

25. Mouvement brownien (1) : modèle de Langevin

1. Introduction

En 1827, le botaniste R. Brown a découvert au microscope le mouvement incessant et irrégulier de petites particules de pollen en suspension dans l'eau. Il a également remarqué que de petites particules minérales se comportent exactement de la même manière : cette observation est importante, car elle exclut d'attribuer ce phénomène à une quelconque "force vitale" spécifique aux objets biologiques. De manière générale, une particule en suspension dans un fluide est en mouvement brownien lorsque le rapport entre sa masse et la masse des molécules du fluide est grand devant l'unité. L'idée selon laquelle le mouvement de la particule brownienne est une conséquence du mouvement des molécules du fluide environnant s'est répandue au cours de la seconde moitié du XIX^e siècle. C'est A. Einstein, qui, en 1905, a donné la première explication théorique claire de ce phénomène, qui a été vérifiée directement expérimentalement¹, ce qui a permis d'établir les fondements de la théorie atomique de la matière.

Cependant, un peu avant A. Einstein – et dans un tout autre contexte –, L. Bachelier avait déjà obtenu la loi du mouvement brownien dans sa thèse intitulée "La théorie de la spéculation" (1900) ; le mouvement brownien est d'ailleurs couramment utilisé aujourd'hui dans les modèles de mathématiques financières. Le mouvement brownien a joué un rôle important en mathématiques : historiquement, c'est en effet pour représenter la position d'une particule brownienne qu'un processus stochastique a été construit pour la première fois (N. Wiener, 1923).

Les phénomènes de fluctuations mis en évidence dans le mouvement brownien sont en fait universellement répandus. Les concepts et les méthodes mis en œuvre pour étudier le mouvement brownien ne sont pas limités au mouvement d'une particule immergée dans un fluide de molécules plus légères, mais sont généraux et applicables à une large classe de phénomènes physiques.

¹ On peut citer en particulier la mesure du nombre d'Avogadro par J. Perrin en 1908.

2. Modèle de Langevin

Le mouvement brownien est donc le mouvement compliqué, de type erratique, effectué par une particule “lourde”² immergée dans un fluide, subissant des collisions avec les molécules de celui-ci.

Les premières explications du mouvement brownien furent données, indépendamment, par A. Einstein en 1905 et par M. v. Smoluchowski en 1906. Dans ces premiers modèles, l’inertie de la particule n’était pas prise en compte. Un mode de raisonnement plus élaboré, tenant compte des effets de l’inertie, a été mis au point par P. Langevin en 1908.

2.1. Équation de Langevin

Le modèle de Langevin est un modèle phénoménologique classique, dans lequel on analyse l’effet du fluide sur la particule brownienne de la façon suivante. Raisonant pour simplifier à une dimension, on repère la position de la particule par une abscisse x . Deux forces, caractérisant toutes les deux l’effet du fluide, agissent sur la particule de masse m : une force de frottement visqueux $-m\gamma(dx/dt)$, caractérisée par le coefficient de frottement γ , et une force fluctuante $F(t)$, qui représente les impacts incessants des molécules du fluide sur la particule brownienne. La force $F(t)$ est supposée indépendante de la vitesse de la particule : c’est pour cette dernière une force extérieure, appelée *force de Langevin*.

S’il n’y a pas de force extérieure appliquée dépendant de la position, la particule brownienne est dite “libre”. C’est ce que nous supposons ici. L’équation du mouvement pour la position de la particule brownienne libre est donnée par la loi de Newton,

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -m\gamma \frac{dx}{dt} + F(t), \quad (2.1)$$

ou encore

$$\boxed{m \frac{dv}{dt} = -m\gamma v + F(t), \quad v = \frac{dx}{dt}.} \quad (2.2)$$

L’équation de Langevin – sous l’une ou l’autre des formes (2.1) ou (2.2) – est historiquement le premier exemple d’une équation différentielle stochastique, c’est-à-dire contenant un terme aléatoire $F(t)$. Comme $F(t)$, la solution d’une telle équation est une fonction aléatoire du temps, c’est-à-dire un processus stochastique.

Dans le problème étudié ici, la force de frottement et la force fluctuante représentent deux conséquences du même phénomène physique, les collisions de la particule brownienne avec les molécules du fluide.

² On entend par “lourde” une particule de masse beaucoup plus grande que celle des molécules du fluide.

2.2. Hypothèses sur la force de Langevin

Le fluide (ou bain) est supposé dans un état stationnaire³. En ce qui le concerne, aucun instant ne joue de rôle particulier. La force fluctuante agissant sur la particule brownienne peut donc être modélisée par une fonction aléatoire stationnaire. Par suite, la moyenne⁴ à un temps $\langle F(t) \rangle$ ne dépend pas de t et la moyenne à deux temps $\langle F(t)F(t') \rangle$ ne dépend que de la différence $t - t'$. Le modèle de Langevin contient un certain nombre d'hypothèses supplémentaires sur la force aléatoire.

