



Mouvement brownien d'un ellipsoïde - I. Dispersion diélectrique pour des molécules ellipsoïdales

Francis Perrin

► To cite this version:

Francis Perrin. Mouvement brownien d'un ellipsoïde - I. Dispersion diélectrique pour des molécules ellipsoïdales. Journal de Physique et le Radium, 1934, 5 (10), pp.497-511. 10.1051/jphys-rad:01934005010049700 . jpa-00233265

HAL Id: jpa-00233265

<https://hal.science/jpa-00233265>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

MOUVEMENT BROWNIEN D'UN ELLIPSOÏDE (I). DISPERSION DIÉLECTRIQUE POUR DES MOLÉCULES ELLIPSOÏDALES

Par FRANCIS PERRIN.

(Institut H. Poincaré et Institut Ed. de Rothschild, Paris).

Sommaire. — Extension de la théorie du mouvement brownien de translation et de rotation au cas d'une particule ellipsoïdale quelconque. Application à l'étude de la dispersion diélectrique pour des molécules polaires ellipsoïdales en milieu liquide.

I. — Connaissant les coefficients de frottement de translation (f_1, f_2, f_3 et de rotation ($\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2, \mathcal{C}_3$) relatifs au mouvement d'un ellipsoïde immergé, le théorème d'équipartition de l'énergie cinétique donne, par la méthode de Langevin-Einstein, les valeurs moyennes des carrés et produits des composantes de translation et de rotation, suivant ses axes, du déplacement pendant un petit intervalle de temps, d'une particule ellipsoïdale en suspension dans un liquide :

$$\begin{aligned} \overline{\Delta x^2} &= 2 \frac{kT}{f_1} \Delta t, \dots, \dots; & \overline{\Delta x \Delta y} &= 0, \dots \\ \overline{\Delta \alpha^2} &= 2 \frac{kT}{\mathcal{C}_1} \Delta t, \dots, \dots; & \overline{\Delta \alpha \Delta \beta} &= 0, \dots \end{aligned}$$

Ces valeurs moyennes ne dépendent ni de la distribution des masses dans l'intérieur de la particule, ni de sa masse totale.

Les petits déplacements de l'ellipsoïde étant déterminés par rapport à ses axes, dépendent de son orientation, mais non de la position de son centre. Le mouvement brownien de rotation autour du centre peut donc être étudié séparément, tandis que celui de translation dépend des rotations concomitantes.

II. — En représentant les orientations d'un solide par un point sur une hypersphère Σ de l'espace à quatre dimensions, on montre que le mouvement brownien de rotation de l'ellipsoïde correspond à un mouvement brownien anisotrope du point représentatif. Il en résulte pour la densité de probabilité de présence U de ce point, un « courant de diffusion » $\vec{d}$, fonction vectorielle linéaire du gradient de U :

$$d^\sigma = \mathcal{O}^{\sigma\tau} \frac{\partial U}{\partial x^\tau}$$

le tenseur « coefficient de diffusion » $\mathcal{O}^{\sigma\tau}$ étant diagonal par rapport aux coordonnées orthogonales locales qui correspondent aux petites rotations de l'ellipsoïde autour de ses axes, et ayant comme valeurs principales $\mathcal{O}_i = kT : 4\mathcal{C}_i, \dots$

L'équation de conservation de la densité de probabilité U sur la multiplicité Σ

$$\frac{\partial U}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{d}$$

donne une équation aux dérivées partielles qui détermine la fonction U relative au mouvement brownien de rotation libre de l'ellipsoïde.

En présence d'un champ orientant (molécule polaire dans un champ électrique), il se superpose au courant de diffusion un « courant de convection » $\vec{c} = U \cdot \vec{v}$, la vitesse $\vec{v}$ du point représentatif étant déterminée, pour chaque position, par l'égalité du couple de frottement et du couple orientant. L'équation de conservation s'écrit alors

$$\frac{\partial U}{\partial t} = - \operatorname{div} (\vec{d} + \vec{c}) = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\tau} \left[\sqrt{g} \left(\mathcal{O}^{\sigma\tau} \frac{\partial U}{\partial x^\sigma} - v^\tau U \right) \right].$$

III. — Cette équation reste valable pour un champ variable, tant qu'on peut négliger la durée d'établissement du mouvement de rotation dû au champ. Elle permet de déterminer en première approximation, suivant la méthode employée par Debye pour des sphères, la répartition d'un ensemble de molécules ellipsoïdales polaires soumises, en milieu liquide, à un champ électrique oscillant de fréquence ν , et la valeur moyenne correspondante $\bar{m}$ du moment électrique par molécule dans la direction du champ. En désignant par m_1, m_2, m_3 les composantes du moment permanent lié à la molécule, suivant ses axes de symétrie, on trouve (avec la représentation imaginaire des oscillations)

$$\bar{m} = \frac{1}{3kT} \left(\frac{m_1^2}{1 + 2\pi i\nu\tau_1} + \frac{m_2^2}{1 + 2\pi i\nu\tau_2} + \frac{m_3^2}{1 + 2\pi i\nu\tau_3} \right) h_0 e^{2\pi i\nu t}$$

