Afin de répondre aux questions, il faut lire préalablement l'article suivant : On s'arrêtera à l'évocation de Paul Langevin.
Dans le Thém doc consacré à Einstein, nous avions détaillé l'apport de ce dernier à la compréhension du mouvement brownien. Son article, intitulé « Sur le mouvement de petites particules en suspension dans un liquide au repos, résultant de la théorie cinétique moléculaire de la chaleur », présente une relation entre une propriété de fluctuation du milieu ? la diffusion des particules ? et la dissipation visqueuse. Cette relation fait intervenir le nombre d'Avogadro, que l'on peut évaluer parce que toutes les autres grandeurs sont mesurables. Déterminer ce nombre, attaché à l'échelle moléculaire, à partir d'observations réalisables avec un simple microscope était et demeure encore suffisamment frappant pour emporter la conviction : l'appareillage théorique permettant ce tour de force, dont l'hypothèse atomique, devait être accepté.
l'importance du résultat appellera d'autres travaux. Marian von Smoluchowski introduira la notion de « marche aléatoire » et publiera ses travaux en 1906 ; Paul Langevin donnera la formulation moderne du problème en 1908 en considérant une équation stochastique, c'est-à-dire une équation dynamique comportant une force aléatoire.
Norbert Wiener, mathématicien, 1894-1964. Photo, 1930.
C'est ensuite aux mathématiciens d'entrer dans le sujet, avec notamment Norbert Wiener aux États-Unis, Andreï Kolmogorov en URSS et Paul Lévy en France. Le progrès qui en résultera aura une conséquence importante, celle d'établir une liaison directe entre la théorie du potentiel et le mouvement brownien.
Aujourd'hui, le mouvement brownien se retrouve partout : il fournit la base de la compréhension de tous les phénomènes diffusifs présents dans les systèmes chimiques et biologiques, mais aussi en économie. En effet, le pas élémentaire de la marche aléatoire n'est pas nécessairement un déplacement spatial. En 1900, Louis Bachelier avait développé une théorie des fluctuations boursières à partir d'une approche de marche aléatoire, et ces approches ont été reprises et enrichies dans les années 1970. C'est ce cheminement que nous allons retracer maintenant.
Le développement des idées théoriques On peut dire que la caractéristique essentielle du mouvement brownien réside dans une façon très particulière de transporter la matière. En effet, alors que dans un mouvement « habituel », balistique, le déplacement est proportionnel au temps, pour une particule brownienne, c'est le carré du déplacement moyen qui est proportionnel au temps. Puisqu'il est quantifiable, le mouvement brownien est reconnaissable : nous verrons qu'il peut être intéressant, notamment en biologie, de pouvoir distinguer un tel transport diffusif, dit passif, d'autres modes de transport de la matière.
l'article d'Einstein de 1905 ne met pas particulièrement l'accent sur cet aspect du mouvement brownien, bien qu'il le contienne. Son objectif, en effet, était de proposer une méthode pour déterminer le nombre d'Avogadro N$\mathcal{N}_A$, et partant, de convaincre de la réalité des atomes. La relation qu'il établit dans cet article, et que l'Australien William Sutherland établit indépendamment à la même époque, relie deux phénomènes à priori distincts, à savoir la diffusion de particules dans un fluide, et la dissipation visqueuse :
(1)
(D : coefficient de diffusion ; T : température absolue ; k : constante de Boltzmann, rapport de la constante des gaz parfaits à NA ; a : rayon des particules en suspension ; ? : viscosité du fluide).
l'importance et l'originalité de cette relation tient au point de vue qui permet de l'établir. En effet, la loi empirique de la diffusion était connue depuis longtemps. C'est en 1855 qu' Adolf Fick, physiologiste allemand, réalise une série d'expériences à la fois simples et élégantes pour justifier la « première loi » de la diffusion, qui relie le transport d'une espèce au gradient de sa concentration dans un fluide (en l'occurrence, du sel dans de l'eau). Si ce gradient n'a de composante non nulle que selon une dimension, cette loi s'écrit :
où j désigne la quantité de matière qui traverse l'unité de surface perpendiculaire à la direction de variation de la concentration pendant l'unité de temps.