- On suppose que

$$\langle F(t) \rangle = 0. \quad (2.3)$$

Cette hypothèse est nécessaire pour qu'à l'équilibre la valeur moyenne de la vitesse de la particule soit nulle, comme ce doit être le cas en l'absence de force extérieure appliquée.

- La fonction d'autocorrélation de la force aléatoire,

$$g(\tau) = \langle F(t)F(t + \tau) \rangle, \quad (2.4)$$

est une fonction paire de τ , qui décroît avec $|\tau|$ sur un temps caractéristique τ_c (temps de corrélation). On pose :

$$\int_0^\infty g(\tau) d\tau = D m^2. \quad (2.5)$$

La signification du coefficient D sera précisée par la suite. Le temps de corrélation τ_c de la force de Langevin est de l'ordre du temps de collision avec les molécules du fluide. Si ce temps est beaucoup plus court que les autres temps caractéristiques du problème, comme par exemple le temps de relaxation de la vitesse moyenne à partir d'une valeur initiale bien définie, il est possible d'assimiler $g(\tau)$ à une fonction de Dirac :

$$g(\tau) = 2D m^2 \delta(\tau). \quad (2.6)$$

- Le plus souvent, on suppose de plus, pour fixer les idées – et aussi par commodité de calcul –, que $F(t)$ est un processus aléatoire stationnaire gaussien. Toutes les propriétés statistiques de $F(t)$ sont alors calculables à partir de la seule donnée de la fonction d'autocorrélation $g(\tau)$. Cette hypothèse peut se justifier à partir du théorème de la limite centrale⁵, si l'on tient compte du fait que, par suite des nombreux chocs que subit la particule brownienne, $F(t)$ peut être considérée comme résultant de la superposition d'un grand nombre de fonctions aléatoires de même loi.

³ Le plus souvent, on considérera que le bain est en équilibre thermodynamique.

⁴ La moyenne intervenant ici est définie comme une moyenne d'ensemble sur les variables du bain.

⁵ Voir le chapitre 1.

3. Réponse et relaxation

En l'absence de potentiel extérieur, l'équation de Langevin est une équation différentielle stochastique linéaire. Cette propriété permet de calculer exactement les propriétés moyennes de réponse et de relaxation de la particule brownienne libre.

3.1. Réponse à une perturbation extérieure

En présence d'une force extérieure appliquée $F_{\text{ext.}}(t)$ s'ajoutant à la force aléatoire $F(t)$, l'équation du mouvement de la particule brownienne s'écrit

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -m\gamma \frac{dx}{dt} + F(t) + F_{\text{ext.}}(t), \quad (3.1)$$

ou encore

$$m \frac{dv}{dt} = -m\gamma v + F(t) + F_{\text{ext.}}(t), \quad v = \frac{dx}{dt}. \quad (3.2)$$

En moyenne, on a :

$$m \left\langle \frac{dv}{dt} \right\rangle = -m\gamma \langle v \rangle + F_{\text{ext.}}(t), \quad \langle v \rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt}. \quad (3.3)$$

Pour une force extérieure appliquée harmonique, $F_{\text{ext.}}(t) = \Re e(F_0 e^{-i\omega t})$, la solution de l'équation (3.3) est, en régime stationnaire,

$$\langle v(t) \rangle = \Re e(\langle v_0 \rangle e^{-i\omega t}), \quad (3.4)$$

avec

$$\langle v_0 \rangle = \mathcal{A}(\omega) F_0, \quad (3.5)$$

où $\mathcal{A}(\omega)$ est l'*admittance complexe*, donnée par

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega}. \quad (3.6)$$

Plus généralement, pour une force extérieure $F_{\text{ext.}}(t)$ de transformée de Fourier $F_{\text{ext.}}(\omega)$, la solution $\langle v(t) \rangle$ de l'équation (3.3) a pour transformée de Fourier $\langle v(\omega) \rangle$, avec

$$\langle v(\omega) \rangle = \mathcal{A}(\omega) F_{\text{ext.}}(\omega). \quad (3.7)$$

Dans le modèle de Langevin, la vitesse de la particule brownienne répond linéairement à la force extérieure appliquée. On peut associer à cette réponse un coefficient de transport : la particule brownienne, portant une charge q , soumise à un champ électrique statique E , acquiert la vitesse limite $\langle v \rangle = qE/m\gamma$. Sa mobilité est donc⁶ :

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{E} = \frac{q}{m\gamma}. \quad (3.8)$$

⁶ Aucune confusion n'étant possible avec le potentiel chimique, la mobilité de la particule est désignée simplement ici par μ .