τ_1, τ_2, τ_3 étant trois temps de relaxation

$$\tau_1 = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{C}_{23}}{kT}, \quad \tau_2 = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{C}_{31}}{kT}, \quad \tau_3 = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{C}_{12}}{kT},$$

la quantité $\mathcal{C}_{jk}$ qui détermine le temps de relaxation τ_i associé à la composante du moment suivant l'axe i , étant la moyenne harmonique des coefficients de frottement de rotation autour des axes j et k perpendiculaires à l'axe i :

$$\frac{2}{\mathcal{C}_{jk}} = \frac{1}{\mathcal{C}_j} + \frac{1}{\mathcal{C}_k}.$$

La formule qui donne $\bar{m}$ comprend en général trois termes de dispersion, analogues au terme unique de la formule de Debye valable pour des molécules sphériques. Cependant si le moment permanent est dirigé suivant un axe de la molécule ellipsoïdale il subsiste un seul de ces termes; la dispersion est alors la même que si les molécules étaient sphériques, seule la valeur du temps de relaxation étant changée. Il se trouve même que pour des molécules ellipsoïdales de révolution allongées, ayant un moment perpendiculaire à leur axe de révolution, le temps de relaxation unique dont dépend la dispersion a presque la valeur qu'il aurait pour des molécules sphériques de même volume.

1. — La théorie de l'agitation thermique de particules solides immergées dans un liquide, ou mouvement brownien, n'a été développée jusqu'ici que dans le cas de particules sphériques ⁽¹⁾. Cette restriction rend en général assez incertaine l'application des lois obtenues aux molécules mêmes des liquides et des solutions, qu'il s'agisse du mouvement brownien de translation qui détermine la diffusion ⁽²⁾, ou du mouvement brownien de rotation dont dépend la dépolarisation de la fluorescence ⁽³⁾ et la dispersion diélectrique ⁽⁴⁾. Notamment, les grosses molécules dissoutes, auxquelles il est le plus légitime d'étendre la théorie du mouvement brownien, sont souvent très allongées ou fortement aplaties.

Le but de ce travail est l'étude du mouvement brownien de rotation d'un ellipsoïde libre, ou soumis à un champ orientant alternatif, principalement en vue d'étendre la théorie de la dispersion diélectrique de Debye au cas de molécules à peu près quelconques. Les formules obtenues sont assez simples, du moins dans le cas, qui donnera souvent une approximation suffisante, de molécules ayant la forme d'un ellipsoïde de révolution, pour que l'on puisse espérer en déduire une meilleure interprétation des résultats expérimentaux.

Nous commencerons par établir les lois élémentaires du mouvement brownien d'un ellipsoïde pour un petit

intervalle de temps en suivant la méthode de Langevin ⁽¹⁾ modifiée par Einstein et Hopf ⁽²⁾. Nous en déduirons l'équation aux dérivées partielles à laquelle satisfait la fonction de répartition d'orientation, en présence ou non d'un champ orientant, en généralisant la méthode que j'ai employée dans le cas du mouvement brownien de rotation d'une sphère. Nous utiliserons enfin cette équation pour obtenir la formule de dispersion diélectrique par un calcul analogue à celui de Debye.

I. Lois élémentaires du mouvement brownien d'un ellipsoïde.

2. Coefficients de frottement de translation et de rotation pour un ellipsoïde. —

Tout mouvement d'un ellipsoïde peut être considéré, à un instant quelconque, comme la superposition d'une rotation autour d'un axe passant par son centre O et d'une translation. Nous désignerons par p, q, r les composantes de cette rotation instantanée suivant les axes OX, OY, OZ de l'ellipsoïde, et par u, v, w celles, suivant les mêmes axes de la translation instantanée associée. Si l'ellipsoïde se meut dans un fluide visqueux assez lentement pour que l'on puisse négliger, dans les équations hydrodynamiques, les termes quadratiques par rapport aux vitesses (approximation de Stokes), et si le mouvement varie assez lentement pour que les effets dus à l'inertie du fluide soient aussi négligeables,

⁽¹⁾ A. EINSTEIN, Mouvement brownien de translation (*Ann. d. Physik.*, 1905, **17**, p. 549). Loi élémentaire du mouvement brownien de rotation (*Ann. d. Physik.*, 1906, **19**, p. 289).

F. PERRIN, Etude mathématique du mouvement brownien de rotation (*Ann. Sc. Ec. Nor. Sup.* 1928, **45**, 1).

⁽²⁾ A. EINSTEIN, *Ann. der Physik.*, 1906, **19**, p. 289.

⁽³⁾ F. PERRIN, *Ann. de Physique.*, 1929, **12**, p. 169.

⁽⁴⁾ P. DEBYE, *Polar Molekeln*, Leipzig, 1929.

⁽¹⁾ P. LANGEVIN, *C. R.* 1908, **146**, p. 530.

⁽²⁾ EINSTEIN et HOPF *Ann. d. Physik.*, 1910, **33**, p. 1105. voir aussi :

G. L. DE HAAS-LORENTZ, *Die Brownsche Bewegung*, Braunschweig 1913.

les forces de frottement qui s'opposent au mouvement de l'ellipsoïde ont une résultante générale de composantes

$$X_0 = -f_1 u, \quad Y_0 = -f_2 v, \quad Z_0 = -f_3 w \quad (1)$$

suivant les axes OX , OY , OZ , et un moment résultant par rapport au centre O de composantes

$$L_0 = -C_1 p, \quad M_0 = -C_2 q, \quad N_0 = -C_3 r \quad (2)$$

suivant les mêmes axes.

