

26. Mouvement brownien (2) : équation de Fokker-Planck

1. Processus de Markov

Pour caractériser complètement un processus stochastique $X(t)$, il est en principe nécessaire¹ de connaître toutes les densités de probabilité conjointes $p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n)$. Toutefois, certains processus stochastiques peuvent être décrits de manière plus simple. C'est notamment le cas des *processus de Markov*, qui interviennent dans l'étude du mouvement brownien.

1.1. Probabilité conditionnelle élémentaire

De manière générale, chaque probabilité conjointe² $p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n)$ peut s'exprimer en fonction de $p_1(x_1, t_1)$ et des *probabilités conditionnelles* $p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1), \dots, p_{1|n-1}(x_n, t_n|x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_{n-1}, t_{n-1})$:

$$p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) = p_1(x_1, t_1) p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1) \dots p_{1|n-1}(x_n, t_n|x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}). \quad (1.1)$$

Par définition, un processus stochastique est un *processus de Markov* si, pour des instants quelconques $t_1 < t_2 < \dots < t_n$, et pour tout n ,

$$p_{1|n-1}(x_n, t_n|x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}) = p_{1|1}(x_n, t_n|x_{n-1}, t_{n-1}). \quad (1.2)$$

Une fois arrivé en x_{n-1} à l'instant t_{n-1} , après être passé par x_1 à t_1 , x_2 à t_2 , \dots , x_{n-1} à t_{n-1} , un processus de Markov évolue ensuite d'une manière qui ne dépend que de x_{n-1} . Autrement dit, l'évolution d'un processus markovien à partir d'un instant donné ne dépend que de l'état du processus à cet instant et non de son histoire antérieure.

La quantité centrale pour la description d'un processus de Markov est donc la probabilité conditionnelle $p_{1|1}(x', t'|x, t)$, c'est-à-dire la probabilité pour que le

¹ Voir le chapitre 2.

² Par commodité, les densités de probabilité sont appelées ici simplement *probabilités*.

processus prenne la valeur x' à l'instant t' , compte tenu de ce que sa valeur à l'instant t était x . Pour un processus de Markov, l'équation (1.1) s'écrit en effet :

$$p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) = p_1(x_1, t_1) p_{1|1}(x_2, t_2 | x_1, t_1) \dots p_{1|1}(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}). \quad (1.3)$$

Toutes les probabilités conjointes sont donc déterminées si l'on connaît la probabilité p_1 et la probabilité conditionnelle $p_{1|1}$, dite *probabilité conditionnelle élémentaire* ou *probabilité de transition*.

Si le processus de Markov considéré est stationnaire, la probabilité p_1 ne dépend pas du temps. On peut alors considérer qu'elle représente la distribution d'équilibre que l'on atteint au bout d'un temps τ suffisamment long, quel que soit l'état x_0 d'où l'on parte. Dans ce cas, on a

$$p_1(x) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} p_{1|1}(x, \tau | x_0). \quad (1.4)$$

Le processus de Markov est alors entièrement défini par la donnée de la probabilité de transition.

1.2. Équation de Chapman-Kolmogorov

On a, de manière générale, l'identité

$$p_{1|1}(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int p_{1|1}(x_2, t_2 | x_1, t_1) p_{1|2}(x_3, t_3 | x_1, t_1; x_2, t_2) dx_2. \quad (1.5)$$

Dans le cas d'un processus de Markov, compte tenu de la relation (1.2), cette identité s'écrit sous la forme d'une équation fonctionnelle pour la probabilité $p_{1|1}$:

$$p_{1|1}(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int p_{1|1}(x_2, t_2 | x_1, t_1) p_{1|1}(x_3, t_3 | x_2, t_2) dx_2. \quad (1.6)$$

Cette équation, établie par M. v. Smoluchowski en 1906, puis par S. Chapman en 1916 et A. Kolmogorov en 1931, est connue, dans le contexte du mouvement brownien, sous le nom d'*équation de Smoluchowski*, et, plus généralement, sous le nom d'*équation de Chapman-Kolmogorov*. Cette équation fonctionnelle non linéaire, relativement complexe, exprime une contrainte à laquelle doit satisfaire la probabilité de transition d'un processus de Markov ; elle possède beaucoup de solutions.