3.2. Évolution de la vitesse à partir d'un état initial bien défini

On suppose qu'il n'y a pas de force extérieure appliquée et qu'à l'instant $t = 0$, la vitesse de la particule a une valeur bien définie, autrement dit non aléatoire,

$$v(t = 0) = v_0. \quad (3.9)$$

La solution de l'équation de Langevin (2.2) pour cette condition initiale s'écrit

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t F(t') e^{-\gamma(t-t')} dt'. \quad (3.10)$$

La vitesse $v(t)$ de la particule brownienne est une fonction aléatoire du temps, non stationnaire, dont nous allons calculer la moyenne et la variance en fonction du temps.

- *Moyenne de la vitesse*

Comme en moyenne la force fluctuante est nulle, il vient :

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t}. \quad (3.11)$$

La vitesse moyenne s'amortit donc, avec le temps de relaxation

$$T_R = \gamma^{-1}. \quad (3.12)$$

- *Variance de la vitesse*

La variance de la vitesse est définie par

$$\sigma_v^2(t) = \langle [v(t) - \langle v(t) \rangle]^2 \rangle, \quad (3.13)$$

ou, de manière équivalente, par

$$\sigma_v^2(t) = \langle v^2(t) \rangle - \langle v(t) \rangle^2. \quad (3.14)$$

Il vient, en faisant appel à la définition (3.13) de $\sigma_v^2(t)$ et à l'expression (3.10) de $v(t)$,

$$\sigma_v^2(t) = \frac{1}{m^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle F(t') F(t'') \rangle e^{-\gamma(t-t')} e^{-\gamma(t-t'')}. \quad (3.15)$$

En prenant pour la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin la forme simplifiée (2.6), on obtient

$$\sigma_v^2(t) = 2D \int_0^t e^{-2\gamma(t-t')} dt', \quad (3.16)$$

soit

$$\sigma_v^2(t) = \frac{D}{\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}). \quad (3.17)$$

À l'instant $t = 0$, la variance de la vitesse est nulle, la vitesse étant en effet certaine. Sous l'effet de la force aléatoire, des fluctuations de vitesse apparaissent. La variance de la vitesse augmente avec le temps. Pour $t \ll T_R$, cette croissance est linéaire :

$$\sigma_v^2(t) \sim 2Dt. \quad (3.18)$$

Il s'agit d'un phénomène de diffusion *dans l'espace des vitesses*. Le paramètre D introduit dans la formule (2.5) apparaît comme le *coefficient de diffusion dans l'espace des vitesses*. Pour $t \gg T_R$, la variance de la vitesse sature à la valeur D/γ .

3.3. Second théorème de fluctuation-dissipation

L'expression (3.17) de $\sigma_v^2(t)$ montre, en faisant appel à la définition (3.14) de cette quantité, qu'au bout d'un temps beaucoup plus long que le temps de relaxation T_R , $\langle v^2(t) \rangle$ tend vers une valeur limite D/γ indépendante de la vitesse initiale v_0 . L'énergie moyenne de la particule, $\langle E(t) \rangle = m\langle v^2(t) \rangle/2$, tend vers la limite correspondante $mD/2\gamma$. La particule brownienne se trouve alors en équilibre avec le bain. Si ce dernier est lui-même en équilibre thermodynamique à la température T , l'énergie moyenne de la particule prend sa valeur d'équipartition $\langle E \rangle = kT/2$. On a alors :

$$\gamma = \frac{m}{kT} D. \quad (3.19)$$

Cette équation relie le coefficient γ qui décrit le frottement – c'est-à-dire la dissipation dans le système –, au coefficient D qui décrit la diffusion dans l'espace des vitesses – c'est-à-dire les fluctuations. En utilisant la définition (2.5) de D , on peut réécrire la formule (3.19) sous la forme

$$\gamma = \frac{1}{mkT} \int_0^\infty \langle F(t)F(t+\tau) \rangle d\tau. \quad (3.20)$$

On montrera dans la suite que cette relation s'étend au cas où la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin n'est pas une fonction de Dirac, pourvu toutefois que l'on ait $\tau_c \ll T_R$.

L'équation (3.20), qui relie directement le coefficient de frottement γ à la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin, est connue sous le nom de *second théorème de fluctuation-dissipation*⁷. Ce théorème traduit le fait que la

⁷ Cette terminologie est due à R. Kubo.

force de frottement et la force fluctuante sont toutes les deux dues aux collisions de la particule brownienne avec les molécules du fluide environnant.

3.4. Évolution de la position à partir d'un état initial bien défini. Diffusion de la particule brownienne dans l'espace

On suppose qu'à l'instant $t = 0$ la position de la particule a la valeur bien définie

$$x(t=0) = 0. \quad (3.21)$$

En intégrant l'expression (3.10) de la vitesse, on obtient, compte tenu de la condition initiale (3.21),

$$x(t) = \frac{v_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \int_0^{t'} F(t'') e^{-\gamma(t'-t'')} dt''. \quad (3.22)$$

La position $x(t)$ de la particule brownienne est elle aussi une fonction aléatoire du temps, non stationnaire, dont nous allons calculer la moyenne et la variance en fonction du temps.