Les coefficients de proportionnalité f_1 , f_2 , f_3 et C_1 , C_2 , C_3 peuvent être appelés coefficients de frottement principaux de translation et de rotation. Ils ont été calculés dans les cas d'un ellipsoïde quelconque par A. Oberbeck ⁽¹⁾ pour la translation, et par D. Edwardes ⁽²⁾ pour la rotation.

Soient a , b , c les longueurs des demi-axes de l'ellipsoïde considéré; posons

$$\left. \begin{aligned} P &= \int_0^\infty \frac{ds}{(a^2 + s) \sqrt{(a^2 + s)(b^2 + s)(c^2 + s)}}, \\ Q &= \dots, \quad R = \dots, \\ S &= \int_0^\infty \frac{ds}{\sqrt{(a^2 + s)(b^2 + s)(c^2 + s)}} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Ces grandeurs, qui sont des intégrales elliptiques, sont liées par les deux relations

$$P + Q + R = \frac{2}{abc}, \quad a^2 P + b^2 Q + c^2 R = S. \quad (4)$$

Par l'intégration complète, à l'approximation de Stokes, des équations hydrodynamiques, on trouve, η étant la viscosité du fluide,

$$f_1 = \frac{16\pi\eta}{S + a^2 P}, \quad f_2 = \frac{16\pi\eta}{S + b^2 Q}, \quad f_3 = \frac{16\pi\eta}{S + c^2 R} \quad (5)$$

et ⁽³⁾

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= \frac{16\pi}{3} \eta \frac{b^2 + c^2}{b^2 Q + c^2 R}, \quad C_2 = \frac{16\pi}{3} \eta \frac{c^2 + a^2}{c^2 R + a^2 P}, \\ C_3 &= \frac{16\pi}{3} \eta \frac{a^2 + b^2}{a^2 P + b^2 Q} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

En particulier si l'ellipsoïde considéré est de révolution autour de l'axe a on a

$$b = c, \quad Q = R$$

done, d'après les relations (4)

$$P = \frac{1}{a^2 - b^2} \left(S - \frac{2}{a} \right), \quad Q = \frac{1}{2a^2 - b^2} \left(\frac{2a}{b^2} - S \right) \quad (7)$$

⁽¹⁾ A. OBERBECK, *J. reine angew. Math.*, 1876, **81**, p. 62.

⁽²⁾ D. EDWARDS, *Quart. Jour. of pure and app. Math.*, 1893, **26**, p. 70.

⁽³⁾ Le coefficient numérique de la formule d'Edwardes donnant le couple de frottement (*loc. cit.* p. 77) est inexact, l'erreur provenant de la formule antérieure dans laquelle le dernier coefficient doit être 4 et non 8.

et par suite

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= 16\pi\eta \frac{a^2 - b^2}{(2a^2 - b^2)S - 2a}, \\ f_2 &= f_3 = 32\pi\eta \frac{a^2 - b^2}{(2a^2 - 3b^2)S + 2a} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$C_1 = \frac{32\pi}{3} \eta \frac{(a^2 - b^2)b^2}{2a - b^2 S}, \quad C_2 = C_3 = \frac{32\pi}{3} \eta \frac{a^4 - b^4}{(2a^2 - b^2)S - 2a}. \quad (9)$$

De plus, alors, l'intégrale

$$S = \int_0^\infty \frac{ds}{(b^2 + s) \sqrt{a^2 + s}},$$

peut être exprimée au moyen des transcendentes élémentaires: Si $a > b$ (ellipsoïde de révolution allongé) on a

$$S = \frac{2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \log \frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{b} \quad (10)$$

et si $a < b$ (ellipsoïde de révolution aplati)

$$S = \frac{2}{\sqrt{b^2 - a^2}} \arctg \frac{\sqrt{b^2 - a^2}}{a} \quad (10 \text{ bis})$$

On trouvera plus loin des courbes donnant les valeurs des coefficients de frottement de rotation en fonction du rapport des axes, pour les ellipsoïdes de révolution.

Les formules précédentes sont indéterminées pour $a = b$, mais si l'on fait tendre vers 1 le rapport des axes, elles donnent bien, par passage à la limite les formules de Stokes relatives à une sphère: Les coefficients de frottement de translation tendent vers

$$f_0 = 6\pi a \eta \quad (11)$$

et ceux de rotation vers

$$C_0 = 8\pi a^3 \eta. \quad (12)$$

3. Equation du mouvement d'un ellipsoïde immergé. — Nous n'aurons pas besoin de supposer une répartition symétrique des masses dans l'intérieur de la particule solide, que nous supposons seulement avoir une *forme extérieure* ellipsoïde (ou, plus généralement, symétrique par rapport à trois axes formant un trièdre orthogonal). Nous désignerons par $\mathcal{M}$ la masse totale de la particule, par A , B , C , D , E , F ses moments et produits d'inertie par rapport au trièdre $OXYZ$ formé par les axes de symétrie de sa surface, et par ξ , η , ζ , les coordonnées de son centre d'inertie par rapport à ce trièdre.