1.3. Établissement d'une équation d'évolution à partir de l'équation de Chapman-Kolmogorov

Supposons qu'à l'instant initial t_0 on possède sur le système une certaine information, caractérisée par la fonction de distribution $f(x_0, t_0)$. On a, à l'instant t ,

$$f(x, t) = \int p_{1|1}(x, t | x_0, t_0) f(x_0, t_0) dx_0, \quad (1.7)$$

et, de même, à l'instant $t + \Delta t$,

$$f(x, t + \Delta t) = \int p_{1|1}(x, t + \Delta t | x_0, t_0) f(x_0, t_0) dx_0. \quad (1.8)$$

On cherche à relier directement $f(x, t + \Delta t)$ et $f(x, t)$, sans passer par l'intermédiaire de la distribution initiale. Comme le processus est un processus de Markov, la probabilité de transition $p_{1|1}$ vérifie l'équation de Chapman-Kolmogorov (1.6), que l'on peut écrire sous la forme

$$p_{1|1}(x, t + \Delta t | x_0, t_0) = \int p_{1|1}(x', t | x_0, t_0) p_{1|1}(x, t + \Delta t | x', t) dx'. \quad (1.9)$$

En reportant cette relation dans l'expression (1.8) de $f(x, t + \Delta t)$, on obtient

$$f(x, t + \Delta t) = \iint p_{1|1}(x', t | x_0, t_0) p_{1|1}(x, t + \Delta t | x', t) f(x_0, t_0) dx' dx_0, \quad (1.10)$$

soit, en utilisant l'équation (1.7),

$$f(x, t + \Delta t) = \int f(x', t) p_{1|1}(x, t + \Delta t | x', t) dx'. \quad (1.11)$$

Il est ainsi possible, dans le cas d'un processus de Markov, de relier directement $f(x, t + \Delta t)$ et $f(x, t)$, sans faire intervenir la distribution initiale.

Si le processus aléatoire $X(t)$ est stationnaire, la probabilité de transition $p_{1|1}(x, t + \Delta t | x', t)$ ne dépend pas séparément de $t + \Delta t$ et de t , mais seulement de la différence de ces deux temps, et l'on peut réécrire l'équation d'évolution (1.11) sous la forme

$$f(x, t + \Delta t) = \int f(x', t) p_{1|1}(x, \Delta t | x') dx'. \quad (1.12)$$

2. La vitesse de la particule brownienne comme processus de Markov

Revenant au modèle de Langevin du mouvement brownien³, on cherche à déterminer l'évolution au cours du temps de la *fonction de distribution des vitesses* de la particule brownienne.

Par définition, cette quantité, notée $f(v, t)$, est la densité de probabilité pour qu'à l'instant t la vitesse de la particule soit comprise entre v et $v + dv$. Cette fonction de distribution donne accès, à chaque instant, à des quantités telles que

³ Voir le chapitre 25.

la moyenne ou la variance de la vitesse de la particule, ainsi qu'à des moments de la vitesse d'ordre plus élevé.

La vitesse de la particule brownienne obéit à l'équation de Langevin, rappelée ci-dessous :

$$m \frac{dv}{dt} = -m\gamma v + F(t). \quad (2.1)$$

Dans le cas où la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire est une fonction de Dirac, la force aléatoire $F(t)$ n'a aucune "mémoire" des instants antérieurs à t ($\langle F(t)v(t') \rangle = 0$ si $t > t'$). Alors, comme l'équation différentielle (2.1) est du premier ordre, l'évolution de la vitesse à partir de l'instant t ne dépend que de la valeur de la vitesse à cet instant, et non de sa valeur aux instants antérieurs. La vitesse $v(t)$ de la particule brownienne est donc, dans ce cas, un processus de Markov. Cette propriété reste encore approximativement vraie lorsque l'on prend en compte le temps de corrélation fini τ_c de la force aléatoire, pourvu toutefois que celui-ci soit beaucoup plus petit que le temps caractéristique γ^{-1} des fluctuations moyennes de vitesse, autrement dit pourvu que l'on ait séparation stricte des échelles de temps τ_c et $T_R = \gamma^{-1}$.

La fonction de distribution des vitesses $f(v, t)$ obéit alors, pour un intervalle de temps $\Delta t \gg \tau_c$, à l'équation d'évolution (1.12), réécrite ci-dessous avec les notations appropriées :

$$f(v, t + \Delta t) = \int f(v', t) p_{1|1}(v, \Delta t|v') dv'. \quad (2.2)$$

Il est possible, sous certaines conditions, de déduire de l'équation (2.2) pour $f(v, t)$ une équation aux dérivées partielles, l'équation de Fokker-Planck. C'est l'objet du *développement de Kramers-Moyal*.

