theta]. \quad (8.8)$$

Avec cette action, l'énergie libre s'écrit au second ordre

$$F_2 = F_0 - \ln(\mathcal{Z}^{(2)}) = F_0 - \ln \left[\int \exp \left(-\frac{S^{(2)}[\theta]}{\Xi} \right) [d\theta] \right]. \quad (8.9)$$

On obtient assez facilement pour l'action des fluctuations

$$S^{(2)}[\theta] = \frac{1}{2} \int \left[(\varepsilon + \alpha n^*) (\nabla\theta)^2 + n^* \alpha^2 (\nabla\psi \cdot \nabla\theta)^2 + (\mathbf{1}_{\partial V} - \nabla \cdot (\varepsilon \nabla\psi)) \theta^2 \right] \quad (8.10)$$

(l'intégrale porte naturellement sur la position, omise ici par souci de légèreté). Étant donnée la géométrie de notre problème, l'équation du champ moyen est unidimensionnelle ; il est alors judicieux de développer les fluctuations en modes de Fourier selon les directions \mathbf{x} perpendiculaires aux plaques :

$$\theta(\mathbf{x}, z) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \tilde{\theta}(\mathbf{k}, z) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2}. \quad (8.11)$$

Comme l'action est gaussienne, les modes n'interagissent pas entre eux et on peut décomposer l'action

$$S^{(2)}[\theta] = \int S_{\mathbf{k}}^{(2)} [\tilde{\theta}(\mathbf{k}, \cdot)] \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2}, \quad (8.12)$$

avec

$$S_{\mathbf{k}}^{(2)}[\theta] = \frac{1}{2} \int \left([\varepsilon + \alpha n^* + \alpha^2 n^* \psi'^2] \theta'^2 + [(\varepsilon + \alpha n^*) k^2 - (\varepsilon \psi')'] \theta^2 \right) + \frac{1}{2} \left[\theta \left(-\frac{L}{2} \right)^2 + \theta \left(\frac{L}{2} \right)^2 \right] \quad (8.13)$$

$$= S_{\mathbf{k},c}^{(2)}[\theta] + S_{\mathbf{k},s}^{(2)}[\theta]. \quad (8.14)$$

On a écrit l'action comme somme d'un terme de cœur $S_{\mathbf{k},c}^{(2)}[\theta]$ et d'un terme de surface $S_{\mathbf{k},s}^{(2)}[\theta]$. Il faut remarquer que le dernier terme de l'intégrale ci-dessus contient un terme de surface, car $(\varepsilon \psi')'$ n'est pas continu aux interfaces. Nous mettons cette discontinuité dans l'action de surface :

$$S_{\mathbf{k},s}^{(2)}[\theta] = \frac{C}{2} \left[\theta \left(-\frac{L}{2} \right)^2 + \theta \left(\frac{L}{2} \right)^2 \right], \quad (8.15)$$

avec

$$C = 1 - [\varepsilon \psi']_{-L/2^-}^{-L/2^+}, \quad (8.16)$$

où on a noté $[f(z)]_{z_1}^{z_2} = f(z_2) - f(z_1)$.

L'action (8.13) devient pathologique si, par exemple, $\varepsilon + \alpha n^* + \alpha^2 n^* \psi'^2$ devient négatif. Comme le dernier terme de cette somme est négatif, on rencontre un problème dès que $\varepsilon + \alpha n^*$ est négatif. Ce terme représente la permittivité effective de la solution dans l'équation de champ moyen (8.6), et une permittivité locale négative est synonyme de divergence pour les fluctuations du champ. Les fluctuations divergent donc au-delà d'une certaine concentration, ce qui se produit notamment si les plaques sont trop rapprochées.

Pression

Après avoir décomposé les fluctuations en modes de Fourier, l'énergie libre s'écrit

$$F_2 = F_0 - \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \ln \left(\mathcal{Z}_k^{(2)} \right) k dk, \quad (8.17)$$

où la fonction de partition est calculée dans l'appendice 8.A. La pression est donnée par

$$P_2 = - \frac{\partial F_2}{\partial L}. \quad (8.18)$$

Numériquement, il apparaît que l'intégrale sur les modes de Fourier diverge. Ceci vient de notre modèle de dipôles ponctuels. Pour la régulariser, il faut donner une longueur de coupure R en dessous de laquelle les ions ne répondent plus aux fluctuations du champ électrique. Nous discuterons plus loin de ce que cette longueur représente. Les intégrales sur les modes de Fourier sont alors coupées à

$$k_{\max} = \frac{\pi l_{GC}}{R}. \quad (8.19)$$

Les résultats du calcul numérique sont présentés FIG. 8.3, et l'effet des fluctuations est isolé FIG. 8.5. Comme dans l'introduction, la pression est positive¹, et elle décroît avec la polarisabilité (en valeur absolue). Ceci est un effet des fluctuations, car la pression augmente avec la polarisabilité au niveau du champ moyen [Ben-Yaakov *et al.*, 2011a].

Densité

Nous voulons maintenant voir comment les fluctuations affectent la densité,

$$n_2(\mathbf{r}) = \left\langle \exp \left(-\frac{\alpha}{2} [\nabla \phi(\mathbf{r})]^2 + i\phi(\mathbf{r}) \right) \right\rangle_2, \quad (8.20)$$

l'indice « 2 » signifiant que les fluctuations sont prises en compte. Nous n'avons pas fait apparaître la fugacité, car nous n'avons besoin de connaître la densité qu'à une constante près ; la densité sera ensuite normalisée avec l'électroneutralité. Commençons par une transformation d'Hubbard-Stratonovich visant à n'avoir que des termes linéaires en le champ,

$$n_2(\mathbf{r}) = (-2\pi\alpha)^{-3/2} \int \exp \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2\alpha} \right) \langle \exp (\mathbf{p} \cdot \nabla \phi(\mathbf{r}) + i\phi(\mathbf{r})) \rangle_2 d\mathbf{p}, \quad (8.21)$$

où $\alpha < 0$. Pour calculer cette moyenne, écrivons le champ comme somme du champ moyen et des fluctuations, $\phi = i\psi + \theta$, alors

$$n_2(\mathbf{r}) = (-2\pi\alpha)^{-3/2} \int \exp \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2\alpha} \right) \exp (i\mathbf{p} \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r})) \langle \exp (\mathbf{p} \cdot \nabla \theta(\mathbf{r}) + i\theta(\mathbf{r})) \rangle_2 d\mathbf{p}. \quad (8.22)$$

La moyenne est maintenant facile à calculer car les fluctuations sont gaussiennes. Avec le corrélateur des fluctuations $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \theta(\mathbf{r})\theta(\mathbf{r}') \rangle_2$, elle s'écrit

$$\langle \exp (\mathbf{p} \cdot \nabla \theta(\mathbf{r}) + i\theta(\mathbf{r})) \rangle_2 = \exp \left(\frac{1}{2} \mathbf{p} \nabla^t \nabla' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \mathbf{p} + \frac{1}{2} i\mathbf{p} \cdot \bar{\nabla} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}) - \frac{1}{2} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \right). \quad (8.23)$$

¹Le théorème que nous avons mentionné [Neu, 1999] ne concerne que le champ moyen. Avec les fluctuations, la pression pourrait être négative.

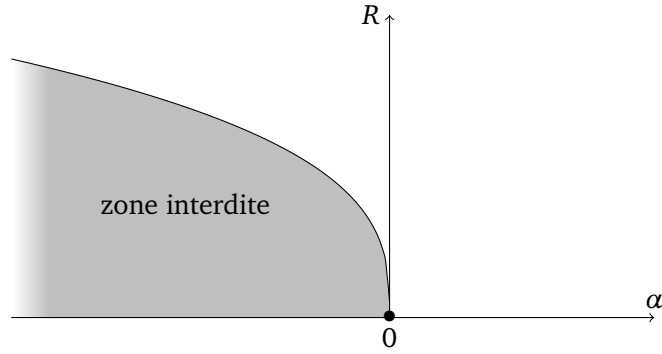


FIGURE 8.2 – Plan des paramètres α et R et zone interdite, qui représente des ions qui induisent une permittivité locale et négative et n'a aucun sens physique.

Nous avons utilisé ∇ pour le gradient par rapport à la première variable de $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, ∇' pour le gradient par rapport à la seconde variable, et $\bar{\nabla} = \nabla + \nabla'$. En insérant cette moyenne dans l'expression de la densité et en calculant l'intégrale gaussienne sur \mathbf{p} , il apparaît qu'on peut introduire un champ renormalisé et une polarisabilité renormalisée (qui devient une matrice dépendante de la position)

$$\psi_2(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}G(\mathbf{r}, \mathbf{r}), \quad (8.24)$$

$$\alpha_2(\mathbf{r}) = \alpha [1 + \alpha \nabla^t \nabla' G(\mathbf{r}, \mathbf{r})]^{-1}. \quad (8.25)$$

Ces quantités permettent d'écrire la densité incluant les fluctuations (presque) comme la densité de champ moyen :

$$n_2(\mathbf{r}) = \det \left(\frac{\alpha_2(\mathbf{r})}{\alpha} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{1}{2} \nabla^t \psi_2(\mathbf{r}) \alpha_2(\mathbf{r}) \nabla \psi_2(\mathbf{r}) - \psi_2(\mathbf{r}) \right]. \quad (8.26)$$

Cette expression n'est plus définie si le déterminant est négatif, ce qui arrive si α est trop négatif. On remarque que la valeur critique de α dépend du corrélateur, et donc de la longueur de coupure. Il s'agit ici encore du signe de la permittivité effective au niveau de l'ion, qui ne doit pas devenir négative. Si l'ion perturbe la permittivité sur un volume V , la permittivité effective dans ce volume est schématiquement $1 + \alpha/V$ (en quantités adimensionnées). Physiquement, cette quantité ne peut pas être négative, ce qui interdit une région du plan (α, R) . La région accessible est définie par une relation de la forme $\alpha/R^3 \geq -\text{constante}$, représentée FIG. 8.2.