Dans un mouvement quelconque de la particule, son énergie cinétique K s'exprime en fonction des composantes u , v , w , et p , q , r de la translation et de la rotation instantanées suivant les axes par la forme quadratique

$$\begin{aligned}
2K = & \mathfrak{M}(u^2 + v^2 + w^2) \\
& + Ap^2 + Bq^2 + Cr^2 - 2Dqr - 2Erp - 2Fpq \\
& + 2\mathfrak{M}u(\zeta q - \eta r) + 2\mathfrak{M}v(\xi r - \zeta p) \\
& + 2\mathfrak{M}w(\eta p - \xi q).
\end{aligned} \quad (13)$$

Les composantes l, m, n , de la quantité de mouvement et celles λ, μ, ν du moment cinétique de la particule, également suivant les $OXYZ$, sont les dérivées partielles de K par rapport à u, v, w , et p, q, r :

$$\left. \begin{aligned} l &= \frac{\partial K}{\partial u}, & m &= \frac{\partial K}{\partial v}, & n &= \frac{\partial K}{\partial w} \\ \lambda &= \frac{\partial K}{\partial p}, & \mu &= \frac{\partial K}{\partial q}, & \nu &= \frac{\partial K}{\partial r} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Si X, Y, Z et L, M, N sont les composantes suivant les mêmes axes de la résultante générale et du moment résultant par rapport au centre O de toutes les forces qui agissent sur la particule, les équations du mouvement rapporté aux axes mobiles $OXYZ$ liés à la particule, s'écrivent

$$\left. \begin{aligned} \frac{dl}{dt} + qn - rm &= X, \dots, \dots, \\ \frac{d\lambda}{dt} + q\nu - r\mu + vn - wm &= L, \dots, \dots, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

relations auxquelles il faut joindre celles qui expriment les composantes de la translation et de la rotation instantanées en fonction des paramètres qui déterminant la position de la particule et des dérivées de ces paramètres par rapport au temps (par exemple les coordonnées du centre O et les angles d'Euler du trièdre $OXYZ$ par rapport à un trièdre fixe xyz).

Nous avons précédemment, pour définir et calculer les forces de frottement, considéré le mouvement macroscopique d'un solide immergé, en négligeant la structure moléculaire du fluide. Mais pour étudier l'agitation thermique d'une petite particule en suspension, ou d'une grosse molécule dissoute, nous devons admettre que le frottement de viscosité ne représente que l'action moyenne du fluide sur la particule à laquelle se superposent des impulsions désordonnées, dues aux fluctuations des chocs moléculaires, et par suite indépendantes du mouvement de la particule en première approximation. La force X, Y, Z et le couple L, M, N , qui doivent représenter à tout instant l'action globale du fluide sur la particule, sont donc respectivement la somme de la force de frottement X_0, Y_0, Z_0 et d'une force variable de composantes Φ_1, Φ_2, Φ_3 et la somme du couple de frottement L_0, M_0, N_0 et d'un couple variable de composantes $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$, cette force et ce couple variables, déterminés statistiquement par rapport au trièdre $OXYZ$, étant indépendants de la translation et de la rotation instantanées. Nous aurons donc, en tenant compte des relations (1) et (2),

$$X = -f_1 u + \Phi_1, \quad Y = -f_2 v + \Phi_2, \quad Z = -f_3 w + \Phi_3 \quad (16)$$

et

$$L = -\mathcal{C}_1 p + \Gamma_1, \quad M = -\mathcal{C}_2 q + \Gamma_2, \quad N = -\mathcal{C}_3 r + \Gamma_3. \quad (17)$$

D'autre part nous admettrons, comme dans l'évaluation des coefficients de frottement, que les mouvements sont assez lents pour que les termes du second degré par rapport aux vitesses puissent être négligés dans les équations (15), qui se réduiront ainsi à

$$\left. \begin{aligned} \frac{dl}{dt} &= -f_1 u + \Phi_1, \dots, \dots \\ \frac{d\lambda}{dt} &= -\mathcal{C}_1 p + \Gamma_1, \dots, \dots \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Enfin nous traiterons seulement le cas où l'on peut partager le temps en intervalles Δt suffisamment grands pour qu'il y ait indépendance statistique à peu près complète des déplacements qui se produisent pendant deux intervalles consécutifs, et cependant assez petits pour que la rotation totale durant chaque intervalle soit presque toujours très petite. S'il en est ainsi, et nous verrons plus loin par quelles conditions on pourra s'en assurer, on peut, à un instant quelconque d'un de ces intervalles de temps Δt , déterminer la position de la particule, par rapport au trièdre fixe xyz qui coïncide avec le trièdre mobile $OXYZ$ au début de l'intervalle Δt considéré, par les coordonnées x, y, z du centre O , et les angles très petits α, β, γ dont il faut faire tourner la particule autour des axes fixes pour lui donner à partir de sa position initiale, son orientation actuelle. Pendant tout l'intervalle de temps Δt , les axes mobiles $OXYZ$ différant très peu comme orientation des axes fixes xyz , on aura, en première approximation,