3. Développement de Kramers-Moyal

Le mouvement aléatoire de la particule brownienne est le résultat de l'agitation continue des molécules du bain. Les chocs de ces molécules modifient un peu la vitesse de la particule brownienne, mais, celle-ci ayant une masse beaucoup plus grande que celle de ces dernières, les transferts de quantité de mouvement restent faibles par rapport à la quantité de mouvement de la particule.

Il est intéressant de tenir compte, dans la probabilité de transition $p_{1|1}(v, \Delta t|v')$, du fait que les variations de vitesse $w = v - v'$ sont beaucoup plus petites que la vitesse v . Dans ce but, considérant la probabilité de transition $p_{1|1}(v, \Delta t|v')$ comme une fonction $p_{1|1}(w, v - w, \Delta t)$ de la variation de vitesse w et de la vitesse initiale $v' = v - w$, on réécrit l'équation d'évolution (2.2) sous la forme

$$f(v, t + \Delta t) = \int f(v - w, t) p_{1|1}(w, v - w, \Delta t) dw, \quad (3.1)$$

où $p_{1|1}(w, v - w, \Delta t)$ représente la distribution conditionnelle de la variation de vitesse w , la vitesse initiale $v' = v - w$ étant fixée.

3.1. Moments de la variation de vitesse

Pour simplifier l'écriture, nous notons dans ce paragraphe v (et non v') le second argument, supposé fixé, de la probabilité conditionnelle $p_{1|1}$. Pour $\Delta t \ll \gamma^{-1}$, les moments de la variation de vitesse w se déduisent de l'équation de Langevin intégrée sur un intervalle de temps Δt , c'est-à-dire

$$w = -\gamma v \Delta t + \frac{1}{m} \int_t^{t+\Delta t} F(t') dt'. \quad (3.2)$$

- Le premier moment de w ,

$$\langle w \rangle = \int w p_{1|1}(w, v, \Delta t) dw, \quad (3.3)$$

est la variation moyenne⁴ de la vitesse pendant le temps Δt . La force de Langevin étant nulle en moyenne, il vient, d'après l'équation de Langevin intégrée (3.2),

$$\langle w \rangle \sim -\gamma v \Delta t. \quad (3.4)$$

Le premier moment de w est proportionnel à Δt .

- Le second moment de w ,

$$\langle w^2 \rangle = \int w^2 p_{1|1}(w, v, \Delta t) dw, \quad (3.5)$$

se calcule en prenant la moyenne de l'équation obtenue en élevant au carré les deux membres de l'équation de Langevin intégrée (3.2). Il vient :

$$w^2 = \gamma^2 v^2 (\Delta t)^2 - \frac{2}{m} \gamma v \Delta t \int_t^{t+\Delta t} F(t') dt' + \frac{1}{m^2} \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' F(t') F(t''). \quad (3.6)$$

La fonction d'autocorrélation de la force aléatoire, $\langle F(t') F(t'') \rangle = g(t' - t'')$, décroît sur un temps de l'ordre de τ_c . Pour $\Delta t \gg \tau_c$, on peut prendre l'expression approchée⁵ $g(\tau) = 2Dm^2\delta(\tau)$. On obtient alors, au premier ordre en Δt ,

$$\langle w^2 \rangle \sim 2D \Delta t. \quad (3.7)$$

• De même, tous les moments $\langle w^n \rangle = \int w^n p_{1|1}(w, v, \Delta t) dw$ contiennent une contribution du premier ordre en Δt , que l'on peut noter $M_n \Delta t$. De manière générale, les quantités M_n peuvent dépendre de v .

⁴ La moyenne définie ici est équivalente à la moyenne d'ensemble sur les variables du bain.

⁵ Voir le chapitre 25.

3.2. Le développement

Le produit $f(v-w, t) p_{1|1}(w, v-w, \Delta t)$ peut être développé en série de Taylor⁶ de w :

$$f(v-w, t) p_{1|1}(w, v-w, \Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} w^n \frac{\partial^n}{\partial v^n} (f(v, t) p_{1|1}(w, v, \Delta t)). \quad (3.8)$$

En reportant cette expression dans l'équation d'évolution (3.1), on obtient

$$f(v, t + \Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int w^n \frac{\partial^n}{\partial v^n} (f(v, t) p_{1|1}(w, v, \Delta t)) dw, \quad (3.9)$$

soit

$$f(v, t + \Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial v^n} (\langle w^n \rangle f(v, t)), \quad \tau_c \ll \Delta t \ll \gamma^{-1}. \quad (3.10)$$

Cette formule, connue sous le nom de développement de Kramers-Moyal, a été établie par H.A. Kramers en 1940 et J.E. Moyal en 1949.