Nous avons donc besoin de connaître $G(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ et $\nabla^t \nabla' G(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ en chaque point. Nous utilisons la décomposition de Fourier en modes transverses pour écrire la fonction de Green

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')} G_{\mathbf{k}}(z, z') \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2}, \quad (8.27)$$

où $G_{\mathbf{k}}(z, z')$ est le corrélateur unidimensionnel pour l'action (8.13). On a alors besoin des fonctions $G_{\mathbf{k}}(z, z)$ et $\partial \partial' G_{\mathbf{k}}(z, z)$; elles sont calculées dans l'appendice 8.A. Nous avons finalement

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \int G_{\mathbf{k}}(z, z) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty G_{\mathbf{k}}(z, z) k dk, \quad (8.28)$$

et la matrice

$$\nabla^t \nabla' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int \begin{pmatrix} \partial \partial' & -i^t \mathbf{k} \partial \\ i \mathbf{k} \partial' & \mathbf{k}^t \mathbf{k} \end{pmatrix} G_{\mathbf{k}}(z, z') \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \begin{pmatrix} \partial \partial' & 0 \\ 0 & \frac{k^2}{2} \mathbf{1}_2 \end{pmatrix} G_{\mathbf{k}}(z, z') k dk, \quad (8.29)$$

où $\mathbf{1}_2$ est la matrice identité 2×2 .

Au final, tout ce que nous avons à faire numériquement est d'intégrer les équations de Pauli-van Vleck pour chaque mode. Le calcul de la pression est plus long car il faut les intégrer pour différentes valeurs de la taille du système.

La densité est tracée en fonction de la position FIG. 8.4, et la correction par rapport au champ moyen est donnée FIG. 8.5. L'effet de la polarisabilité très marqué que nous observons est principalement dû au champ moyen : la polarisabilité repousse les ions des interfaces. Les fluctuations apportent une petite correction, visible seulement quand la polarisabilité est grande. Globalement, elles repoussent les ions des interfaces ; ceci peut être interprété comme un effet des images, car les fluctuations dépendent de la permittivité du milieu extérieur, contrairement au champ moyen.

8.3 Couplage fort

L'approximation de couplage fort est très similaire à celle développée dans l'introduction. Le développement reste le même,

$$\mathcal{Z} \simeq Z_0 + \frac{\lambda}{\Xi} Z_1. \quad (8.30)$$

La fonction de partition sans ion est bien sûr inchangée,

$$Z_0 = \int \exp \left(-\frac{1}{\Xi} \left[\frac{1}{2} \int \varepsilon(\mathbf{r}) [\nabla \phi(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} + i \int_{\partial V} \phi(\mathbf{r}) d'\mathbf{r} \right] \right) [d\phi]. \quad (8.31)$$

La fonction de partition à un ion s'écrit toujours $Z_1 = \int z_1(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0$, avec maintenant

$$z_1(\mathbf{r}_0) = \int \exp \left(-\frac{1}{\Xi} \left[\frac{1}{2} \int \varepsilon(\mathbf{r}) [\nabla \phi(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} + i \int_{\partial V} \phi(\mathbf{r}) d'\mathbf{r} \right] + i\phi(\mathbf{r}_0) - \frac{\alpha}{2} [\nabla \phi(\mathbf{r}_0)]^2 \right) [d\phi]. \quad (8.32)$$

8.3.1 Pression

Comme dans l'introduction, l'énergie libre s'écrit de manière générale

$$F_{\text{CF}} = -\ln(Z_0) - \frac{\langle N \rangle}{\Xi} \ln \left(\frac{Z_1}{Z_0} \right). \quad (8.33)$$

Comme Z_0 est inchangé, nous n'avons qu'à calculer Z_1 . Ici, il faut d'abord utiliser une transformation d'Hubbard-Stratonovich pour « linéariser » le terme $[\nabla \phi(\mathbf{r}_0)]^2$; ensuite, on peut intégrer sur le champ comme dans l'introduction,

$$z_1(\mathbf{r}_0) = Z_0 (-2\pi\alpha)^{-3/2} \int \exp \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2\alpha} - \frac{1}{2} [-{}^t \mathbf{p} \mathbf{A}(\mathbf{r}_0) \mathbf{p} + 2i\mathbf{p} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_0) + C(\mathbf{r}_0)] \right) d\mathbf{p}. \quad (8.34)$$

Les fonctions $A(\mathbf{r}_0)$, $B(\mathbf{r}_0)$ et $C(\mathbf{r}_0)$ sont données par

$$A(\mathbf{r}_0) = \nabla^t \nabla' G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0), \quad (8.35)$$

$$B(\mathbf{r}_0) = \nabla G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0) - \frac{1}{\Xi} \nabla \int_{\partial V} G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) d' \mathbf{r}, \quad (8.36)$$

$$C(\mathbf{r}_0) = G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0) - \frac{2}{\Xi} \int_{\partial V} G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) d' \mathbf{r}. \quad (8.37)$$

Il est alors facile de calculer l'intégrale sur \mathbf{p} , ce qui donne

$$z_1(\mathbf{r}_0) = Z_0 \det(1 + \alpha A(\mathbf{r}_0))^{-1/2} \exp\left(\frac{1}{2} {}^t B(\mathbf{r}_0) [\alpha^{-1} + A(\mathbf{r}_0)]^{-1} B(\mathbf{r}_0) - \frac{C(\mathbf{r}_0)}{2}\right). \quad (8.38)$$

On retrouve le problème rencontré dans la limite de couplage faible si le déterminant est négatif. Comme les corrélateurs sont différents, la polarisabilité critique n'est pas exactement la même, mais on a la même forme de zone interdite (FIG. 8.2).

Pour calculer les fonctions $A(\mathbf{r}_0)$, $B(\mathbf{r}_0)$ et $C(\mathbf{r}_0)$, il faut décomposer le champ en modes de Fourier transverses et utiliser le corrélateur unidimensionnel (6.36). En ne retenant que les dépendances qui nous intéressent (en L et z_0), il reste

$$A(\mathbf{r}_0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{k_{\max}} \begin{pmatrix} \partial \partial' & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \frac{k^2}{2} \mathbf{1}_2 \end{pmatrix} G_k(z_0, z_0) k dk, \quad (8.39)$$

$$B(\mathbf{r}_0) = \frac{\Xi}{2\pi} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} \int_0^{k_{\max}} \frac{k^2 \operatorname{sh}(2kz_0)}{\Delta^{-1} e^{kL} - \Delta e^{-kL}} dk, \quad (8.40)$$

$$C(\mathbf{r}_0) = \frac{\Xi}{2\pi} \int_0^{k_{\max}} \frac{\operatorname{ch}(2kz_0)}{\Delta^{-1} e^{kL} - \Delta e^{-kL}} k dk + L. \quad (8.41)$$

Pour calculer le premier élément de la matrice apparaissant dans $A(\mathbf{r}_0)$, il faut encore utiliser la régularisation, mais elle peut se calculer explicitement :

$$\partial \partial' G_k(z_0, z_0) = \frac{\Xi}{\pi} \left[q_{\max}(k) - k \arctan\left(\frac{q_{\max}(k)}{k}\right) \right] + \Xi k^2 \frac{\operatorname{ch}(2kz_0) - \Delta e^{-kL}}{\Delta e^{kL} - \Delta e^{-kL}}, \quad (8.42)$$

où le mode de coupure $q_{\max}(k)$ est défini dans l'appendice, (8.76).

Ensuite, comme dans l'introduction générale, l'énergie libre est donnée par

$$F_{CF} = F_C + \frac{L}{2\Xi} - \frac{2}{\Xi} \ln\left(\frac{Z'_1}{Z_0}\right), \quad (8.43)$$

où on a défini $Z_1 = e^{-L/2} Z'_1$ pour rendre plus explicite la partie extensive de l'énergie libre, qui vient du dernier terme de $C(\mathbf{r}_0)$ (8.41).

La pression est tracée FIG. 8.3 en fonction de la séparation des plaques. Comme dans l'introduction, la pression est négative, et comme en couplage faible, la pression apporte un terme négatif à la pression. Les paramètres explorés ne sont pas les mêmes pour les deux limites étudiées car la polarisabilité critique change, et qu'il faut s'approcher de cette valeur critique pour observer l'effet de la polarisabilité.

