

AU HASARD DE LA DIFFUSION :
SIMULATION PAR AUTOMATES MOLECULAIRES

Jérôme RANDON
Laboratoire de Sciences Analytiques
Bat.308, Université Claude Bernard
43 Boulevard du 11 Novembre 1918
69622 Villeurbanne Cedex

Une difficulté majeure de l'enseignement consiste à transmettre des concepts abstraits pour lesquels il est difficile voire impossible de donner une représentation satisfaisante. Ces concepts abstraits sont bien décrits par des équations mathématiques, mais l'apprenant va modeler, ou même déformer ces équations de façon à créer sa propre représentation du concept considéré.

Quelle va être la conséquence de ce comportement dans l'enseignement de la diffusion moléculaire? Après avoir présenté la diffusion comme un phénomène purement aléatoire à l'échelle microscopique, la première loi de Fick est introduite de façon à décrire le comportement d'un ensemble de molécules dans un milieu inhomogène en concentration. Le flux de molécules J entre deux zones de concentrations différentes situées à une distance x l'une de l'autre, est proportionnel au coefficient de diffusion, D , de la molécule et au gradient de concentration entre les deux zones considérées :

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

Cette relation est une équation macroscopique qui découle du comportement microscopique aléatoire d'un grand nombre de molécules.

Considérons maintenant, à l'échelle microscopique, une molécule présente à l'instant t entre deux zones de concentrations différentes. Où va-t-on retrouver

cette molécule à l'instant suivant $t+dt$? A cette question, une grande majorité des étudiants répond que la molécule se déplace vers la zone de plus faible concentration à cause du gradient de concentration auquel cette molécule est soumise. Il y a là confusion entre le comportement microscopique purement aléatoire de la molécule, et l'équation macroscopique décrivant le phénomène. Cette dernière fait apparaître dans la représentation des étudiants une pseudo-force qui agit sur le comportement des molécules.

La technique des automates moléculaires est proposée pour aider les étudiants à construire une représentation correcte de ce concept.

Les automates moléculaires

La technique de simulation par automates moléculaires permet de reconstituer le comportement macroscopique d'un ensemble d'objets à partir des lois microscopiques qui gouvernent le comportement de chaque objet de l'ensemble.

Dans le cas de la diffusion, l'objet considéré est la molécule. La loi qui gouverne son comportement au cours du temps est fort simple : à chaque instant, la molécule peut se déplacer dans n'importe quelle direction, avec une même probabilité quelle que soit cette direction. Pour simplifier la description, nous considérerons ici uniquement le cas de la diffusion dans un espace monodimensionnel, la même procédure pouvant être aisément transposée dans un espace de dimension supérieure.

Dans l'espace monodimensionnel, les molécules se déplacent le long d'un axe et à chaque instant elles peuvent bouger dans un des deux sens, chaque sens ayant une probabilité d'occurrence identique (par exemple 0,5). Cette procédure de déplacement aléatoire sera répétée tout au long de la simulation.

L'observation expérimentale se fait, elle, à l'échelle macroscopique. Le modèle devra donc nécessairement intégrer un grand nombre d'objets et donner une image macroscopique de l'ensemble étudié. Bien que les ordinateurs aient connu une montée en puissance très rapide, il est hors de question de simuler un nombre de molécules comparable à celui contenu dans un verre d'eau. Toutefois la simulation de quelques milliers d'objets permet déjà des traitements statistiques significatifs ce qui rend cette technique accessible aux ordinateurs actuels de type P.C. 486.

Diffusion depuis un point

La figure 1 décrit l'algorithme de diffusion moléculaire monodimensionnelle pour un ensemble de N_m molécules situées à l'instant initial sur l'origine des coordonnées : une molécule parmi les N_m molécules est choisie au hasard et sa coordonnée est incrémentée ou décrémentée de façon équiprobable. Incrémenter ou décrémenter la coordonnée d'une molécule consiste à la "déplacer" vers la droite ou vers la gauche par rapport à sa position initiale. La procédure, choix et déplacement, est répétée aussi longtemps que la simulation est réalisée.

Pour de tels calculs, l'unité de temps doit être défini de façon indépendante du nombre de molécules considérées (le temps de calcul de l'ordinateur en est lui fortement dépendant). Le cycle est défini de la façon suivante : 1 cycle correspond à N_m déplacements de molécules. Toutes les molécules n'ont pas forcément bougé au cours d'un cycle mais N_m fois une molécule a été déplacée.