Comme tous les moments $\langle w^n \rangle$ possèdent une contribution $M_n \Delta t$ du premier ordre en Δt , l'équation (3.10) donne, en ne conservant que les termes d'ordre Δt ,

$$f(v, t + \Delta t) - f(v, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial v^n} (M_n f) \Delta t. \quad (3.11)$$

En faisant formellement tendre Δt vers zéro, on obtient l'équation aux dérivées partielles vérifiée par la fonction de distribution des vitesses $f(v, t)$:

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial v^n} (M_n f).} \quad (3.12)$$

4. Équation de Fokker-Planck

4.1. Établissement de l'équation

Le rapport entre deux termes successifs du membre de droite de l'équation (3.12) est d'ordre w_c/v , où w_c représente la variation typique de vitesse sur un temps τ_c et v une valeur typique de la vitesse. On a

$$w_c^2 \sim 2D \tau_c, \quad v^2 \sim \frac{kT}{m}, \quad (4.1)$$

⁶ La dépendance de $p_{1|1}$ par rapport à son premier argument w est maintenue telle quelle. Il n'est en effet pas possible de développer par rapport à cet argument puisque $p_{1|1}(w, v, \Delta t)$ varie rapidement avec w .

où D est le coefficient de diffusion dans l'espace des vitesses. En utilisant le second théorème de fluctuation-dissipation⁷ sous la forme de la relation $\gamma = mD/kT$, on obtient

$$\frac{w_c^2}{v^2} \sim D\tau_c \frac{m}{kT} \sim \gamma\tau_c. \quad (4.2)$$

Les termes d'ordre successif décroissent comme des puissances de $\gamma\tau_c$.

Conservant alors seulement les deux premiers termes du développement de Kramers-Moyal, on écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial v}(M_1 f) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2}(M_2 f). \quad (4.3)$$

L'équation (4.3) pour la fonction de distribution des vitesses est l'équation de Fokker-Planck.

Comme l'équation de Langevin, l'équation de Fokker-Planck est valable dans la limite $\gamma\tau_c \ll 1$, c'est-à-dire dans la limite d'une séparation stricte des échelles de temps ($\tau_c \ll T_R$).

Lorsque la force de Langevin elle-même est gaussienne, l'équation de Fokker-Planck est exacte. En effet, dans ce cas les moments d'ordre supérieur à deux du transfert de vitesse sont d'ordre supérieur ou égal à $(\Delta t)^2$ et il n'existe que deux termes non nuls dans le développement de Kramers-Moyal.

4.2. L'équation de Fokker-Planck comme équation de conservation dans l'espace des vitesses

D'après l'équation de Langevin pour la particule brownienne libre, on a

$$M_1 = -\gamma v, \quad M_2 = 2D. \quad (4.4)$$

L'équation de Fokker-Planck correspondante s'écrit donc

$$\frac{\partial f(v, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v}(\gamma v f(v, t)) + \frac{\partial^2}{\partial v^2}(D f(v, t)). \quad (4.5)$$

Elle a la forme d'une équation de continuité,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial v} = 0, \quad (4.6)$$

avec le courant

$$J = -\gamma v f - D \frac{\partial f}{\partial v}. \quad (4.7)$$

⁷ Voir le chapitre 25.

L'évolution de la solution de l'équation de Fokker-Planck est ainsi décrite par l'image hydrodynamique d'un écoulement continu dans l'espace des vitesses. Le courant correspondant est la somme d'un courant de convection $-\gamma v f$ et d'un courant de diffusion $-D\partial f/\partial v$ (formule (4.4)).

4.3. Solution stationnaire

En régime stationnaire, f ne dépend pas de t , et donc J ne dépend pas de v . On intègre alors l'équation (4.4) en appliquant par exemple la méthode de variation de la constante. La seule solution normalisable est obtenue en faisant $J = 0$:

$$f(v) = \text{Cste.} \exp\left(-\frac{\gamma v^2}{2D}\right). \quad (4.8)$$

Autrement dit, à une dimension, un état stationnaire est un état à courant nul⁸.

Si le bain est en équilibre thermodynamique à la température T , la solution stationnaire (4.5) de l'équation de Fokker-Planck doit correspondre à la distribution de Maxwell-Boltzmann à la température T , ce qui est effectivement le cas, compte tenu du second théorème de fluctuation-dissipation $\gamma = mD/kT$.