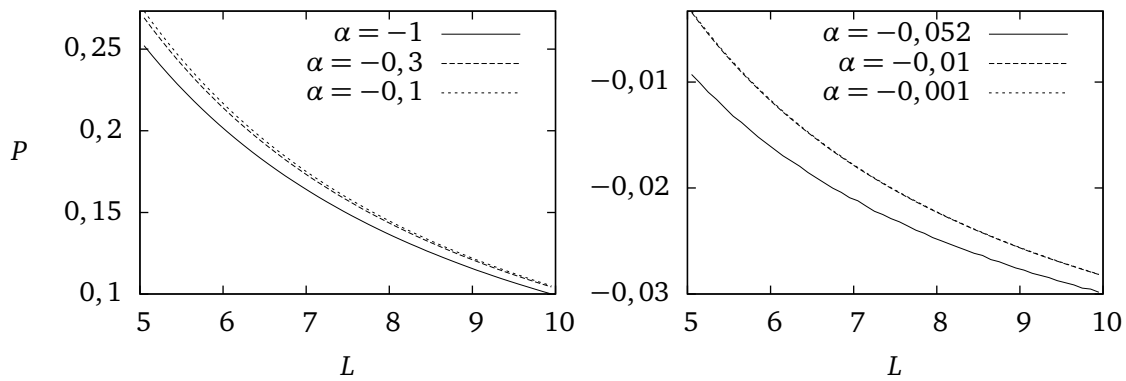


FIGURE 8.3 – Pression en fonction de la séparation des plaques, pour $\varepsilon_{\text{ext}} = 0,05$, $R = 1$, et pour différentes valeurs de α . *Gauche* : en couplage faible, $\Xi = 1$. *Droite* : en couplage fort, $\Xi = 10$.

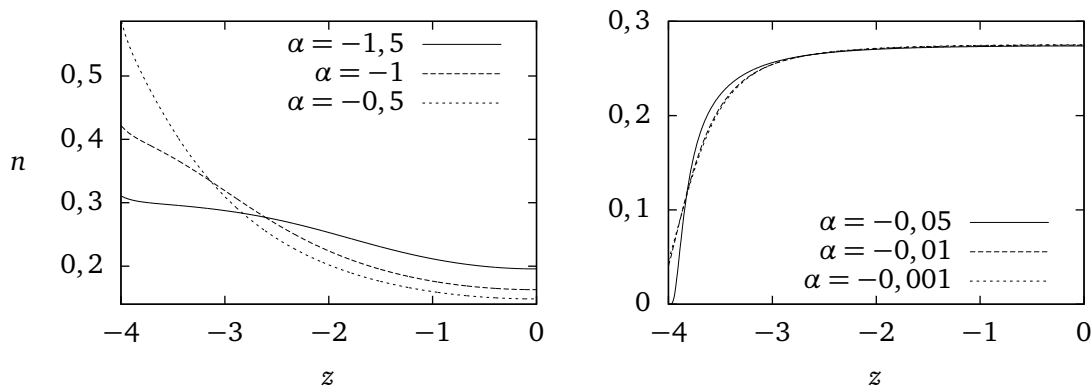


FIGURE 8.4 – Densité en fonction de la position, pour $L = 8$, $\varepsilon_{\text{ext}} = 0,05$, et pour différentes valeurs de α . *Gauche* : en couplage faible, $\Xi = 1$ et $R = 0,3$. *Droite* : en couplage fort, $\Xi = 10$ et $R = 1$.

8.3.2 Densité

Il n'y a aucun calcul supplémentaire à faire pour connaître la densité, elle est proportionnelle à $z_1(r_0)$ et est normalisée par l'électronéutralité.

Le résultat apparaît FIG. 8.4. Comme dans le cas du champ moyen, la polarisabilité tend à repousser les ions des interfaces. On remarque que les ions sont moins repoussés ici que dans l'introduction, quand ils n'étaient pas polarisables (voir FIG. 6.3). Ceci vient de la coupure que nous avons introduit, qui donne une étendue à la distribution de charge et réduit par là l'effet des images.

8.4 Conclusion

La polarisabilité des ions peut être incluse facilement dans l'action du « champ électrostatique ». Le champ moyen donne une équation de Poisson-Boltzmann modifiée, qui doit être résolue exactement. Le calcul des fluctuations autour du champ moyen est plus lourd, et fait apparaître des divergences dues à la présence de dipôles ponctuels : il faut introduire une longueur de coupure en-dessous de laquelle les ions ne modifient plus la permittivité du milieu. La limite de couplage fort se calcule comme sans polarisabilité, à une transformation de Hubbard-

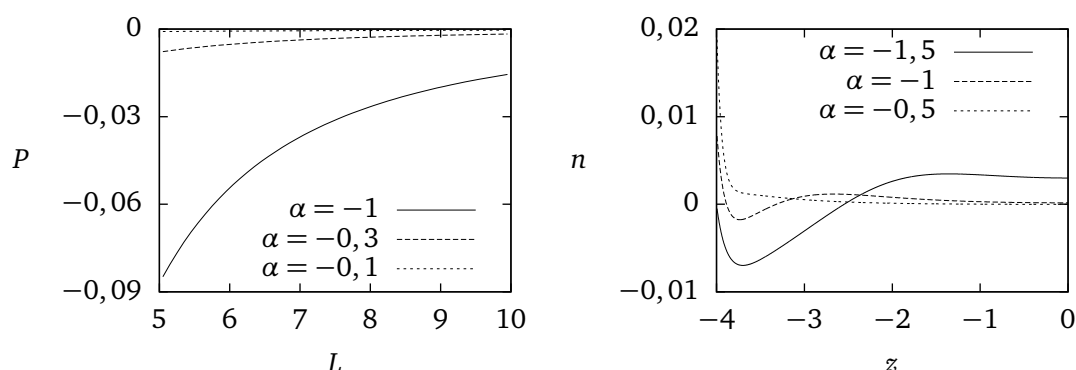


FIGURE 8.5 – Effet des fluctuations pour le couplage faible, avec $\varepsilon_{\text{ext}} = 0,05$, $\Xi = 1$ et pour différentes valeurs de α . *Gauche* : pression en fonction de la séparation des plaques, $R = 1$. *Droite* : densité en fonction de la position pour $L = 8$, $R = 0,3$.

Stratonovich près. Là encore, une divergence apparaît et est régularisée de la même manière. Les effets observés sont plutôt faibles, sauf lorsqu'on s'approche de la zone interdite pour les paramètres α et R .

Du point de vue du formalisme, notre dérivation rigoureuse de la fonction de partition grand canonique montre que la polarisabilité ne peut pas être prise en compte en ajoutant simplement un terme dans l'action, comme des études le supposent [Edwards et Williams, 2004].

Revenons sur les significations possibles de la longueur de coupure R . Elle peut être identifiée à la taille des ions, mais dans ce cas les ions ne pourraient pas s'approcher aussi près des interfaces. Nous avons vu que l'entité qui explique la polarisabilité négative est l'ion entouré de la couche d'hydratation (FIG. 8.1) : dans ce cas, R représenterait la taille de cette cellule. Les ions pourraient s'approcher à une distance nettement inférieure à R des interfaces, en perdant environ la moitié de leur couche d'hydratation. On pourrait considérer en plus le coût énergétique de la perte de la couche d'hydratation, qui dépend du type d'ions [dos Santos et Levin, 2011]. Enfin, il pourrait s'agir de la taille des molécules d'eau, qui ne répondent pas aux trop courtes longueurs d'onde. D'un autre côté, les surfaces sont rugueuses et il est difficile de définir précisément la distance entre un ion et la surface. Tous ces paramètres peuvent intervenir et nous les avons modélisés simplement par une longueur caractéristique.

8.A Étude de l'action des fluctuations

L'action des fluctuations est simple à traiter à l'extérieur des plaques (c'est une action gaussienne invariante par translation), elle contient des termes de surface au niveau des plaques et perd son invariance par translation entre les plaques. Nous montrons dans un premier temps comment calculer le propagateur entre les plaques, puis nous appliquerons ces calculs à l'action des fluctuations sur tout l'espace.

8.A.1 Action gaussienne non invariante par translation

Entre les plaques, nous avons à faire à une action de la forme (nous omettons la constante de couplage et la fonction de partition est $\mathcal{Z} = \int \exp(-S)$),

$$S[\theta] = \frac{1}{2} \int [A(z)\theta'(z)^2 + B(z)\theta(z)^2] dz. \quad (8.44)$$

Les fonctions A et B valent, entre les plaques (nous ne noterons pas la dépendance en k de la fonction dans cette première section de l'annexe),

$$A(z) = \frac{1}{\Xi} \left[1 + \alpha n^*(z) + \alpha^2 n^*(z) \psi'(z)^2 \right], \quad (8.45)$$

$$B(z) = \frac{1}{\Xi} \left[(1 + \alpha n^*(z)) k^2 - \psi''(z) \right]. \quad (8.46)$$

Nous reprenons ici l'analyse de cette fonction de partition faite dans [Dean *et al.*, 2010]. Nous souhaitons calculer le propagateur,

$$K(\theta_0, \theta_1, z, z') = \int_{\theta(z)=\theta_0}^{\theta(z')=\theta_1} \exp(-S[\theta]) [d\theta], \quad (8.47)$$

où l'action est prise implicitement sur l'intervalle $[z, z']$.