- *Moyenne de la position*

La valeur moyenne de la position évolue de la façon suivante :

$$\langle x(t) \rangle = \frac{v_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}). \quad (3.23)$$

- *Variance de la position*

Pour obtenir la variance de la position, $\sigma_x^2(t)$, on peut par exemple calculer tout d'abord sa dérivée par rapport au temps,

$$\frac{d\sigma_x^2(t)}{dt} = 2 \langle [x(t) - \langle x(t) \rangle] [v(t) - \langle v(t) \rangle] \rangle. \quad (3.24)$$

On a :

$$\frac{d\sigma_x^2(t)}{dt} = \frac{2}{m^2} \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt''' e^{-\gamma(t''-t''')} \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \langle F(t''') F(t') \rangle. \quad (3.25)$$

En prenant pour la fonction de corrélation de la force aléatoire l'expression simplifiée (2.6), il vient

$$\frac{d\sigma_x^2(t)}{dt} = \frac{2D}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2. \quad (3.26)$$

Comme la position initiale de la particule a une valeur bien définie, $\sigma_x^2(t=0) = 0$, et, par suite, on obtient, en intégrant la formule (3.26),

$$\sigma_x^2(t) = \frac{2D}{\gamma^2} \left(t + 2 \frac{e^{-\gamma t} - 1}{\gamma} - \frac{e^{-2\gamma t} - 1}{2\gamma} \right). \quad (3.27)$$

À partir de sa valeur initiale nulle, la variance de la position croît, tout d'abord comme t^3 pour $t \ll T_R$. Pour $t \gg T_R$, elle croît comme $2Dt/\gamma^2$; il en est alors de même de $\langle x^2(t) \rangle$, ce qui est un comportement typique d'un processus de diffusion. Le coefficient de diffusion spatial D_x est relié à D par :

$$D_x = \frac{D}{\gamma^2}. \quad (3.28)$$

3.5. Limite visqueuse de l'équation de Langevin

Le comportement diffusif de la particule brownienne, obtenu pour $t \gg T_R$ dans le cadre du modèle de Langevin, avait été obtenu dans les premières théories du mouvement brownien proposées par A. Einstein en 1905 et M. v. Smoluchowski en 1906. Dans ces théories, on ne s'intéresse qu'à la position de la particule pour des temps assez grands, et pas à sa vitesse. On néglige le terme d'inertie dans l'équation du mouvement (2.1), qui s'écrit alors sous la forme approchée

$$\boxed{m\gamma \frac{dx}{dt} = F(t)}, \quad (3.29)$$

dite équation du mouvement brownien dans la *limite visqueuse*. Cette description simplifiée du mouvement brownien, valable pour des temps assez grands, correspond bien aux observations de J. Perrin.

L'équation (3.29) s'intègre immédiatement, en donnant pour $x(t)$, avec la condition initiale (3.21), l'expression⁸

$$x(t) = \frac{1}{m\gamma} \int_0^t F(t') dt'. \quad (3.30)$$

En prenant pour la fonction de corrélation de la force aléatoire l'expression (2.6), on obtient, quel que soit t ,

$$\langle x^2(t) \rangle = 2D_x t, \quad D_x = \frac{D}{\gamma^2} \quad (3.31)$$

Le mouvement de la particule brownienne est donc, dans ce modèle, diffusif à tout temps.

3.6. Relation d'Einstein

En utilisant les formules (3.8) et (3.28), on obtient une relation entre la mobilité et le coefficient de diffusion spatial de la particule brownienne :

$$\frac{\mu}{D_x} = \frac{q\gamma}{mD}. \quad (3.32)$$

⁸ Lorsque la force $F(t)$ est modélisée par un processus aléatoire stationnaire gaussien de fonction d'autocorrélation $g(\tau) = 2Dm^2\delta(\tau)$, le processus $x(t)$ défini par la formule (3.30) est appelé *processus de Wiener*.

Compte tenu du second théorème de fluctuation-dissipation sous sa forme (3.19), l'équation ci-dessus peut se réécrire

$$\boxed{\frac{\mu}{D_x} = \frac{q}{kT}}. \quad (3.33)$$

C'est la relation d'Einstein entre la mobilité μ , reliée à la dissipation, et le coefficient de diffusion spatial D_x , relié aux fluctuations. C'est une forme du *premier théorème de fluctuation-dissipation*, qui sera établi plus loin de manière plus générale.