4.4. Résolution

On recherche la *solution fondamentale* de l'équation de Fokker-Planck. Par définition, c'est la solution qui correspond à la condition initiale $f(v, t = 0) = \delta(v - v_0)$, où la vitesse initiale v_0 est bien définie (non aléatoire).

On définit la transformée de Fourier par rapport à v de la solution fondamentale :

$$f(\xi, t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(v, t) e^{i\xi v} dv. \quad (4.9)$$

À l'instant initial, on a

$$f(\xi, t = 0) = e^{i\xi v_0}. \quad (4.10)$$

L'équation de Fokker-Planck (4.2) devient, après transformation de Fourier, une équation aux dérivées partielles du premier ordre pour $f(\xi, t)$:

$$\frac{\partial f(\xi, t)}{\partial t} + \gamma \xi \frac{\partial f(\xi, t)}{\partial \xi} = -D\xi^2 f(\xi, t). \quad (4.11)$$

On peut montrer que la solution générale de l'équation (4.8) est de la forme

$$f(\xi, t) = \psi[\xi e^{-\gamma t}] \exp\left(-\frac{D}{\gamma} \frac{\xi^2}{2}\right), \quad (4.12)$$

⁸ Cette propriété disparaît en dimension supérieure, où il existe des états stationnaires à courant non nul.

où ψ est une fonction arbitraire, que l'on choisit de manière à ce que la condition initiale (4.7) soit vérifiée :

$$\psi(\xi) = e^{i\xi v_0} \exp\left(\frac{D}{\gamma} \frac{\xi^2}{2}\right). \quad (4.13)$$

Il vient donc :

$$f(\xi, t) = \exp(i\xi e^{-\gamma t} v_0) \exp\left(-\frac{D}{\gamma} \frac{\xi^2}{2} (1 - e^{-2\gamma t})\right). \quad (4.14)$$

La solution fondamentale de l'équation de Fokker-Planck s'obtient à partir de $f(\xi, t)$ par transformation de Fourier inverse :

$$f(v, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{\gamma}{D}} \frac{1}{\sqrt{1 - e^{-2\gamma t}}} \exp\left(-\frac{\gamma}{2D} \frac{(v - v_0 e^{-\gamma t})^2}{1 - e^{-2\gamma t}}\right). \quad (4.15)$$

Lorsque $t \rightarrow \infty$, la solution fondamentale tend vers la distribution stationnaire :

$$f(v, t) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{\gamma}{D}} \exp\left(-\frac{\gamma}{2D} v^2\right). \quad (4.16)$$

Si $\gamma/D = m/kT$, c'est-à-dire si le bain est en équilibre thermodynamique à la température T , on retrouve la distribution de Maxwell-Boltzmann. La particule est thermalisée.

À chaque instant t , la distribution (4.12) est une gaussienne, de moyenne

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t} \quad (4.17)$$

et de variance

$$\sigma_v^2(t) = \frac{D}{\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}). \quad (4.18)$$

Dans les formules (4.14) et (4.15), les moyennes sont calculées⁹ à l'aide de la distribution $f(v, t)$. Elles sont équivalentes à des moyennes d'ensemble sur les variables du bain. Les résultats (4.14) et (4.15) pour la moyenne et la variance de la vitesse de la particule brownienne sont en accord avec les résultats déduits de l'équation de Langevin en moyennant sur les variables du bain¹⁰.

⁹ Par exemple, on a $\langle v(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v f(v, t) dv$.

¹⁰ Voir le chapitre 25.

5. Modèle de Langevin généralisé

5.1. Équation de Langevin retardée

Dans le modèle de Langevin du mouvement brownien, la fonction de réponse de la vitesse est de la particule brownienne est¹¹ :

$$\chi_{vx}(t) = \Theta(t) \frac{1}{m} e^{-\gamma t}. \quad (5.1)$$

La transformée de Fourier-Laplace de $\chi_{vx}(t)$ est l'admittance complexe¹² $\mathcal{A}(\omega) = 1/m(\gamma - i\omega)$. Cependant, une forme de la fonction de réponse telle que celle donnée par la formule (5.1) est peu physique. En effet, le frottement ne peut s'établir instantanément, et il faut pour cela un temps au moins égal au temps de collision τ_c . Physiquement, des effets de retard sont donc nécessairement présents.