Le propagateur doit vérifier la relation de composition

$$K(\theta_0, \theta_1, z, z') = \int K(\theta_0, \theta_2, z, z'') K(\theta_2, \theta_1, z'', z') d\theta_2. \quad (8.48)$$

Cette relation s'écrit matriciellement $K(z, z') = K(z, z'') K(z'', z')$.

Comme l'action est gaussienne, le propagateur doit lui aussi être gaussien, il s'écrit donc sous la forme

$$K(\theta_0, \theta_1, z, z') = \sqrt{\frac{b(z, z')}{2\pi}} \exp\left(-\frac{a_i(z, z')}{2} \theta_0^2 - \frac{a_f(z, z')}{2} \theta_1^2 + b(z, z') \theta_0 \theta_1\right), \quad (8.49)$$

où le facteur multiplicatif est fixé par la relation de composition (8.48). Il ne reste plus qu'à connaître ces trois fonctions pour pouvoir tout calculer. Pour cela, nous allons utiliser deux ingrédients : la relation de composition, et le fait que, sur un petit intervalle, on peut calculer le corrélateur.

La règle de composition donne

$$a_i(z, z' + \zeta) = a_i(z, z') - \frac{b(z, z')^2}{a_f(z, z') + a_i(z', z' + \zeta)}, \quad (8.50)$$

$$a_f(z, z' + \zeta) = a_f(z', z' + \zeta) - \frac{b(z', z' + \zeta)^2}{a_f(z, z') + a_i(z', z' + \zeta)}, \quad (8.51)$$

$$b(z, z' + \zeta) = \frac{b(z, z') b(z', z' + \zeta)}{a_f(z, z') + a_i(z', z' + \zeta)}. \quad (8.52)$$

Et sur un petit intervalle $[z, z + \zeta]$, où A et B sont presque constantes, il est facile de montrer que les fonctions sont données par (voir [Kleinert, 2004], 2.3)

$$a_i(z, z + \zeta) = \frac{\sqrt{A(z)B(z)}}{\text{th}(\omega(z)\zeta)}, \quad (8.53)$$

$$a_f(z, z + \zeta) = \frac{\sqrt{A(z)B(z)}}{\text{th}(\omega(z)\zeta)}, \quad (8.54)$$

$$b(z, z + \zeta) = \frac{\sqrt{A(z)B(z)}}{\text{sh}(\omega(z)\zeta)}, \quad (8.55)$$

où $\omega(z) = \sqrt{B(z)/A(z)}$. Des équations (8.50-8.55), on en déduit que les fonction a_i , a_f et b satisfont les équations différentielles suivantes

$$\frac{\partial b}{\partial z'}(z, z') = -\frac{a_f(z, z')b(z, z')}{A(z')}, \quad (8.56)$$

$$\frac{\partial a_i}{\partial z'}(z, z') = -\frac{b(z, z')^2}{A(z')}, \quad (8.57)$$

$$\frac{\partial a_f}{\partial z'}(z, z') = B(z') - \frac{a_f(z, z')^2}{A(z')}. \quad (8.58)$$

avec les conditions initiales

$$b(z, z') \underset{z' \rightarrow z}{\sim} a_i(z, z') \underset{z' \rightarrow z}{\sim} a_f(z, z') \underset{z' \rightarrow z}{\sim} \frac{A(z)}{z' - z} \quad (8.59)$$

Les équations (8.49) et (8.56-8.59) sont les formules de Pauli-van Vleck.

Voilà tout ce que l'on peut dire pour ce corrélateur. Si l'on est chanceux, une solution analytique existe. Dans notre cas, les fonctions A et B , issues de la solution de l'équation de champ moyen, ne sont pas connues analytiquement ; il faut donc intégrer les formules de Pauli-van Vleck numériquement.

8.A.2 Fonctions de partition et de corrélation des fluctuations

Revenons au cas précis de l'action des fluctuations. À l'extérieur des plaques, les fonctions valent

$$A(z) = \frac{\varepsilon_{\text{ext}}}{\Xi}, \quad (8.60)$$

$$B_k(z) = \frac{\varepsilon_{\text{ext}} k^2}{\Xi}. \quad (8.61)$$

On peut utiliser les relations (8.53-8.55) valables sur un petit intervalle, mais aussi sur un intervalle où les fonctions A et B sont constantes. On trouve donc, sur une longueur l de milieu extérieur,

$$K_{\text{ext}}(\theta_0, \theta_1, l, k) = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{ext}} k}{2\pi\Xi \text{sh}(kl)}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{ext}} k}{2\Xi \text{th}(kl)} (\theta_0^2 + \theta_1^2) + \frac{\varepsilon_{\text{ext}} k}{\Xi \text{sh}(kl)} \theta_0 \theta_1\right). \quad (8.62)$$

Appelant K_{int} le propagateur entre les plaques, la fonction de partition pour l'action (8.13) vaut, en notation matricielle,

$$\mathcal{Z}_k^{(2)} = \lim_{l \rightarrow \infty} \langle 1 | K_{\text{ext}}(l, k) \exp\left(-\frac{C\theta^2}{2\Xi}\right) K_{\text{int}}\left(-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}, k\right) \exp\left(-\frac{C\theta^2}{2\Xi}\right) K_{\text{ext}}(l, k) | 1 \rangle. \quad (8.63)$$

Calculons le vecteur

$$K_{\text{ext}}(l, k) | 1 \rangle = \int K_{\text{ext}}(\theta_0, \theta_1, l, k) = \frac{1}{\sqrt{\text{ch}(kl)}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{ext}} k \text{th}(kl)}{2\Xi} \theta_0^2\right). \quad (8.64)$$

Il est clair que la limite $l \rightarrow \infty$ est problématique : ce vecteur tend vers 0. Comme on cherche au final la dépendance en L de l'énergie libre, on peut retirer le terme $1/\sqrt{\text{ch}(kl)}$. Physiquement, cela revient à retirer l'énergie infinie des fluctuations en dehors des plaques, de façon indépendante de L . On définit ainsi le vecteur des conditions aux limites,

$$|\text{ext}, k\rangle = \exp\left(-\frac{C + \varepsilon_{\text{ext}} k}{2\Xi} \theta^2\right), \quad (8.65)$$

qui permet d'écrire très simplement la fonction de partition

$$\mathcal{Z}_k^{(2)} = \langle \text{ext}, k | K_{\text{int}} \left(-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}, k \right) | \text{ext}, k \rangle. \quad (8.66)$$

Nous allons maintenant utiliser la formule de Pauli-van Vleck pour avoir le propagateur, et nous définissons pour alléger les notations $a_i^k(L) = a_i^k \left(-\frac{L}{2}, \frac{L}{2} \right)$, de même pour a_f et b ; l'exposant « k » indique que ces fonctions dépendent du mode k . La fonction de partition est ainsi

$$\mathcal{Z}_k^{(2)} = \sqrt{\frac{2\pi b^k(L)}{\left[a_i^k(L) + \frac{C + \varepsilon_{\text{ext}} k}{\Xi} \right]^2 - b^k(L)^2}}. \quad (8.67)$$

Nous avons tiré parti de la symétrie $z \rightarrow -z$ du système, qui implique $a_i^k(z, z') = a_f^k(-z', -z)$ et $b^k(z, z') = b^k(-z', -z)$. Cette expression conduit à une pression contenant un terme indépendant de L , venant du fait que le volume total de l'espace dépend de L , dans notre formulation. Concrètement, on remarque qu'il vient de la décroissance exponentielle de la fonction b^k , $b^k(L) \sim \exp(-kL)$. En enlevant cette pression « artificielle », l'expression que nous retenons pour la fonction de partition est

$$\mathcal{Z}_k^{(2)} = e^{kL/2} \sqrt{\frac{2\pi b^k(L)}{\left[a_i^k(L) + \frac{C + \varepsilon_{\text{ext}} k}{\Xi} \right]^2 - b^k(L)^2}}. \quad (8.68)$$

Nous avons aussi besoin de la fonction de corrélation, mais entre les plaques seulement; celle-ci s'écrit

$$G_k(z, z') = \frac{\langle \text{ext}, k | K_{\text{int}} \left(-\frac{L}{2}, z, k \right) \theta K_{\text{int}}(z, z', k) \theta K_{\text{int}} \left(z', \frac{L}{2}, k \right) | \text{ext}, k \rangle}{\langle \text{ext}, k | K_{\text{int}} \left(-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}, k \right) | \text{ext}, k \rangle}. \quad (8.69)$$

Pour $z = z'$, cela donne, avec les expressions que nous avons dérivées plus haut,

$$G_k(z, z) = \left(a_f^k \left(-\frac{L}{2}, z \right) - \frac{b^k \left(-\frac{L}{2}, z \right)^2}{\frac{C + \varepsilon_{\text{ext}} k}{\Xi} + a_i^k \left(-\frac{L}{2}, z \right)} + [z \rightarrow -z] \right)^{-1}. \quad (8.70)$$

où $[z \rightarrow -z]$ représente le terme obtenu en remplaçant z par $-z$ dans le premier terme.