La relation d'Einstein entre coefficient de diffusion spatial et mobilité s'obtient aussi de la manière suivante⁹. Dans un circuit ouvert où se trouvent des particules chargées de densité $n(x)$, la densité de courant de conduction en présence d'un champ électrique statique et uniforme E est $J_{\text{cond.}} = nq\langle v \rangle$, avec $\langle v \rangle = \mu E$, et la densité de courant de diffusion (chargé) est $J_{\text{diff.}} = -qD_x \frac{\partial n}{\partial x}$. Le circuit étant ouvert, courant de conduction et courant de diffusion se compensent :

$$J_{\text{cond.}} + J_{\text{diff.}} = 0. \quad (3.34)$$

La densité de particules au point x est donc :

$$n(x) = n(x=0) e^{\langle v \rangle x / D_x}. \quad (3.35)$$

Le système est alors à l'équilibre. On a donc aussi :

$$n(x) = n(x=0) e^{qEx/kT}. \quad (3.36)$$

En identifiant les expressions (3.35) et (3.36) de la densité $n(x)$, et compte tenu de la définition de la mobilité, on obtient la relation d'Einstein (3.33).

4. Fluctuations de vitesse à l'équilibre

On s'intéresse ici à la dynamique des fluctuations de vitesse lorsque la particule brownienne est en équilibre avec le bain. On suppose, comme précédemment, que celui-ci est en équilibre thermodynamique à la température T . Comme, dans l'état d'équilibre, $\langle v(t) \rangle = 0$, on a, en posant $\delta v(t) = v(t) - \langle v(t) \rangle$,

$$\langle \delta v(t) \delta v(t') \rangle = \langle v(t) v(t') \rangle. \quad (4.1)$$

Pour obtenir l'évolution de la vitesse de la particule brownienne à l'équilibre, on commence par écrire la solution¹⁰ $v(t)$ de l'équation de Langevin avec la condition initiale $v(t=t_0) = v_0$:

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma(t-t_0)} + \frac{1}{m} \int_{t_0}^t F(t') e^{-\gamma(t-t')} dt'. \quad (4.2)$$

⁹ C'est le raisonnement initial d'A. Einstein.

¹⁰ L'équation (4.2) est la généralisation de l'équation (3.10) pour un instant initial t_0 quelconque.

On suppose ensuite que l'instant initial t_0 est reporté à $-\infty$; la particule brownienne se trouve alors à l'instant t en équilibre avec le bain, et sa vitesse est

$$v(t) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t F(t') e^{-\gamma(t-t')} dt'. \quad (4.3)$$

La valeur de la vitesse initiale est "oubliée". La vitesse de la particule brownienne à l'équilibre avec le bain est un processus aléatoire stationnaire.

4.1. Fonction de corrélation entre la force de Langevin et la vitesse

À partir de l'équation (4.3), on calcule la fonction de corrélation $\langle v(t)F(t') \rangle$:

$$\langle v(t)F(t') \rangle = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t \langle F(t'')F(t') \rangle e^{-\gamma(t-t'')} dt''. \quad (4.4)$$

En prenant pour fonction d'autocorrélation de la force de Langevin l'expression simplifiée (2.6), on obtient

$$\langle v(t)F(t') \rangle = 2Dm \int_{-\infty}^t \delta(t' - t'') e^{-\gamma(t-t'')} dt'', \quad (4.5)$$

d'où l'on déduit

$$\langle v(t)F(t') \rangle = \begin{cases} 2Dm e^{-\gamma(t-t')}, & t' < t, \\ 0, & t' > t. \end{cases} \quad (4.6)$$

La vitesse de la particule brownienne à l'instant t n'est donc pas corrélée avec la force de Langevin à un instant $t' > t$.

En réalité, le temps de corrélation τ_c de la force de Langevin n'est pas nul et le résultat (4.6) n'est correct que pour $|t - t'| \gg \tau_c$. L'existence d'un temps τ_c fini a pour effet d'adoucir la singularité présente dans l'expression (4.6), la fonction de corrélation $\langle v(t)F(t') \rangle$ passant en fait continûment d'une valeur de l'ordre de $2Dm$ à 0, sur un intervalle de temps de l'ordre de τ_c . L'allure, à τ_c fini, de la courbe représentant la fonction de corrélation $\langle v(t)F(t') \rangle$ en fonction de t' , t étant fixé, est représentée sur la Fig. 1.

Fig. 1. Fonction de corrélation entre la force de Langevin et la vitesse, à τ_c fini

4.2. Fonction d'autocorrélation de la vitesse

La fonction d'autocorrélation de la vitesse s'écrit par exemple, en faisant appel à l'expression (4.3) de $v(t)$,

$$\langle v(t)v(t') \rangle = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t \langle F(t'')v(t') \rangle e^{-\gamma(t-t'')} dt''. \quad (4.7)$$

Si, en première approximation, on néglige le temps de corrélation τ_c , il vient, en tenant compte de l'expression (4.6) de la fonction de corrélation entre la force de Langevin et la vitesse,

$$\langle v(t)v(t') \rangle = \frac{D}{\gamma} e^{-\gamma|t-t'|}. \quad (4.8)$$

La fonction d'autocorrélation $\langle v(t)v(t') \rangle$ de la vitesse de la particule brownienne à l'équilibre décroît donc exponentiellement avec une constante de temps $T_R = \gamma^{-1}$. Négliger τ_c conduit ainsi à une fonction d'autocorrélation de la vitesse à l'équilibre en "toile de tente".