La figure 2 représente la distribution des molécules en fonction de la distance par rapport à l'origine après 1, 5, 10 et 20 cycles pour un ensemble de 30000 molécules.

Figure 1 : Algorithme de diffusion moléculaire monodimensionnelle à partir d'un point par la technique des automates moléculaires

1. Définir le nombre de molécules N_m .
2. Positionner toutes les molécules sur l'origine des coordonnées ($x=0$).
3. Répéter N_m fois
 - Choisir une molécule au hasard
 - Au hasard, décrémenter ou incrémenter sa coordonnée.
4. Répéter depuis le point 3.

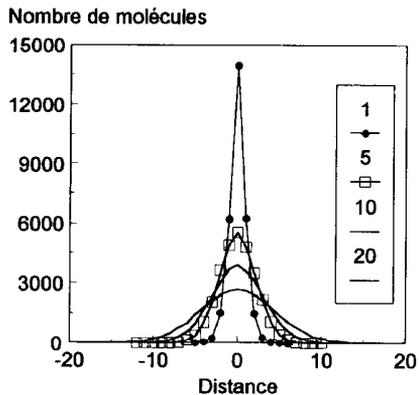


Figure 2 : Distribution des molécules en fonction de la distance par rapport à l'origine après 1, 5, 10 et 20 cycles. $N_m=30000$, $D=0,5$.

La courbe de distribution s'aplatit et devient de plus en plus large. La variance σ^2 de la distribution varie de façon linéaire avec le temps (figure 3).

On retrouve ici l'équation d'Einstein : $\sigma^2 = 2.D.t$ où t est le temps pendant lequel les molécules ont diffusé. Le coefficient de diffusion est égal à 0,5 ce qui correspond à la probabilité de déplacement dans l'une ou l'autre des deux sens possibles. Pour faire varier le coefficient de diffusion dans la simulation, il suffit de définir une probabilité de déplacement plus faible (ex.: 0,3 dans chaque sens). La molécule aura ainsi une probabilité non nulle de rester immobile (0,4) la somme de toutes ces probabilités devant nécessairement être égale à 1.

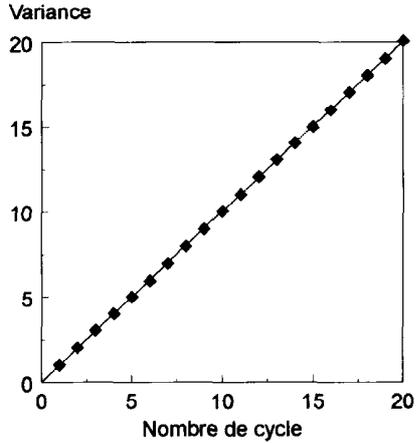


Figure 3 : Variance des distributions présentées sur la figure 2 en fonction du temps. $N_m=30000$, $D=0,5$.

Diffusion entre deux zones

La figure 4 représente l'espace dans lequel sera réalisée une expérience de diffusion monodimensionnelle entre deux zones de concentrations différentes. Le principe de cette simulation (figure 5) consiste à garder constant le nombre de molécules N_a au point d'alimentation (origine des coordonnées) et à retirer de la simulation toutes les molécules parvenues au point de collecte (distance L). De cette façon, il existe un gradient de concentration (ici de quantité) entre le point d'alimentation et le



Figure. 4 : Espace monodimensionnel pour une simulation de diffusion moléculaire en présence d'un gradient de concentration constant.

point de collecte égal à N_a/L . Au cours de la simulation, les molécules arrivant au point de collecte sont comptabilisées.

La figure 6 représente le nombre de molécules arrivées au point de collecte en fonction du temps. La simulation est effectuée avec 300 molécules au point d'alimentation dans un espace de longueur 30, chaque molécule présente un coefficient de diffusion égal à 0,5.