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{dx}{dt}, & v &= \frac{dy}{dt}, & w &= \frac{dz}{dt} \\ p &= \frac{d\alpha}{dt}, & q &= \frac{d\beta}{dt}, & r &= \frac{d\gamma}{dt} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Dans les conditions indiquées, toutes les équations du mouvement (équations 14, 18 et 19) étant linéaires, les déplacements qui résultent des impulsions successives dues à l'agitation thermique du fluide sont indépendants et s'ajoutent simplement. Si nous partageons l'intervalle de temps Δt , auquel nous limitons pour l'instant l'étude du mouvement, en intervalles successifs très petits δt , la force variable Φ et le couple variable Γ agissant pendant l'un de ces intervalles de temps communiquent à la particule une impulsion totale linéaire et angulaire de composantes

$$\mathcal{F}_1 = \int_{(j-1)\delta t}^{j\delta t} \Phi_1 dt, \quad \mathcal{F}_2 = \int_{(j-1)\delta t}^{j\delta t} \Phi_2 dt, \quad \mathcal{F}_3 = \int_{(j-1)\delta t}^{j\delta t} \Phi_3 dt \quad (20)$$

et

$$\mathcal{L}_1 = \int_{(j-1)\delta t}^{j\delta t} \Gamma_1 dt, \quad \mathcal{L}_2 = \int_{(j-1)\delta t}^{j\delta t} \Gamma_2 dt, \quad \mathcal{L}_3 = \int_{(j-1)\delta t}^{j\delta t} \Gamma_3 dt; \quad (21)$$

et pour calculer le déplacement qui résulte de ces impulsions, ou percussions, successives, il suffit de calculer celui qui résulte de chacune d'elles, supposée agissant sur la particule initialement immobile, puis de faire la somme de ces petits déplacements comme s'ils ne se superposaient pas dans le temps.

4. Déplacement résultant d'une impulsion brève et d'une suite de telles impulsions. — En substituant dans les équations (18) les expressions (19) des vitesses, les équations du mouvement deviennent

$$\left. \begin{aligned} \frac{dl}{dt} &= -f_1 \frac{dx}{dt} + \Phi_1, \dots, \dots \\ \frac{d\lambda}{dt} &= -c_1 \frac{d\alpha}{dt} + \Gamma_1, \dots, \dots \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

L'intégration de ces relations entre l'instant initial t_0 et un instant ultérieur t donne

$$\left. \begin{aligned} l - l_0 &= -f_1(x - x_0) + \int_{t_0}^t \Phi_1 dt, \dots, \dots \\ \lambda - \lambda_0 &= -c_1(\alpha - \alpha_0) + \int_{t_0}^t \Gamma_1 dt, \dots, \dots \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

La particule étant supposée initialement immobile, les quantités l_0, m_0, n_0 et λ_0, μ_0, ν_0 sont nulles. Si nous supposons que la force et le couple variables Φ et Γ n'agissent sur la particule que pendant l'intervalle de temps δt , nous aurons, $\mathcal{F}_1, \dots, \mathcal{L}_1, \dots$ étant définis par les relations (20) et (21),

$$\left. \begin{aligned} l &= -f_1(x - x_0) + \mathcal{F}_1, \dots, \dots \\ \lambda &= -c_1(\alpha - \alpha_0) + \mathcal{L}_1, \dots, \dots \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Si de plus t est assez grand pour que la particule se soit de nouveau pratiquement arrêtée par suite du frottement, les quantités l, m, n , et λ, μ, ν seront nulles aussi. Les relations (23) donnent alors les composantes de translation et de rotation du déplacement de la particule qui résulte au total des impulsions linéaires et angulaires $\mathcal{F}$ et $\mathcal{L}$

$$\delta x = \frac{\mathcal{F}_1}{f_1}, \quad \delta y = \frac{\mathcal{F}_2}{f_2}, \quad \delta z = \frac{\mathcal{F}_3}{f_3} \quad (25)$$

et

$$\delta \alpha = \frac{\mathcal{L}_1}{c_1}, \quad \delta \beta = \frac{\mathcal{L}_2}{c_2}, \quad \delta \gamma = \frac{\mathcal{L}_3}{c_3}. \quad (26)$$

On voit que ce déplacement ne dépend ni des coefficients d'inertie de la particule, ni des coordonnées de son centre d'inertie, mais seulement des coefficients de frottement, c'est-à-dire seulement de la forme extérieure de la particule (supposée ellipsoïdale, ou de même symétrie). Ce résultat n'est d'ailleurs vrai que si les approximations faites sont justifiées par la petitesse des valeurs données par les relations (26) pour les composantes du déplacement angulaire.

Le déplacement total $\delta x, \dots, \delta y$ ne s'effectue pas

pendant l'intervalle de temps δt . L'intégration complète du système d'équations différentielles linéaires du premier ordre formé par les équations (24) lorsqu'on tient compte des relations (14), donne, en effet, pour chaque composante du déplacement, une somme d'un terme constant et de six exponentielles décroissantes par rapport au temps, introduisant six périodes d'amortissement $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_6$ racines d'une équation caractéristique; le déplacement (26) ne sera pratiquement achevé qu'au bout d'un temps égal à un petit nombre de fois la plus grande θ_M de ces périodes.