Cette singularité disparaît lorsque l'on tient compte du fait que le temps τ_c est en réalité fini. On peut montrer alors que le départ de la fonction d'autocorrélation de la vitesse est parabolique¹¹ (Fig. 2).

Fig. 2. Fonction d'autocorrélation de la vitesse, à τ_c fini

4.3. Théorème de régression classique

À la limite $\tau_c \rightarrow 0$, l'évolution pour $t \geq t'$ de la valeur moyenne à deux temps $\langle v(t)v(t') \rangle$ est donc décrite par l'équation différentielle

$$\frac{d}{dt} \langle v(t)v(t') \rangle = -\gamma \langle v(t)v(t') \rangle, \quad t \geq t'. \quad (4.9)$$

¹¹ Nous établirons plus loin cette propriété (voir la formule (5.19)).

Il s'agit de l'évolution d'une valeur moyenne à l'équilibre. On note que l'équation (4.9) a la même forme que l'équation différentielle décrivant la relaxation de la valeur moyenne hors d'équilibre de la vitesse, c'est-à-dire

$$\frac{d}{dt}\langle v(t) \rangle = -\gamma \langle v(t) \rangle, \quad t \geq 0. \quad (4.10)$$

Cette propriété, qui permet de calculer simplement la disparition ou encore la "régression" des fluctuations de vitesse à partir de l'évolution de la valeur moyenne de la vitesse, est appelée *théorème de régression* classique. Dans l'équation (4.9), la moyenne – qui est une moyenne à l'équilibre –, a le sens d'une moyenne d'ensemble portant à la fois sur les variables du bain et sur celles de la particule en équilibre avec le bain, tandis que dans l'équation (4.10), la moyenne – qui est une moyenne hors d'équilibre –, est une moyenne d'ensemble sur les variables du bain.

4.4. Premier théorème de fluctuation-dissipation

D'après la formule (4.8), on a, pour la particule brownienne en équilibre avec le bain,

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \langle v^2(0) \rangle e^{-\gamma|t|}, \quad (4.11)$$

les instants 0 et t étant deux instants où l'équilibre est réalisé. Le bain étant à l'équilibre thermodynamique à la température T , il vient

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{kT}{m} e^{-\gamma|t|}, \quad (4.12)$$

expression d'où l'on déduit, par transformation de Fourier-Laplace, l'égalité

$$\int_0^\infty \langle v(t)v(0) \rangle e^{i\omega t} dt = \frac{kT}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega}. \quad (4.13)$$

En se reportant à la définition (3.6) de l'admittance complexe, on vérifie alors la relation

$$\boxed{\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle v(t)v(0) \rangle e^{i\omega t} dt} \quad (4.14)$$

entre l'admittance complexe $\mathcal{A}(\omega)$, qui décrit la réponse à une perturbation extérieure harmonique, et la fonction d'autocorrélation de la vitesse dans l'état d'équilibre. Cette relation importante est connue sous le nom de *premier théorème de fluctuation-dissipation*¹². On aurait pu l'obtenir également en appliquant la théorie de la réponse linéaire et les formules de Kubo au système isolé constitué par la particule brownienne couplée avec le bain.

¹² Voir la note 7.

5. Analyse harmonique du modèle de Langevin

L'équation de Langevin du mouvement brownien est une équation différentielle stochastique linéaire. Une méthode standard pour résoudre ce type d'équation est l'analyse harmonique, qui s'applique aux processus aléatoires stationnaires¹³. La force fluctuante $F(t)$ est, par hypothèse, un tel processus. Il en est de même de la vitesse $v(t)$ de la particule, à condition toutefois que celle-ci se trouve en contact avec le bain depuis un temps suffisamment long.

Nous nous proposons de reprendre par cette méthode l'étude des fluctuations de vitesse de la particule brownienne à l'équilibre. Il est ainsi possible, plus facilement que par l'étude temporelle directe, de traiter le cas d'un temps τ_c fini. Nous supposerons dans tout ce qui suit que le bain est en équilibre thermodynamique à la température T .