Le second terme qu'il nous faut, $\partial \partial' G_k(z, z)$, peut être défini par la limite

$$\partial \partial' G_k(z, z) = \lim_{\zeta \rightarrow 0} (2\zeta)^{-2} [G_k(z + \zeta, z + \zeta) - 2G_k(z - \zeta, z + \zeta) + G_k(z - \zeta, z - \zeta)]. \quad (8.71)$$

Comme attendu, cette limite diverge. Mais comme on connaît bien ce système localement, on peut calculer analytiquement la divergence. On peut donc aussi la régulariser analytiquement. Pour être cohérent avec la régularisation (8.19) utilisée pour l'énergie libre, il faut la régulariser dans l'espace de Fourier.

Commençons par décomposer le corrélateur de la façon suivante :

$$G_k = G_k^{\text{num}} - G_k^{\text{loc}} + G_k^{\text{loc}}. \quad (8.72)$$

G_k^{num} est le corrélateur calculé en intégrant numériquement les équations de Pauli-van Vleck (il est connu dans l'espace réel); G_k^{loc} est le corrélateur calculé en supposant que les fonctions

$A(z)$ et $B_k(z)$ sont constantes autour de z , il contient la divergence que l'on souhaite régulariser. Ainsi, le terme $G_k^{\text{num}} - G_k^{\text{loc}}$ ne contient pas de divergences quand on calcule sa dérivée seconde, et on peut facilement écrire le dernier terme G_k^{loc} dans l'espace de Fourier et enlever sa divergence.

Le corrélateur local vaut

$$G_k^{\text{loc}}(z, z') = \frac{e^{-\omega_k(z)|z-z'|}}{2A(z)\omega_k(z)}, \quad (8.73)$$

et s'écrit dans l'espace de Fourier

$$\tilde{G}_k^{\text{loc}}(q) = \frac{1}{A(z) [q^2 + \omega_k(z)^2]}. \quad (8.74)$$

Sa contribution régularisée à la dérivée seconde vaut

$$\begin{aligned} \partial \partial' G_k^{\text{rég}}(z, z) &= \int_{|q| < q_{\text{max}}(k)} \frac{q^2}{A(z) [q^2 + \omega_k(z)^2]} \frac{dq}{2\pi} \\ &= \frac{1}{\pi A(z)} \left[q_{\text{max}}(k) - \omega_k(z) \arctan \left(\frac{q_{\text{max}}(k)}{\omega_k(z)} \right) \right]. \end{aligned} \quad (8.75)$$

L'exposant « rég » indique que la régularisation a été appliquée. La coupure longitudinale dépend naturellement de la coupure tridimensionnelle et du mode transverse,

$$q_{\text{max}}(k)^2 + k^2 = k_{\text{max}}^2. \quad (8.76)$$

Passons à la dérivée seconde du corrélateur « numérique », qui est donnée avant passage à la limite par

$$[\partial \partial']_{\zeta} G_k^{\text{num}}(z, z) = \frac{a + a' - 2b}{4\zeta^2 (aa' - b^2)}, \quad (8.77)$$

où

$$a = a_i^k(z - \zeta, z + \zeta) + a_f^k(0, z - \zeta) - \frac{b^k(0, z - \zeta)^2}{\frac{C + \varepsilon_{\text{ext}} k}{\Xi} + a_i^k(0, z - \zeta)}, \quad (8.78)$$

$$a' = a_f^k(z - \zeta, z + \zeta) + a_f^k(0, L - z - \zeta) - \frac{b^k(0, L - z - \zeta)^2}{\frac{C + \varepsilon_{\text{ext}} k}{\Xi} + a_i^k(0, L - z - \zeta)}, \quad (8.79)$$

$$b = b^k(z - \zeta, z + \zeta). \quad (8.80)$$

Notons qu'il suffit de connaître les fonctions a_i^k , a_f^k , et b^k entre $-L/2$ et tout point z pour retrouver ces fonctions entre deux points z et z' en inversant les relations de composition (8.50-8.52).

Il faut enfin la dérivée seconde, avant passage à la limite, du corrélateur local (8.73),

$$[\partial \partial']_{\zeta} G_k^{\text{loc}}(z, z) = \frac{1 - e^{-2\omega_k(z)\zeta}}{4\zeta^2 A(z) \omega_k(z)}. \quad (8.81)$$

La dérivée seconde régularisée du corrélateur s'écrit donc

$$\partial \partial' G_k(z, z) = \lim_{\zeta \rightarrow 0} \left([\partial \partial']_{\zeta} G_k^{\text{num}}(z, z) - [\partial \partial']_{\zeta} G_k^{\text{loc}}(z, z) \right) + \partial \partial' G_k^{\text{rég}}(z, z). \quad (8.82)$$

Cette fois, la limite est bien définie. Concrètement, on prend pour ζ le plus petit pas de discrétisation du calcul numérique.

Conclusion

Nous avons suivi le programme fixé dans l'introduction, qui n'est autre que l'objectif général de la physique statistique : partant d'un système dont les lois fondamentales sont connues, intégrer les degrés de liberté microscopiques pour en déduire les lois effectives pour les degrés de liberté macroscopiques. Nous avons considéré des systèmes calqués sur le système minimal utilisé pour l'effet Casimir : deux plaques baignant dans un champ fluctuant. Nous sommes ensuite partis dans deux directions différentes, chacune faisant l'objet d'une partie ; pour chacune d'entre elles, nous récapitulons dans cette conclusion les principaux résultats obtenus et nous proposons des pistes pour développer notre compréhension de ces systèmes.

9.1 Dynamique

Dans la première partie, nous avons quitté l'équilibre en mettant en mouvement une plaque (ou une particule). L'ajout de la dynamique du champ nous a permis de calculer la force de frottement dans deux situations : quand la particule est couplée linéairement ou quadratiquement au champ. La dépendance en la vitesse est la même dans les deux cas : la force est linéaire en la vitesse à petite vitesse, puis inversement proportionnelle à la vitesse à grande vitesse. L'origine de la force est toutefois différente : dans le cas d'un couplage quadratique, elle est due aux fluctuations du champ, c'est un « frottement de Casimir ». Dans les deux cas, en reliant le frottement au coefficient de diffusion, nous avons étudié la dynamique des protéines membranaires, et proposé une méthode de sélection de l'interaction protéine-membrane dominante.

Nous avons ensuite regardé la diffusion d'une particule dans un champ fluctuant. Dans la limite d'un champ rapide, nous avons établi un lien avec le coefficient de frottement. Nous avons donné des résultats valides en-dehors de cette limite et en accord avec les simulations numériques. Nous avons notamment expliqué quantitativement la transition, pour une particule passive, entre un ralentissement dans un champ gelé et une accélération dans un champ rapide.

Nous avons globalement bien compris les phénomènes de frottement, mais nous n'avons pas réussi à résoudre exactement le cas du couplage quadratique. Obtenir une expression analytique est souhaitable, et les calculs numériques que nous avons présentés peuvent nous guider. Il serait particulièrement intéressant de connaître la dépendance en la vitesse dans le cas de Casimir, où la constante de couplage est infinie. D'un autre côté, nous ne nous sommes intéressés qu'aux champs les plus simples, à savoir les champs gaussiens. On pourrait essayer de calculer le frottement pour des champs plus complexes, dont l'action contiendrait des termes quartiques, ou pour le modèle d'Ising en deux dimensions sous la transition de phase.

En ce qui concerne la diffusion, beaucoup reste à faire. Pour un couplage linéaire d'abord, une solution non perturbative est toujours recherchée. Nous avons proposé une piste pour étendre numériquement notre résultat perturbatif, et il existe des méthodes approchées non perturbatives comme la méthode gaussienne variationnelle. Nous n'avons pas du tout étudié la diffusion d'une particule couplée quadratiquement à un champ gaussien, mais cela semble réalisable dans la limite perturbative avec nos méthodes. Contrairement au cas du couplage linéaire, la diffusion couplée quadratiquement à un champ gaussien gelé présente une transition de phase, à une dimension, vers une sous-diffusion à basse température

[Touya et Dean, 2007]. On peut alors se demander si cette transition de phase survit au passage à un champ fluctuant. Rappelons toutefois qu'il faut avoir des outils non perturbatifs pour étudier l'existence d'une transition de phase.

9.2 Systèmes ioniques

La deuxième partie part dans une autre direction : les systèmes étudiés sont à l'équilibre, mais plus complexes. Il s'agit de systèmes d'ions dans des liquides. Les deux quantités auxquelles nous nous sommes intéressés sont la pression et la densité d'ions. Nous avons revu en détail le modèle de base et comment dériver une action portant uniquement sur le champ électrostatique (multiplié par i pour assurer la stabilité du système). Les calculs peuvent être faits dans deux limites, celle du couplage faible (où les ions sont faiblement attirés par les surfaces chargées) et la limite opposée du couplage fort. Ce modèle basique peut être développé dans plusieurs directions ; nous en avons choisi deux. La première donne une polarisabilité aux ions : la modification de l'action est relativement simple. Dans les deux limites, les résultats montrent que la polarisabilité réduit la pression et repousse les ions des interfaces.

La deuxième modification de ce modèle de base est plus brutale : pour tenir compte des effets d'encombrement, non négligeables dans les liquides ioniques, nous plaçons les ions sur un réseau, et nous considérons le problème unidimensionnel. Alors, nous pouvons calculer exactement la pression et la densité (de charge). Cette dernière présente un comportement observé dans les expériences et les simulations mais toujours pas compris théoriquement : elle oscille près des surfaces.