Mais si l'intervalle de temps Δt est grand par rapport à cette plus grande période θ_M , le déplacement qui se produit effectivement pendant sa durée, diffère très peu de celui qui résulte, au total, des impulsions reçues durant les n intervalles successifs δt qui le composent. Les composantes du déplacement de la particule pendant l'intervalle de temps Δt ont donc sensiblement comme valeurs

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= \sum_{k=1}^n \delta x^{(k)} = \frac{1}{f_1} \sum_{k=1}^n \mathcal{F}_{1k}, \dots, \dots \\ \Delta \alpha &= \sum_{k=1}^n \delta \alpha^{(k)} = \frac{1}{c_1} \sum_{k=1}^n \mathcal{L}_{1k}, \dots, \dots \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Si les intervalles δt ne sont pas trop petits, les impulsions successives correspondantes seront statistiquement à peu près indépendantes; par suite, si nous formons les carrés et les produits deux à deux des relations précédentes et si nous prenons la moyenne, les termes contenant les produits de composantes d'impulsion relatives à des intervalles δt différents disparaîtront; nous aurons ainsi

$$\left. \begin{aligned} \overline{\Delta x^2} &= \frac{1}{f_1^2} \sum_{k=1}^n \overline{\mathcal{F}_{1k}^2} = n \frac{\overline{\mathcal{F}_1^2}}{f_1^2}, \dots, \dots \\ \overline{\Delta \alpha^2} &= \frac{1}{c_1^2} \sum_{k=1}^n \overline{\mathcal{L}_{1k}^2} = n \frac{\overline{\mathcal{L}_1^2}}{c_1^2}, \dots, \dots \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

car les valeurs moyennes relatives à deux intervalles de temps de même durée δt sont égales. De même

$$\left. \begin{aligned} \overline{\Delta x \Delta y} &= n \frac{\overline{\mathcal{F}_1 \mathcal{F}_2}}{f_1 f_2}, \dots, \dots \\ \overline{\Delta \alpha \Delta \beta} &= n \frac{\overline{\mathcal{L}_1 \mathcal{L}_2}}{c_1 c_2}, \dots, \dots \\ \overline{\Delta x \Delta \alpha} &= n \frac{\overline{\mathcal{F}_1 \mathcal{L}_1}}{f_1 c_1}, \dots, \dots \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Pour achever de déterminer ces valeurs moyennes relatives aux composantes du déplacement, il reste à calculer les valeurs moyennes des carrés et produits d'impulsion pour un petit intervalle de temps δt quelconque.

5 Valeurs moyennes des carrés et produits d'impulsion. — On obtient ces valeurs en exprimant que les impulsions reçues par la particule maintiennent statistiquement un état d'agitation correspondant à une énergie cinétique moyenne égale à la valeur qui résulte du théorème fondamental de la mécanique statistique. Ce théorème d'équipartition de l'énergie cinétique par momentoïde se traduit ici par les relations moyennes

$$\left. \begin{aligned} \overline{lu} &= \overline{mv} = \overline{nw} = \overline{\lambda p} = \overline{\mu q} = \overline{vr} = \overline{kT} \\ \overline{lv} &= \overline{lw} = \overline{lp} = \overline{lq} = \overline{lr} = 0, \dots, \dots \\ \overline{\lambda u} &= \overline{\lambda v} = \overline{\lambda w} = \overline{\lambda q} = \overline{\lambda r} = 0, \dots, \dots \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

T étant la température absolue du fluide, et k la constante de Boltzmann.

Nous supposons l'intervalle δt assez petit pour que les vitesses de translation et de rotation varient peu pendant sa durée, ce qui exige que δt soit petit par rapport à la plus petite θ_m des périodes d'amortissement. L'intégration des équations (18) sur l'intervalle de temps δt donne alors en première approximation

$$\left. \begin{aligned} l' - l &= -f_1 u \delta t + \mathcal{F}_1, \dots, \dots \\ \lambda' - \lambda &= -c_1 p \delta t + \mathcal{L}_1, \dots, \dots \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

$l, \dots, \lambda, \dots$ et $l', \dots, \lambda', \dots$ désignant les valeurs des composantes de quantité de mouvement et de moment cinétique de la particule, au début et à la fin de l'intervalle δt . Ces relations peuvent s'écrire

$$\left. \begin{aligned} l' &= l - f_1 u \delta t + \mathcal{F}_1, \dots, \dots \\ \lambda' &= \lambda - c_1 p \delta t + \mathcal{L}_1, \dots, \dots \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

d'où, en élevant au carré et en prenant la moyenne (indiquée par une barre supérieure)

$$\left. \begin{aligned} \overline{l'^2} &= \overline{l^2} + f_1^2 \overline{u^2 \delta t^2} + \overline{\mathcal{F}_1^2} - 2f_1 \overline{lu \delta t} + 2\overline{l\mathcal{F}_1} - 2f_1 \overline{u\mathcal{F}_1 \delta t}, \dots \\ \overline{\lambda'^2} &= \overline{\lambda^2} + c_1^2 \overline{p^2 \delta t^2} + \overline{\mathcal{L}_1^2} - 2c_1 \overline{\lambda p \delta t} + 2\overline{\lambda\mathcal{L}_1} - 2c_1 \overline{p\mathcal{L}_1 \delta t}, \dots \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Or, puisqu'il doit y avoir régime permanent, on a

$$\begin{aligned} \overline{l'^2} &= \overline{l^2}, \dots, \dots \\ \overline{\lambda'^2} &= \overline{\lambda^2}, \dots, \dots \end{aligned}$$

D'autre part les impulsions $\mathcal{F}$ et $\mathcal{L}$ ne dépendant pas directement des vitesses, et les intervalles δt étant supposés assez longs pour que ces impulsions soient indépendantes des impulsions antérieures qui ont influencé les vitesses, les valeurs moyennes des produits tels que $l\mathcal{F}_1, u\mathcal{F}_1, \dots$, où figurent une composante d'impulsion et une vitesse ou un moment, sont nulles. Enfin les termes en δt^2 sont négligeables [$f_1 u \delta t$ par exemple est supposé petit par rapport à l , par suite $(f_1 u \delta t)^2$ est petit par rapport à $f_1 u \delta t l$]