Après 800 cycles nécessaires à la mise en place d'une situation d'équilibre, le nombre de molécules arrivant par unité de temps (pente de la droite) devient constant. Le flux mesuré est de 5,003 molécules par cycle. Le bon accord avec la loi de Fick est évident :

$$J_{\text{Fick}} = -D \frac{dC}{dx} = 5$$

On observe un déphasage entre l'apparition des molécules au point de collecte par rapport au moment où elles sont introduites au point d'alimentation : il faut un certain temps aux molécules pour migrer par diffusion de la distance L . Ce déphasage est caractérisé par la grandeur τ , d'après la relation de Daynes :

$$\tau = \frac{L^2}{6D}$$

Figure 5 : Algorithme de diffusion moléculaire monodimensionnelle entre deux zones de concentration différentes par la technique des automates moléculaires

1. Définir le nombre de molécules d'alimentation N_a et la distance du point de collecte L .
2. Mettre N_a molécules au point d'alimentation ($x=0$).
3. Effectuer la diffusion pour toutes les molécules durant 1 cycle.
4. Comptabiliser et retirer de la simulation les molécules se situant au-delà du point de collecte ($x>L$).
5. Retirer de la simulation les molécules se situant avant ou au point d'alimentation ($x \leq 0$).
6. Retourner à l'étape 2.

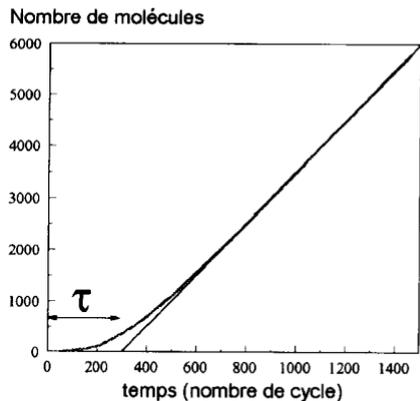


Figure 6 : Nombre de molécules arrivant au point de collecte en fonction du temps (moyenne de 10 simulations). $N_a=300$, $D=0,5$, $L=30$.

La valeur expérimentale obtenue est de 301,7 cycles, en bon accord avec la valeur théorique de 300 cycles.

Conclusion

La technique de simulation par automates moléculaires consiste à reproduire un grand nombre de fois le comportement très simple de chaque objet d'un ensemble et à observer l'évolution de l'ensemble au cours du temps. Cette technique a été appliquée au cas de la diffusion moléculaire monodimensionnelle dans deux situations : la diffusion à partir d'un point et la diffusion entre deux zones de concentrations différentes. Les lois macroscopiques ont été illustrées dans chacune des deux situations. Par une approche de ce type, le risque de confusion entre les relations macroscopiques et les comportements microscopiques est très réduit.

Un autre intérêt de ce type de simulation réside dans sa très grande simplicité, à la fois mathématique et informatique. On traite ici de processus stochastiques sans équations différentielles ni équations probabilistiques ou statistiques. Cette approche pourra être introduite dans un deuxième temps.

Ce type de simulation peut aussi s'inscrire dans l'enseignement de l'informatique. Dès lors, une approche interdisciplinaire chimie-informatique devient intéressante présentant l'avantage des systèmes dynamiques *vivants* par rapport aux calculs de concentrations ou de pH beaucoup plus statiques, et de ce fait, moins motivants. Un logiciel de présentation basé sur ce type de simulation est disponible auprès de l'auteur. L'aspect visuel de la simulation en est la principale caractéristique.

Annexe

Les premier et second moments respectivement égaux à la moyenne et la variance d'une distribution sont calculés numériquement à partir des relations suivantes :

$$\mu_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} N(x) \cdot dx \qquad \mu_1 = \frac{1}{\mu_0} \int_{-\infty}^{+\infty} N(x) \cdot x \cdot dx = \text{moyenne}$$

$$\mu_2 = \frac{1}{\mu_0} \int_{-\infty}^{+\infty} N(x) \cdot (x - \mu_1)^2 \cdot dx = \text{variance} = \sigma^2$$

Bibliographie

- FICK, Ann. Phys. Leipzig, 170, 59 (1855).
 EINSTEIN, Ann. der Physick, 17, 549 (1905).
 DAYNES, Proc. Roy. Soc. Ser. A, 97, 286 (1920).
 "Cellular Automata and Modeling of Complex Physical Systems", Ed.
 P.MANNEVILLE, N.BOCCARA, G.Y.VICHNIAC and R.BIDAUX, Springer-Verlag
 Berlin Heidelberg (1989).