5.1. Relation entre les densités spectrales de la force fluctuante et de la vitesse de la particule brownienne

Les transformées de Fourier $F(\omega)$ de la force aléatoire et $v(\omega)$ de la vitesse de la particule brownienne sont définies par¹⁴

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{i\omega t} dt \quad (5.1)$$

et par

$$v(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} v(t) e^{i\omega t} dt. \quad (5.2)$$

Étant donné qu'il s'agit de processus aléatoires stationnaires, ces transformées de Fourier sont obtenues en travaillant sur un grand intervalle de largeur finie \mathcal{T} de l'axe des temps, la limite $\mathcal{T} \rightarrow \infty$ étant effectuée à la fin des calculs. Clairement, l'intervalle \mathcal{T} choisi doit être grand devant les temps caractéristiques d'évolution, ce qui signifie en pratique $\mathcal{T} \gg T_R$. Les quantités $F(\omega)$ et $v(\omega)$ sont reliées par

$$v(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega} F(\omega). \quad (5.3)$$

La *densité spectrale* $S_F(\omega)$ de la force aléatoire, définie par

$$S_F(\omega) = \lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} \frac{1}{\mathcal{T}} \langle |F(\omega)|^2 \rangle, \quad (5.4)$$

¹³ Voir le chapitre 2.

¹⁴ Pour simplifier, nous gardons, comme à l'habitude, la même notation pour la force aléatoire $F(t)$ et pour sa transformée de Fourier $F(\omega)$, ainsi que pour la vitesse de la particule brownienne $v(t)$ et pour sa transformée de Fourier $v(\omega)$.

et la densité spectrale $S_v(\omega)$ de la vitesse, définie de manière analogue, sont reliées par

$$S_v(\omega) = \frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} S_F(\omega). \quad (5.5)$$

La densité spectrale de la vitesse est donc le produit d'une lorentzienne de largeur γ par la densité spectrale de la force aléatoire.

D'après le théorème de Wiener-Khintchine, densité spectrale et fonction d'autocorrélation d'un processus aléatoire stationnaire sont transformées de Fourier l'une de l'autre. La fonction d'autocorrélation $g(\tau)$ de la force aléatoire étant une fonction très "piquée" autour de $\tau = 0$ et de largeur τ_c , la densité spectrale correspondante $S_F(\omega)$ est une fonction très large, de largeur de l'ordre de τ_c^{-1} .

5.2. Fonction d'autocorrélation de la vitesse : cas du bruit blanc

Supposons dans un premier temps que la densité spectrale de la force aléatoire est indépendante de la fréquence (bruit blanc) :

$$S_F(\omega) = S_F. \quad (5.6)$$

D'après le théorème de Wiener-Khintchine, la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire est dans ce cas une fonction delta :

$$g(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S_F e^{-i\omega\tau} d\omega = S_F \delta(\tau). \quad (5.7)$$

Supposer que le bruit est blanc revient à négliger le temps de corrélation de la force de Langevin. L'expression (5.7) est en effet de la forme (2.6), avec

$$S_F = 2D m^2. \quad (5.8)$$

À partir de l'équation (5.5), on peut, en utilisant une nouvelle fois le théorème de Wiener-Khintchine, écrire la fonction d'autocorrélation de la vitesse de la particule brownienne en équilibre avec le bain comme l'intégrale

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} S_F e^{-i\omega t} d\omega, \quad (5.9)$$

expression d'où l'on déduit, après intégration,

$$\boxed{\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{S_F}{2m^2\gamma} e^{-\gamma|t|}.} \quad (5.10)$$

Le bain étant supposé en équilibre thermodynamique à la température T , il vient :

$$\gamma = \frac{1}{2mkT} S_F. \quad (5.11)$$

Comme on a

$$S_F = S_F(\omega = 0) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau) d\tau, \quad (5.12)$$

on déduit de la formule (5.11) la relation

$$\gamma = \frac{1}{2mkT} \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau) d\tau. \quad (5.13)$$

La fonction $g(\tau)$ étant paire, ce résultat n'est autre que le second théorème de fluctuation-dissipation (3.20).

5.3. Généralisation à un bruit coloré

Le temps de corrélation τ_c étant en réalité fini, la densité spectrale de la force aléatoire n'est pas une constante, mais une fonction très large, de largeur de l'ordre de τ_c^{-1} . Un tel bruit peut être dit *coloré*.

Prenons par exemple pour $S_F(\omega)$ une lorentzienne de largeur $\omega_c = \tau_c^{-1}$,

$$S_F(\omega) = S_F \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2}, \quad (5.14)$$

ce qui revient à choisir pour la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin la forme¹⁵

$$g(\tau) = \frac{1}{2\pi} S_F \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2} e^{-i\omega\tau} d\omega = \frac{\omega_c S_F}{2} e^{-\omega_c|\tau|}. \quad (5.15)$$

Il en résulte, d'après la formule (5.5), que $S_v(\omega)$ est de la forme

$$S_v(\omega) = \frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} S_F \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2}. \quad (5.16)$$

On peut de nouveau utiliser le théorème de Wiener-Khintchine pour calculer la fonction d'autocorrélation de la vitesse :

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} S_F \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2} e^{-i\omega t} d\omega, \quad (5.17)$$

expression d'où l'on déduit, après intégration,

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{1}{2m^2\gamma} S_F \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 - \gamma^2} \left(e^{-\gamma|t|} - \frac{\gamma}{\omega_c} e^{-\omega_c|t|} \right). \quad (5.18)$$

¹⁵ Une telle expression de $g(\tau)$ peut se justifier à partir de certains modèles microscopiques de l'interaction de la particule brownienne avec le bain.