Les relations (33) se réduisent donc à

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{F}_1^2} &= 2f_1 \overline{lu \delta t}, \dots, \dots \\ \overline{\mathcal{L}_1^2} &= 2c_1 \overline{\lambda p \delta t}, \dots, \dots \end{aligned}$$

c'est à-dire, d'après les relations (30), à

$$\left. \begin{aligned} \overline{\mathcal{F}_1^2} &= 2f_1 kT \delta t, \dots, \dots \\ \overline{\mathcal{L}_1^2} &= 2c_1 kT \delta t, \dots, \dots \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

En formant les produits deux à deux des relations (32) on trouve de même que les valeurs moyennes des produits d'impulsion sont toutes nulles :

$$\left. \begin{aligned} \overline{\mathcal{F}_1 \mathcal{F}_2} &= \dots = 0 \\ \overline{\mathcal{F}_1 \mathcal{L}_1} &= \dots = 0 \\ \overline{\mathcal{L}_1 \mathcal{L}_2} &= \dots = 0 \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

6. Lois élémentaires du mouvement brownien de translation et de rotation d'un ellipsoïde.

— En remplaçant dans les formules (28) et (29) les valeurs moyennes des carrés et produits d'impulsion par les valeurs que nous venons d'obtenir et en se rappelant que $n \delta t = \Delta t$, on obtient

$$\overline{\Delta x^2} = 2 \frac{kT}{f_1} \Delta t, \quad \overline{\Delta y^2} = 2 \frac{kT}{f_2} \Delta t, \quad \overline{\Delta z^2} = 2 \frac{kT}{f_3} \Delta t \quad (36)$$

$$\overline{\Delta \alpha^2} = 2 \frac{kT}{c_1} \Delta t, \quad \overline{\Delta \beta^2} = 2 \frac{kT}{c_2} \Delta t, \quad \overline{\Delta \gamma^2} = 2 \frac{kT}{c_3} \Delta t \quad (37)$$

et

$$\left. \begin{aligned} \overline{\Delta x \Delta y} &= \dots = 0, \quad \overline{\Delta x \Delta \alpha} = \dots = 0 \\ \overline{\Delta \alpha \Delta \beta} &= \dots = 0 \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

De plus on a par symétrie

$$\overline{\Delta x} = \dots = 0, \quad \overline{\Delta \alpha} = \dots = 0. \quad (39)$$

Ces formules, qui donnent les valeurs moyennes du premier et second ordre relatives aux composantes de translation et de rotation du déplacement de l'ellipsoïde pendant l'intervalle de temps Δt , sont la généralisation immédiate des formules usuelles relatives au mouvement brownien d'une sphère homogène. Elles sont valables quelle que soit la répartition des masses dans l'intérieur de l'ellipsoïde, et supposent seulement, qu'il est possible de choisir des intervalles de temps δt et Δt tels que les périodes d'amortissement θ soient grandes par rapport à δt et petites par rapport à Δt :

$$\delta t \ll \theta_m < \theta_M \ll \Delta t \quad (40)$$

l'intervalle Δt étant cependant assez court pour que les rotations moyennes déterminées par les formules (37) soient petites, et l'intervalle δt assez long pour que les impulsions reçues par la particule pendant deux intervalles successifs δt soient pratiquement indépendantes. Cette hypothèse correspond d'ailleurs à celle qu'exigent tous les raisonnements classiques sur le mouvement brownien.

Pour évaluer l'ordre de grandeur des périodes d'amortissement θ , on peut supposer la particule ellipsoïdale homogène, avec une densité d_0 . On a alors

$$D = E = F = 0, \quad \xi = \eta = \zeta = 0$$

$$A = \mathfrak{N} \frac{b^2 + c^2}{5}, \dots, \dots \mathfrak{N} = \frac{4}{3} \pi abcd_0$$

et les équations (24) peuvent être intégrées séparément; on trouve ainsi

$$\left. \begin{aligned} \theta_1 &= \frac{\mathfrak{N}}{f_1} = \frac{d_0}{12\eta} abc (S + a^2 P), \dots, \dots \\ \theta_4 &= \frac{A}{\mathfrak{C}_1} = \frac{d_0}{20\eta} abc (S - a^2 P), \dots, \dots \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Si les axes sont nommés par grandeurs décroissantes ($a \geq b \geq c$) on a $a^2 P \geq b^2 Q \geq c^2 R$, et par suite

$$\theta_1 \geq \theta_2 \geq \theta_3 > \theta_6 \geq \theta_5 \geq \theta_4.$$

En particulier pour une sphère on a

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \frac{2d_0}{9\eta} a^2, \quad \theta_4 = \theta_5 = \theta_6 = \frac{d_0}{15\eta} a^2. \quad (42)$$

7. Les déplacements finis d'un ellipsoïde par mouvement brownien. Rotations et translations. -- Si l'on considère l'agitation thermique d'un ellipsoïde immergé pendant une durée quelconque, les lois élémentaires que nous venons d'obtenir déterminent statistiquement à chaque instant, par rapport au trièdre mobile formé par ses axes, les petits déplacements de l'ellipsoïde. Par rapport à un trièdre fixe, les valeurs moyennes relatives aux composantes de translation et de rotation de ces petits déplacements dépendent seulement de l'orientation de l'ellipsoïde à l'instant considéré, et non de la position de son origine. Il en résulte que dans l'étude des déplacements finis, les rotations de l'ellipsoïde autour de son centre, qui résultent de la composition des petites rotations successives, peuvent être étudiées indépendamment de ses translations. Au contraire, les déplacements du centre de l'ellipsoïde, qui résultent de même de la composition de petites translations successives déterminées par rapport au trièdre mobile d'orientation variable, ne peuvent être étudiés indépendamment des rotations qui modifient cette orientation.

