Histoire des sciences / Textes scientifiques fondateurs – Avril 2013

Origine et portée de l'équation de Langevin

par Jean-Pierre Kahane, membre de l'Académie des sciences

Le texte qui suit est une note aux Comptes Rendus de Paul Langevin, volume 146, 1908, pages 530-533, intitulée « Sur la théorie cinétique du mouvement brownien ». On le trouve également dans les « Œuvres scientifiques de Paul Langevin », CNRS 1950, pages 301-303.

Il comporte trois parties. La première fait le point sur l'état de la théorie du mouvement brownien après les intuitions de Gouy et les travaux d'Einstein et de Smoluchowski ; Einstein et Smoluchowski obtiennent la même formule fondamentale, liant le carré du déplacement au temps écoulé, mais avec un facteur différent.
La seconde est la contribution de Langevin ; d'abord, il annonce que, refaisant les calculs de Smoluchowski, il retrouve le même facteur qu'Einstein ; puis, en petits caractères, il donne de la formule sa démonstration propre, « infiniment plus simple », dit-il, et il a raison. La dernière est une analyse critique des résultats des expériences de Svedberg qui semblaient donner raison à Smoluchowski. Le développement de la première et la suite de la dernière partie sont à trouver dans les travaux de Jean Perrin et dans son livre « Les Atomes », un grand classique qui mérite lecture et relecture par un large public.

La seconde partie, bien sûr, renferme quelques équations, et nécessite une lecture attentive. Pendant longtemps, elle n'a pas eu l'attention qu'elle mérite. Aujourd'hui encore, elle est largement ignorée des meilleurs connaisseurs et commentateurs de l'œuvre de Paul Langevin : Bernadette Bensaude-Vincent dans la remarquable présentation qu'elle fait des « propos d'un physicien engagé pour mettre la science au service de la paix », Vuibert-SFHST 2007, ne dit pas un mot de ce travail. Cet oubli correspond sans doute au défaut de citations de cette note dans les années qui ont suivi sa parution, et au fait que l'équation d'Einstein, une fois établie, a été le germe de travaux expérimentaux (Perrin) et mathématiques (Wiener) qui ont fait passer au second plan la manière d'obtenir l'équation.

Or la manière de Langevin est d'introduire ce que nous appelons aujourd'hui une équation différentielle stochastique, que nous appelons l'équation de Langevin. Son importance a été reconnue d'abord par Doob en 1942, et elle est aujourd'hui considérée comme fondamentale en mathématiques.

Peut-on, en quelques mots et sans formule, dire de quoi il s'agit ? Essayons. On veut décrire le mouvement d'un très petit corps plongé dans un liquide. Il est soumis à la résistance visqueuse du liquide, qui tend à l'arrêter, mais on observe qu'il ne s'arrête pas. Il y a donc une force à introduire dans l'équation du mouvement, une force aléatoire qui ne va privilégier aucune direction. Donc l’accélération du petit corps est égale à la somme de deux termes : un, proportionnel à la vitesse et à la résistance visqueuse, tend à stopper le mouvement, l’autre, aléatoire, le réactive sans cesse. La formule qui traduit cela est l’équation de Langevin.

Langevin va ensuite opérer des moyennes, pour obtenir l’expression de la moyenne de la dérivée du carré du déplacement par rapport au temps. C’est une fonction du temps, mais qui est pratiquement stationnaire. Tous calculs faits, c’est l’équation d’Einstein.

Doob a spécialisé l’équation de Langevin en choisissant pour loi de la force aléatoire un multiple du bruit blanc. Depuis, la théorie et la pratique des équations différentielles stochastiques se sont développées dans des directions multiples. Le nom d’Itô est associé à leur traitement au moyen d’une nouvelle forme d’intégration connue comme l’intégrale d’Itô. Si vous voulez avoir une idée du retentissement dans la littérature contemporaine, regardez sur Google « équation de Langevin ».

motrice de la pile du circuit récepteur peut être diminuée jusqu'à la force électromotrice d'un élément Leclanché et même d'un élément Daniell.

Ces différents effets ont été constatés avec des électrolytiques dont la pointe positive avait $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{20}$ de millimètre de diamètre.

J'ajoute une observation que j'ai faite il y a longtemps déjà. L'intensité du son au téléphone, pour une transmission donnée, est très notablement accrue, indépendamment de toute élévation de température ou de toute agitation, quand on introduit dans le circuit récepteur deux électrolytiques en série au lieu d'un seul. On augmente en même temps le voltage de la pile du circuit.

PHYSIQUE. — *Sur la théorie du mouvement brownien.* Note de M. **P. Langevin**, présentée par M. Mascart.

I. Le très grand intérêt théorique présenté par les phénomènes de mouvement brownien a été signalé par M. Gouy [1] : on doit à ce physicien d'avoir formulé nettement l'hypothèse qui voit dans ce mouvement continuel des particules en suspension dans un fluide un écho de l'agitation thermique moléculaire, et de l'avoir justifiée expérimentalement, au moins de manière qualitative, en montrant la parfaite permanence du mouvement brownien et son indifférence aux actions extérieures lorsque celles-ci ne modifient pas la température du milieu.

Une vérification quantitative de la théorie a été rendue possible par M. Einstein [2], qui a donné récemment une formule permettant de prévoir quel est, au bout d'un temps donné τ, le carré moyen $\overline{\Delta_x^2}$ du déplacement Δ_x d'une particule sphérique dans une direction donnée x par suite du mouvement brownien dans un liquide, en fonction du rayon a de la particule, de la viscosité μ du liquide et de la température absolue T. Cette formule est

$$\overline{\Delta_x^2} = \frac{RT}{N}\,\frac{1}{3\pi\mu a}\,\tau, \tag{1}$$

où R est la constante des gaz parfaits relative à une molécule-gramme et N

(1) Gouy, *Journ. de Phys.*, 2e série, t. VII, 1888, p. 561; *Comptes rendus*, t. CIX, 1889, p. 102.