Il est possible d'en tenir compte en remplaçant l'équation différentielle de Langevin pour la vitesse par l'équation intégral-différentielle

$$m \frac{dv}{dt} = -m \int_{-\infty}^t \gamma(t-t') v(t') dt' + F(t), \quad v = \frac{dx}{dt}, \quad (5.2)$$

appelée *équation de Langevin retardée* ou *généralisée*. Dans cette équation, la fonction $\gamma(t)$, nulle pour $t < 0$, est un *noyau mémoire*. C'est une fonction décroissante du temps, de largeur de l'ordre de τ_c et d'intégrale $\int_0^\infty \gamma(t) dt = \gamma$. Le terme $m \int_{-\infty}^t \gamma(t-t') v(t') dt'$ est un terme de frottement retardé, la borne inférieure de l'intégrale, prise ici égale à $-\infty$, correspondant à l'instant auquel la particule brownienne a été mise en contact avec le bain.

Comme dans le modèle de Langevin, la force de Langevin $F(t)$ agissant sur la particule brownienne est modélisée par un processus aléatoire stationnaire de moyenne nulle. Cependant, étant donné que l'on souhaite maintenant tenir compte du caractère retardé du frottement, il est cohérent de tenir compte également du temps de corrélation non nul de la force aléatoire. On suppose donc que, comme le noyau mémoire, la fonction d'autocorrélation $g(\tau) = \langle F(t)F(t+\tau) \rangle$ décroît sur un temps fini de l'ordre de τ_c . On ne fait pas, contrairement au cas du modèle de Langevin non retardé¹³, l'hypothèse $\gamma\tau_c \ll 1$.

¹¹ La force extérieure appliquée se couplant à la position de la particule, la fonction de réponse de la vitesse est désignée par $\chi_{vx}(t)$.

¹² Voir le chapitre 25.

¹³ Ce dernier modèle est appelé également *modèle de Langevin simple*, ou *sans mémoire*.

5.2. Admittance complexe

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

$$m \frac{dv}{dt} = -m \int_{-\infty}^t \gamma(t-t') v(t') dt' + F(t) + F_{\text{ext.}}(t), \quad v = \frac{dx}{dt}. \quad (5.3)$$

En moyenne, on a :

$$m \left\langle \frac{dv}{dt} \right\rangle = -m \int_{-\infty}^t \gamma(t-t') \langle v(t') \rangle dt' + F_{\text{ext.}}(t), \quad \langle v \rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt}. \quad (5.4)$$

Lorsque la force extérieure appliquée est harmonique, $F_{\text{ext.}}(t) = \Re e(F_0 e^{-i\omega t})$, la solution de l'équation (5.4) est, en régime stationnaire,

$$\langle v(t) \rangle = \Re e(\langle v_0 \rangle e^{-i\omega t}), \quad (5.5)$$

avec

$$\langle v_0 \rangle = \mathcal{A}(\omega) F_0, \quad (5.6)$$

où $\mathcal{A}(\omega)$ est l'admittance complexe du modèle de Langevin généralisé, donnée par

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma(\omega) - i\omega}. \quad (5.7)$$

Dans cette formule, $\gamma(\omega)$ désigne la transformée de Fourier-Laplace du noyau mémoire :

$$\gamma(\omega) = \int_0^{\infty} \gamma(t) e^{i\omega t} dt. \quad (5.8)$$

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 (5.4) a pour transformée de Fourier $\langle v(\omega) \rangle$, avec

$$\langle v(\omega) \rangle = \mathcal{A}(\omega) F_{\text{ext.}}(\omega). \quad (5.9)$$

5.3. Analyse harmonique : lien entre le noyau mémoire et la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin

L'analyse harmonique est également applicable à l'équation de Langevin retardée, puisque celle-ci reste linéaire. L'instant initial ayant été repoussé à $-\infty$, la vitesse de la particule brownienne est un processus aléatoire stationnaire. La force aléatoire ainsi que la vitesse de la particule sont développables en série de Fourier. Les densités spectrales $S_F(\omega)$ et $S_v(\omega)$ de la force aléatoire et de la vitesse de la particule sont reliées par l'équation

$$S_v(\omega) = \frac{1}{m^2} \frac{1}{|\gamma(\omega) - i\omega|^2} S_F(\omega). \quad (5.10)$$

Ici encore, on peut montrer que l'admittance complexe est donnée par la formule

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \langle v(t)v(0) \rangle e^{i\omega t} dt, \quad (5.11)$$

comme dans le modèle de Langevin non retardé. C'est le premier théorème de fluctuation-dissipation. Pour démontrer ce résultat, il faut, soit disposer d'un modèle microscopique d'interaction de la particule avec le bain conduisant à des expressions analytiques explicites du noyau mémoire et de la fonction d'auto-corrélation de la force aléatoire, soit appliquer la théorie de la réponse linéaire au système isolé constitué par la particule brownienne couplée avec le bain.