Adolf Fick, 1829-1901 © Oxford University Press, 1964 Cette loi fait partie de la famille des lois empiriques qui caractérisent la réponse d'un système initialement à l'équilibre lorsqu'on le soumet à une « petite » perturbation, c'est-à-dire une perturbation qui préserve l'équilibre local du milieu. Dans toutes ces lois, le retour vers l'équilibre implique un phénomène de transport. Ici, le système répond par un transport de matière à l'introduction d'un gradient de concentration. Dans la loi de Fourier, c'est un transport d'énergie thermique (chaleur) qui répond à l'introduction d'un gradient de température. l'introduction d'un gradient de vitesse dans un fluide produit un transport de quantité de mouvement, mécanisme à l'origine de la viscosité. Et l'introduction d'une différence de potentiel dans un conducteur produit un transport de charges (loi d'Ohm). Tant que le déséquilibre introduit est faible, on postule que la réponse est proportionnelle à la cause. De la première loi de Fick, on déduit la « seconde loi ». Elle exprime, à partir de la relation (1), le bilan des entrées-sorties dans un petit volume :
(2) Cette relation indique simplement que si la concentration varie dans le volume, c'est que de la matière a traversé sa surface. Adolf Fick a également montré expérimentalement qu'il en était bien ainsi (comment pourrait-il en être autrement ?). l'équation (2) a notamment comme solution la fonction :
qui est une gaussienne dont l'intégrale sur tout l'espace vaut 1 pour tout t, et dont l'écart quadratique moyen croît linéairement avec le temps. [La limite de cette fonction en t = 0 est singulière. En tout point x ? 0, n(x,t) tend vers 0 quand t tend vers 0. En x = 0, n(0,t) tend vers l'infini. La limite de n(x,t) quand t 0 n'est autre que la distribution de Dirac d(x).] :
À deux dimensions, le second membre devient 4Dt, et à trois dimensions, 6Dt. Cette solution représente par exemple l'étalement d'une petite goutte d'encre dans l'eau : on voit, en l'absence de convection, le carré du rayon de la tache croître linéairement en fonction du temps. Tout cela est connu en 1905. Qu'apporte donc Einstein ?
Albert Einstein, physicien, 1879-1955. Photo, 1930. © akg-images Son idée de base concerne l'observation des fluctuations des grandeurs thermodynamiques. Pour Maxwell et Boltzmann, l'existence des atomes et des molécules ne fait pas de doute, mais leur observation leur paraît impossible, car elles sont trop petites. La séparation entre le monde microscopique et le monde macroscopique est irrémédiable. Les seules grandeurs observables sont des valeurs moyennes des grandeurs attachées aux entités moléculaires. Einstein se place à l'interface entre les deux mondes, et tire donc les images d'agitation moléculaire vers ce monde intermédiaire, mésoscopique, dirait-on aujourd'hui. l'équipartition de l'énergie, par exemple, doit aussi être valable pour des entités à l'échelle du micron. Cela donne des vitesses de l'ordre du millimètre par seconde, donc facilement observables. Mais est-ce possible dans un liquide où les constituants sont en contact ? d'où l'idée de réexaminer le phénomène de diffusion du point de vue du destin d'une particule individuelle. C'est ainsi qu'Einstein établit à nouveau l'équation de la diffusion à partir d'une approche probabiliste, où les particules effectuent des sauts d'amplitude ?, caractérisés par une certaine distribution F(?). Cette partie de l'article est fondamentale, car elle suggère de mesurer effectivement le déplacement de particules microniques pour en déduire la valeur du coefficient de diffusion. Le deuxième ingrédient de l'équation (1) est lié à la viscosité. Là aussi, l'expression de la force qu'un fluide exerce sur une particule sphérique, de rayon a, en mouvement à faible vitesse, est connu depuis que George Stokes, mathématicien et physicien d'origine irlandaise, l'a calculée dans son traité de 1846 :
Cette expression, Einstein suppose qu'elle s'applique à des particules en suspension. Reste à mettre ces différents éléments ensemble. Le raisonnement est le suivant : en solution, on est en situation de frottement dominant, le mouvement inertiel est amorti sur une échelle de temps très brève. Sous l'effet d'une force extérieure constante, les particules acquièrent une vitesse limite donnée par l'expression de Stokes, et un gradient pression s'établit dans le liquide. Le phénomène de pression osmotique, connu lui aussi depuis les années 1880, montre qu'elles se comportent comme un gaz parfait. C'est là qu'apparaît le nombre d'Avogadro. Il ne suffit plus, à l'équilibre, que d'égaliser le flux de particules soumises à la force extérieure et le flux contraire de particules diffusantes pour obtenir la relation (1). Dans le résultat final, la force extérieure invoquée disparaît, elle n'a servi que d'intermédiaire. Ce qui reste peut alors être interprété d'une nouvelle façon. Le phénomène de diffusion résulte d'un processus purement aléatoire. Si la diffusion des particules a lieu dans la direction du gradient décroissant, c'est tout simplement parce qu'elles ont des probabilités égales d'aller dans toutes les directions, et qu'il y en a donc plus, en moyenne, qui vont des concentrations élevées vers les concentrations faibles que le contraire. Mais les particules diffusent même lorsque la concentration est homogène. Rien ne se passe à l'échelle macroscopique parce que les flux sont les mêmes dans toutes les directions. Que se passe-t-il alors du point de vue énergétique ? La particule brownienne échange de l'énergie en permanence avec son environnement. l'équilibre thermodynamique implique qu'elle restitue autant d'énergie par frottement visqueux qu'elle en reçoit par chocs. Il doit donc exister une relation entre la diffusion et la viscosité, entre fluctuation (de position) et dissipation. La relation d'Einstein est la première formulation de ce qu'en langage (moderne) de physique statistique on appelle le « théorème fluctuation-dissipation ». Nous reviendrons plus loin sur la généralité de cette notion.

1.