(2) A. Einstein, *Ann. d. Physik*, 4e série, t. XVII, 1905, p. 549; *Ann. d. Physik*, 4e série, t. XIX, 1906, p. 371.

le nombre de molécules dans une molécule-gramme, nombre bien connu aujourd'hui et voisin de 8×10^{23}.

M. Smoluchowski [1] a tenté d'aborder le même problème par une méthode plus directe que celles employées par M. Einstein dans les deux démonstrations qu'il a données successivement de sa formule, et a obtenu pour $\overline{\Delta_x^2}$ une expression de même forme que (1), mais qui en diffère par le coefficient $\frac{64}{27}$.

II. J'ai pu constater tout d'abord qu'une application correcte de la méthode de M. Smoluchowski conduit à retrouver la formule de M. Einstein *exactement* et, de plus, qu'il est facile de donner, par une méthode toute différente, une démonstration infiniment plus simple.

Le point de départ est toujours le même : le théorème d'équipartition de l'énergie cinétique entre les divers degrés de liberté d'un système en équilibre thermique exige qu'une particule en suspension dans un fluide quelconque possède, dans la direction x, une énergie cinétique moyenne $\frac{RT}{2N}$ égale à celle d'une molécule gazeuse de nature quelconque, dans une direction donnée, à la même température. Si $\xi = \frac{dx}{dt}$ est la vitesse à un instant donné de la particule dans la direction considérée, on a donc pour la moyenne étendue à un grand nombre de particules identiques de masse m

$$m\overline{\xi^2} = \frac{RT}{N}. \tag{2}$$

Une particule comme celle que nous considérons, grande par rapport à la distance moyenne des molécules du liquide, et se mouvant par rapport à celui-ci avec la vitesse ξ subit une résistance visqueuse égale à $-6\pi\mu a\xi$ d'après la formule de Stokes. En réalité, cette valeur n'est qu'une moyenne, et en raison de l'irrégularité des chocs des molécules environnantes, l'action du fluide sur la particule oscille autour de la valeur précédente, de sorte que l'équation du mouvement est, dans la direction x,

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi\mu a\frac{dx}{dt} + X. \tag{3}$$

Sur la force complémentaire X nous savons qu'elle est indifféremment positive et négative, et sa grandeur est telle qu'elle maintient l'agitation de la particule que, sans elle, la résistance visqueuse finirait par arrêter.

L'équation (3), multipliée par x, peut s'écrire

$$\frac{m}{2}\frac{d^2x^2}{dt^2} - m\xi^2 = -3\pi\mu a\frac{dx^2}{dt} + Xx. \tag{4}$$

---

[1] M. von Smoluchowski, *Ann. d. Physik*, 4e série, t. XXI, 1906, p. 756.

Si nous considérons un grand nombre de particules identiques et prenons la moyenne des équations (4) écrites pour chacune d'elles, la valeur moyenne du terme $\mathrm{X}x$ est évidemment nulle à cause de l'irrégularité des actions complémentaires X, et il vient, en posant $z = \frac{d\overline{x^2}}{dt}$,

$$\frac{m}{2}\frac{dz}{dt} + 3\pi\mu a z = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{N}}.$$

La solution générale

$$z = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{N}}\frac{1}{3\pi\mu a} + \mathrm{C}e^{-\frac{6\pi\mu a}{m}t}$$

prend la valeur constante du premier terme en *régime permanent* au bout d'un temps de l'ordre $\frac{m}{6\pi\mu a}$ ou 10^{-8} seconde environ pour les particules sur lesquelles le mouvement brownien est observable.

On a donc, en régime permanent d'agitation,

$$\frac{d\overline{x^2}}{dt} = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{N}}\frac{1}{3\pi\mu a},$$

d'où, pour un intervalle de temps τ,

$$\overline{x^2} - \overline{x_0^2} = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{N}}\frac{1}{3\pi\mu a}\tau.$$

Le déplacement Δ_x d'une particule est donné par

$$x = x_0 + \Delta_x,$$

et, comme ces déplacements sont indifféremment positifs et négatifs,

$$\overline{\Delta_x^2} = \overline{x^2} - \overline{x_0^2} = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{N}}\frac{1}{3\pi\mu a}\tau;$$

d'où la formule (1).

III. Un premier essai de vérification expérimentale vient d'être fait par M. T. Svedberg [1], dont les résultats ne s'écartent de ceux fournis par la formule (1) que dans le rapport de 1 à 4 environ et s'approchent davantage de ceux calculés par la formule de M. Smoluchowski.

Les deux démonstrations nouvelles que j'ai obtenues de la formule de M. Einstein, en suivant pour l'une d'elles la marche amorcée par M. Smoluchowski, me paraissent écarter définitivement la modification proposée par ce dernier.

---

(1) T. Svedberg, *Studien zur Lehre von den kolloïden Lösungen*. Upsala, 1907.

D'ailleurs, le fait que M. Svedberg ne mesure pas réellement la quantité $\overline{\Delta_x^2}$ qui figure dans la formule et l'incertitude sur le diamètre réel des granules ultramicroscopiques qu'il a observés appellent de nouvelles mesures faites de préférence sur des granules microscopiques de dimensions plus faciles à connaître exactement, et pour lesquels l'application de la formule de Stokes, qui néglige les effets d'inertie du liquide, est certainement plus légitime.