Les résultats que nous avons obtenus pour les ions polarisables dépendent assez fortement des paramètres utilisés, et des simulations numériques seraient les bienvenues. Pour les liquides ioniques, la prochaine marche à franchir est de voir si l'oscillation de charge persiste en trois dimensions. Le problème est que la méthode de matrice de transfert que nous avons utilisée est dédiée aux problèmes unidimensionnels. Enfin, nous avons observé que la période des oscillations est donnée par la maille du réseau, qui représente la taille des particules. Remplacer le réseau par des sphères dures permettrait de confirmer que c'est bien la taille des ions qui est responsable des oscillations.

– A –

Publications

- [1] Vincent DÉMERY et David S. DEAN : Drag Forces in Classical Fields. *Physical Review Letters*, 104(8):080601, 2010.
- [2] Vincent DÉMERY et David S. DEAN : Drag forces on inclusions in classical fields with dissipative dynamics. *The European physical journal. E, Soft matter*, 32:377–390, 2010.
- [3] David S. DEAN et Vincent DÉMERY : Diffusion of active tracers in fluctuating fields. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23(23):234114, 2011.
- [4] Vincent DÉMERY et David S. DEAN : Thermal Casimir drag in fluctuating classical fields. *Phys. Rev. E*, 84(1):010103, 2011.
- [5] Vincent DÉMERY et David S. DEAN : Perturbative path-integral study of active- and passive-tracer diffusion in fluctuating fields. *Phys. Rev. E*, 84(1):011148, 2011.
- [6] David S. DEAN, Vincent DÉMERY, V. Adrian PARSESIAN et Rudolf PODGORNİK : Out-of-equilibrium relaxation of the thermal Casimir effect in a model polarizable material. *Phys. Rev. E*, 85(3):031108, 2012.
- [7] Vincent DÉMERY, David S. DEAN, Thomas C. HAMMANT, Ron R. HORGAN et Rudolf PODGORNİK : Overscreening in a 1D lattice Coulomb gas model of ionic liquids. *EPL (Europhysics Letters)*, 97(2):28004, 2012.

Bibliographie

- [Agoritsas *et al.*, 2010] AGORITSAS, E., LECOMTE, V. et GIAMARCHI, T. (2010). Temperature-induced crossovers in the static roughness of a one-dimensional interface. *Phys. Rev. B*, 82(18):184207.
- [Aizenman et Fröhlich, 1981] AIZENMAN, M. et FRÖHLICH, J. (1981). States of one-dimensional Coulomb systems as simple examples of θ vacua and confinement. *Journal of Statistical Physics*, 26(2):347–364. 10.1007/BF01013176.
- [Alcor *et al.*, 2004] ALCOR, D., CROQUETTE, V., JULLIEN, L. et LEMARCHAND, A. (2004). Molecular sorting by stochastic resonance. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America*, 101(22):8276–8280.
- [Antezza *et al.*, 2008] ANTEZZA, M., PITAEVSKII, L. P., STRINGARI, S. et SVETOVVOY, V. B. (2008). Casimir-Lifshitz force out of thermal equilibrium. *Phys. Rev. A*, 77(2):022901.
- [Aron *et al.*, 2010] ARON, C., BIROLI, G. et CUGLIANDOLO, L. F. (2010). Symmetries of generating functionals of Langevin processes with colored multiplicative noise. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, 2010(11):–11018.
- [Bakhshandeh *et al.*, 2011] BAKHSHANDEH, A., dos SANTOS, A. P. et LEVIN, Y. (2011). Weak and Strong Coupling Theories for Polarizable Colloids and Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 107(10):107801.
- [Baxter, 2007] BAXTER, R. J. (2007). *Exactly solved models in statistical mechanics*. Dover Publications, Mineola, N.Y.
- [Bazant *et al.*, 2011] BAZANT, M. Z., STOREY, B. D. et KORNYSHEV, A. A. (2011). Double Layer in Ionic Liquids : Overscreening versus Crowding. *Phys. Rev. Lett.*, 106(4):046102.
- [Ben-Yaakov *et al.*, 2011a] BEN-YAAKOV, D., ANDELMAN, D. et PODGORNİK, R. (2011). Dielectric decrement as a source of ion-specific effects. *The Journal of Chemical Physics*, 134:074705.
- [Benzi *et al.*, 1981] BENZI, R., SUTERA, A. et VULPIANI, A. (1981). The mechanism of stochastic resonance. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 14:L453–L457.
- [Berthier et Biroli, 2011] BERTHIER, L. et BIROLI, G. (2011). Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials. *Rev. Mod. Phys.*, 83(2):587–645.
- [Bitbol et Fournier, 2011] BITBOL, A.-F. et FOURNIER, J.-B. (2011). Forces exerted by a correlated fluid on embedded inclusions. *Physical Review E*, 83(6):061107.
- [Boroudjerdi *et al.*, 2005] BOROUJERDI, H., KIM, Y.-W., NAJI, A., NETZ, R. R., SCHLAGBERGER, X. et SERR, A. (2005). Statics and dynamics of strongly charged soft matter. *Physics reports*, 416:129–199.
- [Borukhov *et al.*, 2000] BORUKHOV, I., ANDELMAN, D. et ORLAND, H. (2000). Adsorption of large ions from an electrolyte solution : a modified Poisson–Boltzmann equation. *Electrochimica acta*, 46:221–229.
- [Bouchaud et Georges, 1990] BOUCHAUD, J.-P. et GEORGES, A. (1990). Anomalous diffusion in disordered media : Statistical mechanisms, models and physical applications. *Physics Reports*, 195(4–5):127–293.

- [Brown, 1828] BROWN, R. (1828). A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants ; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Philosophical magazine*, 4:161–173.
- [Casimir, 1948] CASIMIR, H. B. G. (1948). On the attraction between two perfectly conducting plates. *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences*, 51(7):793–795.
- [Chapman, 1913] CHAPMAN, D. L. (1913). A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 25(6): 475–481.
- [Dean et Lefèvre, 2004] DEAN, D. D. et LEFÈVRE, A. (2004). Self-diffusion in a system of interacting Langevin particles. *Physical Review E*, 69:061111.
- [Dean et al., 2007] DEAN, D. S., DRUMMOND, I. T. et HORGAN, R. R. (2007). Effective transport properties for diffusion in random media. *Journal of Statistical Mechanics*, P07013.
- [Dean et Gopinathan, 2009] DEAN, D. S. et GOPINATHAN, A. (2009). The non-equilibrium behavior of pseudo-Casimir forces. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, 2009(08):–08001.
- [Dean et al., 2009] DEAN, D. S., HORGAN, R. R., NAJI, A. et PODGORNIK, R. (2009). One-dimensional counterion gas between charged surfaces : exact results compared with weak- and strong-coupling analyses. *Journal of Chemical Physics*, 130(9):094504.
- [Dean et al., 2010] DEAN, D. S., HORGAN, R. R., NAJI, A. et PODGORNIK, R. (2010). Effects of dielectric disorder on van der Waals interactions in slab geometries. *Phys. Rev. E*, 81(5): 051117.
- [Deem et Chandler, 1994] DEEM, M. et CHANDLER, D. (1994). Classical diffusion in strong random media. *Journal of Statistical Physics*, 76(3):911–927. 10.1007/BF02188692.
- [Démery et Dean, 2010a] DÉMERY, V. et DEAN, D. S. (2010). Drag Forces in Classical Fields. *Physical Review Letters*, 104(8):080601.
- [Démery et al., 2012] DÉMERY, V., DEAN, D. S., HAMMANT, T. C., HORGAN, R. R. et PODGORNIK, R. (2012). Overscreening in a 1D lattice Coulomb gas model of ionic liquids. *EPL (Europhysics Letters)*, 97(2):28004.
- [Dirac, 1938] DIRAC, P. A. M. (1938). Classical Theory of Radiating Electrons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 167(929):–148.
- [Doi et Edwards, 1986] DOI, M. et EDWARDS, S. F. (1986). *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, USA.
- [dos Santos et Levin, 2011] dos SANTOS, A. P. et LEVIN, Y. (2011). Ion Specificity and the Theory of Stability of Colloidal Suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 106(16):167801.
- [Drummond, 1982] DRUMMOND, I. T. (1982). Path-integral methods for turbulent diffusion. *Journal of Fluid Mechanics*, 123:59–68.
- [Dyson, 1949a] DYSON, F. J. (1949). The Radiation Theories of Tomonaga, Schwinger, and Feynman. *Phys. Rev.*, 75(3):486–502.