Ce résultat montre que la fonction d'autocorrélation de la vitesse se comporte de manière parabolique pour $|t| \ll \tau_c$ (Fig. 2) : la singularité qui apparaît lorsque l'on néglige τ_c a effectivement disparu.

Notons enfin que, même dans le cas d'un bruit coloré, le second théorème de fluctuation-dissipation s'écrit encore sous la forme (3.20). Comme le montre la formule (5.18), on a en effet dans ce cas, pour $t = 0$,

$$\langle v^2(0) \rangle = \frac{1}{2m^2\gamma} S_F \frac{\omega_c}{\omega_c + \gamma}, \quad (5.19)$$

expression qui se réduit à $S_F/2m^2\gamma$ lorsque $\gamma \ll \omega_c$ ($\tau_c \ll T_R$). Cette quantité s'identifie donc à $\langle v^2(0) \rangle = kT/m$, ce qui démontre la validité de la relation (3.20) même lorsque la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin n'est pas assimilée à une fonction de Dirac, pourvu que l'on ait $\tau_c \ll T_R$.

6. Échelles de temps

Comme le montre la formule (5.18), deux constantes de temps interviennent dans la dynamique des fluctuations de vitesse de la particule brownienne libre, l'une très courte, de l'ordre du temps de corrélation de la force aléatoire ou temps de collision τ_c , l'autre beaucoup plus longue, égale au temps de relaxation $T_R = \gamma^{-1}$ de la vitesse moyenne de la particule. Le poids relatif des termes en $e^{-\omega_c t}$ et en $e^{-\gamma t}$ est d'ordre $\gamma/\omega_c \ll 1$. Pour que les fluctuations de vitesse régressent, c'est-à-dire décroissent sensiblement, un temps au moins de l'ordre de T_R est nécessaire. La vitesse est donc essentiellement une variable *lente*, tandis que la force aléatoire est une variable *rapide*. Cette séparation des échelles de temps,

$$\tau_c \ll T_R, \quad (6.1)$$

cruciale dans le modèle de Langevin, se produit effectivement lorsque la particule brownienne est beaucoup plus lourde que les molécules du fluide environnant.

Dans l'équation de Langevin (2.2) figure une opération de dérivation d/dt , dans laquelle dt ne représente pas un intervalle de temps infinitésimal mais un intervalle de temps fini pendant lequel un changement de la vitesse de la particule se produit. Cet intervalle de temps Δt est beaucoup plus long que le temps de collision τ_c , puisque l'évolution de la vitesse de la particule brownienne découle des nombreux chocs qu'elle subit de la part des molécules du bain. Par ailleurs, l'équation de Langevin décrivant la relaxation des fluctuations moyennes de vitesse, Δt reste petit par rapport au temps de relaxation T_R . L'équation de Langevin décrit donc une évolution de la vitesse de la particule brownienne sur une échelle de temps intermédiaire Δt comprise entre τ_c et T_R :

$$\tau_c \ll \Delta t \ll T_R. \quad (6.2)$$

Bibliographie

- L. BACHELIER, *Théorie de la spéculation*, Thèse publiée dans les Annales Scientifiques de l'École Normale Supérieure **17**, 21 (1900), rééditée aux Éditions Jacques Gabay, Paris, 1995.
- P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- C. COHEN-TANNOUJJI, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977–1978.
- C.W. GARDINER, *Handbook of stochastic methods*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- N.G. VAN KAMPEN, *Stochastic processes in physics and chemistry*, Second edition, North-Holland, Amsterdam, 1992.
- R. KUBO, *The fluctuation-dissipation theorem*, Rep. Prog. Phys. **29**, 255 (1966).
- R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- P. NOZIÈRES, *Cours du Collège de France*, non publié, 1993–1994.
- J. PERRIN, *Les atomes*, 1913, texte réédité dans la collection Champs, Flammarion, Paris, 1991.
- F. REIF, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw Hill, Singapour, 1965.
- G.E. UHLENBECK and L.S. ORNSTEIN, *On the theory of the Brownian motion*, Phys. Rev. **36**, 823 (1930) ; reproduit dans *Selected papers on noise and stochastic processes* (N. WAX editor), Dover Publications, New York, 1954.