On déduit de l'équation (5.11)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle v(t)v(0) \rangle e^{i\omega t} dt = 2kT \Re \mathcal{A}(\omega). \quad (5.12)$$

soit, d'après le théorème de Wiener-Khintchine,

$$S_v(\omega) = \frac{2kT}{m} \frac{\Re \gamma(\omega)}{|\gamma(\omega) - i\omega|^2}. \quad (5.13)$$

Il vient alors, en utilisant la relation (5.10),

$$\Re \gamma(\omega) = \frac{1}{2mkT} S_F(\omega). \quad (5.14)$$

Cette relation est l'expression, pour ce modèle, du second théorème de fluctuation-dissipation. Il en résulte, en appliquant une nouvelle fois le théorème de Wiener-Khintchine, la relation

$$g(\tau) = m kT \gamma(|\tau|). \quad (5.15)$$

La donnée du noyau mémoire spécifie donc complètement la fonction d'auto-corrélation de la force de Langevin. Il y a un lien étroit entre le temps de corrélation de la force de Langevin et le retard dans le frottement.

5.4. Un modèle analytique simple

Il peut être utile de disposer d'expressions analytiques explicites pour le noyau mémoire et la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire. On peut prendre par exemple un noyau mémoire décroissant exponentiellement :

$$\gamma(t) = \gamma \omega_c \Theta(t) e^{-\omega_c t}. \quad (5.16)$$

La fonction d'autocorrélation de la force aléatoire est alors¹⁴, d'après la formule (5.15),

$$g(\tau) = m k T \gamma \omega_c e^{-\omega_c |\tau|}. \quad (5.17)$$

Dans la limite $\omega_c \rightarrow \infty$, on retrouve, comme il se doit, la limite de l'équation de Langevin non retardée, avec une force aléatoire corrélée en fonction delta, c'est-à-dire un bruit blanc.

On déduit de la formule (5.16) les expressions des transformées de Fourier-Laplace du noyau mémoire,

$$\gamma(\omega) = \gamma \frac{\omega_c}{\omega_c - i\omega}, \quad (5.18)$$

et de l'admittance complexe,

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma \frac{\omega_c}{\omega_c - i\omega} - i\omega}. \quad (5.19)$$

Les pôles de $\mathcal{A}(\omega)$ donnent accès aux temps caractéristiques de la relaxation de la vitesse à partir d'un état initial bien défini. Ces temps sont intermédiaires entre $\tau_c = \omega_c^{-1}$ et $T_R = \gamma^{-1}$. Comme on ne fait plus l'hypothèse $\gamma\tau_c \ll 1$, il n'y a plus séparation nette des échelles de temps entre la vitesse de la particule brownienne et la force aléatoire, contrairement au cas du modèle de Langevin non retardé.

6. Quelques remarques sur les processus de Markov

Le mouvement brownien d'une particule libre, tel qu'il est décrit par le modèle de Langevin non retardé, fait intervenir la notion de processus de Markov. On distingue clairement une variable lente, la vitesse de la particule brownienne, et une variable rapide, la force aléatoire. La vitesse de la particule brownienne peut être considérée comme un processus de Markov. Corrélativement, la fonction de distribution des vitesses obéit à une équation de Fokker-Planck. Ce modèle est bien adapté au cas du mouvement brownien *stricto sensu*, dans lequel la masse de la particule brownienne est beaucoup plus grande que celle des molécules du fluide environnant.

6.1. Limite visqueuse du modèle de Langevin

Dans la limite visqueuse où l'on néglige l'inertie de la particule brownienne¹⁵, la position de celle-ci vérifie l'équation différentielle du premier ordre

$$m\gamma \frac{dx}{dt} = F(t). \quad (6.1)$$

¹⁴ Des expressions de ce type peuvent se justifier dans le cadre de certains modèles microscopiques d'interaction de la particule avec le bain.

¹⁵ Voir le chapitre 25.