- [Dyson, 1949b] DYSON, F. J. (1949). The S Matrix in Quantum Electrodynamics. *Phys. Rev.*, 75(11):1736–1755.
- [Edwards et Williams, 2004] EDWARDS, S. A. et WILLIAMS, D. R. M. (2004). Double Layers and Interparticle Forces in Colloid Science and Biology : Analytic Results for the Effect of Ionic Dispersion Forces. *Phys. Rev. Lett.*, 92(24):248303.
- [Einstein, 1905] EINSTEIN, A. (1905). ‘Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen’ (On the movement of small particles suspended in a stationary liquid demanded by the molecular kinetic theory of heat). *Annalen der Physik*, 322:549–560.
- [Einstein, 1916] EINSTEIN, A. (1916). *Relativity : the special and general theory*. Methuen & Co Ltd.
- [Fedorov et Kornyshev, 2008] FEDOROV, M. V. et KORNYSHEV, A. A. (2008). Ionic Liquid Near a Charged Wall : Structure and Capacitance of Electrical Double Layer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(38):11868–11872.
- [Feynman, 1948] FEYNMAN, R. P. (1948). Space-Time Approach to Non-Relativistic Quantum Mechanics. *Reviews of Modern Physics*, 20(2):367–387.
- [Fort et al., 2010] FORT, E., EDDI, A., BOUDAUD, A. et COUDER, Y. (2010). Path-memory induced quantization of classical orbits. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America*, 107(41):17515–17520.
- [Fulling et Davies, 1976] FULLING, S. A. et DAVIES, P. C. W. (1976). Radiation from a Moving Mirror in Two Dimensional Space-Time : Conformal Anomaly. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 348(1654):393–414.
- [Gammaitoni et al., 1989] GAIMMAITONI, L., MARCHESONI, F., MENICHELLA-SAETTA, E. et SANTUCCI, S. (1989). Stochastic resonance in bistable systems. *Physical Review Letters*, 62(4):349–352.
- [Gambin et al., 2006] GAMBIN, Y., LOPEZ-ESPARZA, R., REFFAY, M., SIERECKI, E., GOV, N. S., GENEST, M., HODGES, R. S. et URBACH, W. (2006). Lateral mobility of proteins in liquid membranes revisited. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America*, 103:2098–2102.
- [Glauber, 1963] GLAUBER, R. J. (1963). Time-dependant statistics in the Ising model. *Journal of Mathematical Physics*, 4(2).
- [Goulian et al., 1993] GOULIAN, M., BRUINSMA, R. et PINCUS, P. (1993). Long-Range Forces in Heterogeneous Fluid Membranes. *EPL (Europhysics Letters)*, 22(2):145.
- [Gouy, 1910] GOUY, L. G. (1910). Sur la constitution de la charge électrique à la surface d’un électrolyte . *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 4(4):457–468.
- [Graham, 1973] GRAHAM, R. (1973). *Statistical Theory of Instabilities in Stationary Non-equilibrium Systems with Applications to Lasers and Nonlinear Optics*, volume 66 de *Springer Tracts in Modern Physics*, pages 1–38. Springer Berlin / Heidelberg.
- [Helfrich, 1973] HELFRICH, W. (1973). Elastic properties of lipid bilayers : theory and possible experiments. *Zeitschrift fur Naturforschung. Teil C : Biochemie, Biophysik, Biologie, Virologie*, 28(11):693–709.

- [Hofmeister *et al.*, 1898] HOFMEISTER, F., LEWIS, S., LIMBECK, R. et MÜNZER, E. (1887-1898). 'Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (About the science of the effect of salts). *Archiv fuer experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, XXIX-XLI.
- [Hohenberg et Halperin, 1977] HOHENBERG, P. C. et HALPERIN, B. I. (1977). Theory of dynamic critical phenomena. *Reviews of Modern Physics*, 49(3):435–479.
- [Hubbard, 1959] HUBBARD, J. (1959). Calculation of Partition Functions. *Phys. Rev. Lett.*, 3(2):77–78.
- [Kadau *et al.*, 2008] KADAU, D., HUCHT, A. et WOLF, D. E. (2008). Magnetic Friction in Ising Spin Systems. *Physical Review Letters*, 101(13):137205.
- [Kanduč *et al.*, 2009] KANDUČ, M., NAJI, A., JHO, Y. S., PINCUS, P. A. et PODGORNIK, R. (2009). The role of multipoles in counterion-mediated interactions between charged surfaces : strong and weak coupling. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(42):424103.
- [Kanduč et Podgornik, 2007] KANDUČ, M. et PODGORNIK, R. (2007). Electrostatic image effects for counterions between charged planar walls. *The European Physical Journal E : Soft Matter and Biological Physics*, 23(3):265–274. 10.1140/epje/i2007-10187-2.
- [Kardar et Golestanian, 1999] KARDAR, M. et GOLESTANIAN, R. (1999). The “friction” of vacuum, and other fluctuation-induced forces. *Reviews of Modern Physics*, 71(4):1233–1245.
- [Kawasaki, 1966] KAWASAKI, K. (1966). Diffusion Constants near the Critical Point for Time-Dependent Ising Models. I. *Physical Review*, 145(1):224–230.
- [King, 1987] KING, P. R. (1987). The use of field theoretic methods for the study of flow in a heterogeneous porous medium. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 20:3935–3947.
- [Kleinert, 2004] KLEINERT, H. (2004). *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics, and Financial Markets*. World Scientific.
- [Kob, 2003] KOB, W. (2003). Course 5 : Supercooled Liquids, the Glass Transition, and Computer Simulations. Dans BARRAT, J.-L., FEIGELMAN, M., KURCHAN, J. et DALIBARD, J., éditeurs : *Slow Relaxations and nonequilibrium dynamics in condensed matter*, volume 77, chapitre Les Houches, pages 199–212. Springer Berlin / Heidelberg. 10.1007/978-3-540-44835-8 5.
- [Kornyshev, 2007] KORNYSEV, A. A. (2007). Double-Layer in Ionic Liquids : Paradigm Change ? *Journal of Physical Chemistry B*, 111:5545–5557.
- [Kraichnan, 1968] KRAICHNAN, R. H. (1968). Small-scale structure of a scalar field convected by turbulence. *The Physics of fluids*, 11(5):945.
- [Kubo, 1957] KUBO, R. (1957). Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12(6):570–586.
- [Kubo, 1966] KUBO, R. (1966). The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on Progress in Physics*, 29(1):255.
- [Kunz *et al.*, 2004] KUNZ, W., HENLE, J. et NINHAM, B. W. (2004). 'Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts) : Franz Hofmeister's historical papers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9(1–2):19–37.

- [Lamoreaux, 1997] LAMOREAUX, S. K. (1997). Demonstration of the Casimir Force in the 0.6 to 6 μ m Range. *Phys. Rev. Lett.*, 78(1):5–8.
- [Langevin, 1908] LANGEVIN, P. (1908). Sur la théorie du mouvement brownien. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, 146:530–533.
- [Leggett, 1999] LEGGETT, A. J. (1999). Superfluidity. *Rev. Mod. Phys.*, 71(2):–318.
- [Leitenberger et al., 2008] LEITENBERGER, S. M., REISTER-GOTTFRIED, E. et SEIFERT, U. (2008). Curvature coupling dependence of membrane protein diffusion coefficients. *Langmuir*, 24:1254–1261.
- [Levin, 2009] LEVIN, Y. (2009). Polarizable Ions at Interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 102(14): 147803.
- [Lippiello et al., 2005] LIPPIELLO, E., CORBERI, F. et ZANNETTI, M. (2005). Off-equilibrium generalization of the fluctuation dissipation theorem for Ising spins and measurement of the linear response function. *Physical Review E*, 71(3):036104.
- [Mayer et Mayer, 1977] MAYER, J. E. et MAYER, M. G. (1977). *Statistical mechanics*. (A Wiley-Interscience publication). Wiley.
- [Mezger et al., 2008] MEZGER, M., SCHRÖDER, H., REICHERT, H., SCHRAMM, S., OKASINSKI, J. S., SCHÖDER, S., HONKIMÄKI, V., DEUTSCH, M., OCKO, B. M., RALSTON, J., ROHWERDER, M., STRATMANN, M. et DOSCH, H. (2008). Molecular Layering of Fluorinated Ionic Liquids at a Charged Sapphire (0001) Surface. *Science*, 322(5900):424–428.
- [Mkrtchian et al., 2003] MKRTCHIAN, V., PARSEGIAN, V., PODGORNIK, R. et SASLOW, W. (2003). Universal Thermal Radiation Drag on Neutral Objects. *Physical Review Letters*, 91(22): 220801.
- [Morita et Bagchi, 1999] MORITA, A. et BAGCHI, B. (1999). Time dependent diffusion coefficient and the transient dynamics of diffusion controlled bimolecular reactions in liquids : A mode coupling theory analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 110(17):8643–8652.
- [Naji et Brown, 2007] NAJI, A. et BROWN, F. L. H. (2007). Diffusion on ruffled membrane surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 126(23):235103.
- [Naji et al., 2007] NAJI, A., LEVINE, A. J. et PINCUS, P. A. (2007). Corrections to the Saffman-Delbrück Mobility for Membrane Bound Proteins. *Biophysical Journal*, 93(11):–49.
- [Neu, 1999] NEU, J. C. (1999). Wall-Mediated Forces between Like-Charged Bodies in an Electrolyte. *Phys. Rev. Lett.*, 82(5):1072–1074.
- [Øksendal, 2000] ØKSENDAL, B. (2000). *Stochastic differential equations : an introduction with applications*. Springer, 5ème édition.
- [Onsager, 1931] ONSAGER, L. (1931). Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. *Phys. Rev.*, 37(4):405–426.
- [Parsegian, 2006] PARSEGIAN, V. A. (2006). *Van Der Waals Forces : A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists*. Cambridge University Press.
- [Reister et Seifert, 2005] REISTER, E. et SEIFERT, U. (2005). Lateral diffusion of a protein on a fluctuating membrane. *Europhysics Letters*, 71(5):859.