Dans la mesure où la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire peut être assimilée à une fonction de Dirac $g(\tau) = 2Dm^2\delta(\tau)$, la position $x(t)$ de la particule brownienne, telle qu'elle est décrite par l'équation (6.1), peut être considérée comme un processus de Markov. La densité de probabilité $p(x, t)$ obéit à une équation de type Fokker-Planck, appelée *équation de Smoluchowski*, et qui n'est autre que l'équation de diffusion

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2}, \quad D_x = \frac{D}{\gamma^2}. \quad (6.2)$$

La solution fondamentale¹⁶ de l'équation (6.2) est une gaussienne de variance $\sigma_x^2(t) = 2D_x t$:

$$p(x, t) = (4\pi D_x t)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_x t}\right), \quad t > 0. \quad (6.3)$$

En d'autres termes, le *front de diffusion* est gaussien.

6.2. Modèle de Langevin généralisé

Dans le modèle de Langevin généralisé, contrairement au modèle de Langevin non retardé, on ne fait pas l'hypothèse $\gamma\tau_c \ll 1$: il n'y a pas séparation stricte des échelles de temps. Clairement alors, la vitesse $v(t)$ de la particule brownienne ne peut pas être considérée, même approximativement, comme un processus de Markov : l'évolution de la vitesse à partir de l'instant t dépend en effet de la vitesse aux instants antérieurs à t , comme le montre bien l'équation du mouvement retardée (5.2). On ne peut pas, dans ce cas, écrire une équation de Fokker-Planck pour la fonction de distribution des vitesses $f(v, t)$.

6.3. Mouvement brownien d'une particule dans un potentiel

Le mouvement brownien d'une particule libre présente un caractère très particulier, en raison de l'absence de potentiel. Même en présence d'une force aléatoire corrélée en fonction delta, le mouvement brownien d'une particule dans un potentiel dépendant de la position ne peut pas être décrit par un processus de Markov à une dimension, c'est-à-dire correspondant à un seul processus aléatoire qui serait la vitesse de la particule.

Considérons à titre d'exemple le mouvement brownien d'une particule dans un potentiel harmonique, décrit par l'équation

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = F(t), \quad (6.4)$$

où $F(t)$ est la force de Langevin. L'équation (6.4) étant une équation différentielle du second ordre pour la fonction $x(t)$, ni la position $x(t)$ ni la vitesse $v(t) =$

¹⁶ C'est la solution correspondant à la condition initiale $p(x, t = 0) = \delta(x)$.

$dx(t)/dt$ ne sont des processus de Markov. En revanche, si la force aléatoire est corrélée en fonction delta, le processus à deux dimensions $\{x(t), v(t)\}$ est markovien. On peut en effet le décrire par un ensemble de deux équations différentielles du premier ordre,

$$\begin{cases} \frac{dx(t)}{dt} = v(t), \\ m \frac{dv(t)}{dt} + m\gamma v(t) + m\omega_0^2 x(t) = F(t). \end{cases} \quad (6.5)$$

La fonction de distribution conjointe $f(x, v, t)$ obéit à une équation de Fokker-Planck.

6.4. Projection

De manière générale, lorsqu'un processus n'est pas un processus de Markov, on peut le considérer comme une "projection" d'un processus de Markov plus complexe (c'est-à-dire à un nombre plus grand de dimensions), en introduisant dans la description des variables supplémentaires appropriées. Clairement, cette procédure n'a d'intérêt pratique que si ces autres variables sont en nombre réduit. Dans le premier exemple ci-dessus (modèle de Langevin généralisé), il faudrait prendre en compte tous les degrés de liberté des molécules du bain pour avoir une description markovienne ! En revanche, dans le second exemple (mouvement brownien d'un oscillateur harmonique), il suffit de considérer les deux variables $x(t)$ et $v(t)$ pour se ramener à un processus de Markov à deux dimensions. Ceci permet une résolution simple de ce problème, notamment dans le cas où la force de Langevin est gaussienne.

Bibliographie

P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

C. COHEN-TANNOUDJI, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977-1978.

M. DOI and S.F. EDWARDS, *The theory of polymer dynamics*, Clarendon Press, Oxford, 1986.

W. FELLER, *Probability theory and mathematical statistics*, Vol. 1, Wiley, New-York, 1963.

W. FELLER, *An introduction to probability theory and its applications*, Vol. 2, Wiley, New-York, 1966.

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, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

L. MANDEL and E. WOLF, *Optical coherence and quantum optics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

P. NOZIÈRES, *Cours du Collège de France*, non publié, 1993–1994.

A. PAPOULIS, *Probability, random variables, and stochastic processes*, McGraw-Hill, Singapour, 1984.

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.