- [Risken, 1996] RISKEN, H. (1996). *The Fokker-Planck Equation : Methods of Solutions and Applications*. Springer Series in Synergetics. Springer, 2nd ed. 1989. 3rd printing édition.
- [Roberts et Pomeau, 2005] ROBERTS, D. et POMEAU, Y. (2005). Casimir-Like Force Arising from Quantum Fluctuations in a Slowly Moving Dilute Bose-Einstein Condensate. *Physical Review Letters*, 95(14):145303.
- [Rosenkrans *et al.*, 1968] ROSENKRANS, J. P., LINDER, B. et KROMHOUT, R. A. (1968). Two-Temperature van der Waals Potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 49(7):2927–2933.
- [Saffman et Delbrück, 1975] SAFFMAN, P. G. et DELBRÜCK, M. (1975). Brownian motion in biological membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 72(8):3111–3113.
- [Schwinger, 1951] SCHWINGER, J. (1951). On the Green's functions of quantized fields. I. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 37(7):452–455.
- [Sinai, 1982] SINAI, Y. G. (1982). The Limiting Behavior of a One-Dimensional Random Walk in a Random Medium. *Theory of probability and its applications*, 27(2):256–268.
- [Sushkov *et al.*, 2011] SUSHKOV, A. O., KIM, W. J., DALVIT, D. A. R. et LAMOREAUX, S. K. (2011). Observation of the thermal Casimir force. *Nature Physics*, 1909.
- [Touya et Dean, 2007] TOUYA, C. et DEAN, D. S. (2007). Dynamical transition for a particle in a squared Gaussian potential. *Mathematical Systems Theory*, 40:919.
- [Wellens *et al.*, 2004] WELLENS, T., SHATOKHIN, V. et BUCHLEITNER, A. (2004). Stochastic resonance. *Reports on Progress in Physics*, 67:45–105.
- [Wick, 1950] WICK, G. C. (1950). The Evaluation of the Collision Matrix. *Phys. Rev.*, 80(2): 268–272.

Table des matières

Remerciements	1
Sommaire	3
1 Introduction générale	5
1.1 L'environnement comme médiateur des interactions	5
1.2 Le rôle des fluctuations : l'effet Casimir	5
1.3 Plan de la thèse	7
1.4 Calculs sur un modèle minimal	7
1.4.1 Modèle à une dimension	8
1.4.2 Généralisation à trois dimensions	9
I Frottements et diffusion dans des champs fluctuants	11
2 Introduction : problèmes dynamiques	13
2.1 Dynamique des fluctuations	13
2.1.1 Description probabiliste de la position	13
2.1.2 Équation du mouvement avec des fluctuations	13
2.1.3 Équation de Fokker-Planck et relation de fluctuation-dissipation	15
2.2 Questions posées pas un environnement dynamique	16
2.2.1 Effet Casimir hors équilibre	16
2.2.2 Frottements	17
2.2.3 Diffusion	17
3 Frottement dans le cas d'un couplage linéaire	19
3.1 Modèle	19
3.1.1 Champ libre amorti	19
3.1.2 Interaction avec une particule en mouvement	20
3.1.3 Exemples	20
3.2 Calcul et résultats	21
3.2.1 Expression générale de la force	21
3.2.2 Comportement à faible vitesse	22
3.2.3 Fluctuations de la force	25
3.2.4 Effets de l'anisotropie de la particule	25
3.2.5 Application à la diffusion de protéines dans les membranes	26
3.3 Champ magnétiques sur un modèle d'Ising	29
3.3.1 Modèle	29
3.3.2 Résultats	30
3.3.3 Calcul exact à faible couplage	33
3.3.4 Discussion	37
3.4 Conclusion	37
4 Frottement dans le cas d'un couplage quadratique	39
4.1 Modèle	39
4.1.1 Exemples	40
4.2 Calcul et résultats	40

4.2.1	Calculs préliminaires	40
4.2.2	Limite d'interaction faible	42
4.2.3	Limite de vitesse faible	42
4.2.4	Étude des divergences et application à la diffusion de protéines membranaires	44
4.2.5	Calcul numérique	46
4.3	Conclusion	47
5	Diffusion dans le cas d'un couplage linéaire	49
5.1	Modèle et équation effective	49
5.1.1	Modèle	49
5.1.2	Équation effective pour l'évolution de la particule	50
5.2	Calcul adiabatique	51
5.3	Calcul perturbatif par l'intégrale de chemin	53
5.3.1	Dérivation de l'action	53
5.3.2	Calcul de moyennes pour le mouvement brownien pur	54
5.3.3	Calcul du coefficient de diffusion	56
5.3.4	Discussion de cas particuliers	59
5.4	Calcul perturbatif par d'autres méthodes	60
5.4.1	Formule de Kubo	60
5.4.2	Densité de probabilité	61
5.5	Simulations numériques	63
5.5.1	Système étudié	63
5.5.2	Résultats	64
5.6	Au-delà du calcul perturbatif : renormalisation en temps	66
5.7	Conclusion	68
II	Systemes d'ions aux interfaces	71
6	Introduction : premiers modèles d'ions aux interfaces	73
6.1	Modèle simple	73
6.1.1	Dérivation de la fonction de partition	73
6.1.2	Électroneutralité et énergie libre	75
6.1.3	Action adimensionnée	76
6.1.4	Champ moyen : équation de Poisson-Boltzmann	76
6.1.5	Couplage fort	77
6.2	Extensions possibles	80
7	Modèle unidimensionnel de liquide ionique	83
7.1	Modèle et méthode de calcul	83
7.1.1	Dérivation de la fonction de partition	83
7.1.2	Formulation avec une matrice de transfert	85
7.1.3	Réduction de la matrice de transfert	86
7.2	Résultats	86
7.2.1	Pression	86
7.2.2	Densité de charge	88
7.3	Conclusion	89

8 Ions polarisables aux interfaces	91
8.1 Modèle et fonction de partition	91
8.2 Couplage faible	92
8.2.1 Champ moyen	92
8.2.2 Fluctuations autour du champ moyen	92
8.3 Couplage fort	96
8.3.1 Pression	96
8.3.2 Densité	98
8.4 Conclusion	98
8.A Étude de l'action des fluctuations	99
8.A.1 Action gaussienne non invariante par translation	99
8.A.2 Fonctions de partition et de corrélation des fluctuations	101
9 Conclusion	105
9.1 Dynamique	105
9.2 Systèmes ioniques	106
A Publications	107
Bibliographie	109
Table des matières	115

Interactions induced by a fluctuating environment

Thesis defended by Vincent DÉMERY on June 15th, 2012, in the Université Paul Sabatier. Work directed by David DEAN in the Laboratoire de Physique Théorique, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4, France, France.

Abstract: The interaction between two objects is, most of the time, carried by their environment. The properties of the environment allow one to compute the features of the interaction felt between the objects. This computation is presented in this thesis in two different situations.

The first part deals with the effect of a fluctuating environment on a moving object. The mean force is computed for an object moving at constant speed and coupled linearly or quadratically to its environment. In the last case, the drag force is only due to fluctuations and is thus a Casimir drag. The diffusion coefficient is then computed for a weak linear coupling, generalising known results for diffusion in a quenched potential. The computations are valid for a very general form of environment, and can be applied to proteins diffusing in fluctuating lipid membranes.

The second part is about systems of ions between two charged plates. The first studied system is a one-dimensional model of ionic liquid on a lattice for which the pressure and the charge density can be computed exactly. The second system contains polarizable ions; the effects of polarisability on the pressure and the charge density are looked at in two limiting cases.

Mots-clefs : Thermal Casimir effect, drag forces, diffusion, ions close to interfaces, ionic liquid.

Interactions induites par un environnement fluctuant

Thèse de physique de la matière soutenue par Vincent DÉMERY le 15 juin 2012 à l'Université Paul Sabatier. Travaux encadrés par David DEAN au Laboratoire de Physique Théorique, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4, France.

Résumé : L'interaction entre deux objets est, le plus souvent, transportée par leur environnement. Les caractéristiques de ce dernier permettent de calculer les propriétés de l'interaction ressentie entre ces objets. Cette thèse présente ce calcul dans deux situations différentes.

La première partie concerne l'effet d'un environnement fluctuant sur le mouvement d'un seul objet. La force moyenne est calculée pour un objet avançant à vitesse constante et couplé linéairement puis quadratiquement à son environnement. Dans ce dernier cas le frottement ressenti est entièrement dû aux fluctuations : il s'agit d'un frottement de Casimir. Le coefficient de diffusion est calculé pour un couplage linéaire faible, généralisant au passage des résultats connus pour la diffusion dans un potentiel gelé. Ces calculs sont faits pour une classe très générale d'environnements, et peuvent être appliqués à la diffusion de protéines dans des membranes lipidiques fluctuantes.

La deuxième partie traite de systèmes contenant des ions entre deux plaques chargées. Le premier système étudié est un modèle unidimensionnel de liquide ionique sur réseau pour lequel la pression et la densité de charge peuvent être calculées exactement. Le deuxième système est composé d'ions polarisables ; les effets de la polarisabilité sur la pression et la densité de charge y sont étudiés dans deux limites distinctes.

Mots-clefs : Effet Casimir thermique, frottements, diffusion, ions aux interfaces, liquide ionique.