Autrement dit, il est possible d'étudier le mouvement brownien de rotation d'un ellipsoïde autour de son centre, comme si ce centre était fixe, en utilisant seulement les relations moyennes relatives aux composantes de rotation $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$. C'est ce que nous ferons dans les prochains paragraphes. Mais l'étude du mouvement brownien de translation d'un ellipsoïde ne peut pas être faite de façon complète indépendamment de celle de son mouvement brownien de rotation et il n'y a pas en général de coefficient de diffusion défini. Nous montrerons cependant, dans un deuxième article sur ces questions, que si l'on considère des durées grandes par rapport aux temps de relaxation de rotation, on retrouve approximativement l'indépendance des translations vis-à-vis des rotations. ce qui

permet de réintroduire un coefficient de diffusion défini pour les faibles gradients de concentration.

II. Equation aux dérivées partielles du mouvement brownien de rotation d'un ellipsoïde.

8. Représentation des rotations d'un solide. —

Une rotation autour d'un point fixe O est déterminée par sa grandeur 2Φ et sa direction, qui peut être repérée par rapport à un trièdre Oxyz, par sa colatitude θ (angle avec Oz) et son azimut ψ (compté autour de Oz à partir du plan xOz); relativement à ce trièdre on peut aussi la déterminer par les quatre paramètres homogènes d'Olinde Rodrigues.

$$\left. \begin{aligned} u_1 &= \sin \Phi \sin \theta \cos \psi \\ u_2 &= \sin \Phi \sin \theta \sin \psi & 0 \leq \psi \leq 2\pi \\ u_3 &= \sin \Phi \cos \theta & 0 \leq \theta \leq \pi \\ u_4 &= \cos \Phi & 0 \leq \Phi \leq \pi \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

liés par la relation

$$u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 = 1. \quad (44)$$

Si l'on considère ces paramètres comme les coordonnées rectangulaires d'un point dans l'espace à quatre dimensions, cette relation représente une hypersphère Σ de rayon 1, dont les points correspondent aux rotations autour du point O dans l'espace ordinaire.

Une position $\mathcal{R}$ d'un solide quelconque mobile autour du point O peut être définie à partir d'une position de référence $\mathcal{R}_0$ par la rotation qui amène le solide de la position $\mathcal{R}_0$ à la position $\mathcal{R}$, et par suite par les quatre paramètres u qui déterminent cette rotation par rapport au trièdre fixe Oxyz. Chaque position du solide est ainsi représentée par un point P de l'hypersphère Σ (ou plutôt par deux points diamétralement opposés, une même position étant obtenue par une rotation u_n et par la rotation $-u_n$). Cette correspondance entre les positions du solide et les points de l'hypersphère Σ est intrinsèque, car : 1° Si l'on change le trièdre fixe Oxyz, par rapport auquel est repérée la direction de la rotation, u_i ne change pas et u_1, u_2, u_3 subissent une transformation linéaire orthogonale, ce qui correspond à une rotation des axes de références dans l'espace des u , conservant l'axe des u_4 ; 2° Si l'on change la position de référence $\mathcal{R}_0$, les nouveaux u se déduisent des anciens par une substitution linéaire (formules de composition des rotations) qui est orthogonale car $\Sigma u_n'^2 = \Sigma u_n^2 = 1$. Ce changement de position de référence correspond donc à un changement d'axes orthogonaux dans l'espace à quatre dimensions, le nouvel axe des u_i passant par le point qui représente la nouvelle position de référence. Combiné avec la transformation précédente ce changement d'axes permet d'ailleurs la rotation la plus générale du système de référence autour de son origine, dans l'espace à quatre dimensions.

La probabilité élémentaire dJ relative aux positions du solide, devant être invariante vis-à-vis des changements de position de référence ou d'axes de repère, est nécessairement proportionnelle à l'élément « d'aire » $d\sigma$ de l'hypersphère Σ , car cet élément est le seul élément différentiel relatif à cette multiplicité qui soit invariant vis-à-vis de tous les changements d'axes de l'espace des u , qui correspondent précisément comme nous venons de le voir à ces changements de trièdre de référence et de position initiale du solide. Ainsi :

$$dJ = A d\sigma. \quad (45)$$

Réintroduisons le trièdre OXYZ lié au corps solide mobile. La rotation qui fait passer le solide d'une position $\mathcal{Q}$ (u_1, u_2, u_3, u_4) à une position $\mathcal{Q}'$ (u'_1, u'_2, u'_3, u'_4) peut être repérée par rapport à l'un ou à l'autre des trièdres fixes qui coïncident avec le trièdre OXYZ lorsque le solide est dans la position $\mathcal{Q}$ ou dans la position $\mathcal{Q}'$; cette rotation est déterminée par rapport à ces deux trièdres par des paramètres d'Olinde Rodrigues ayant les mêmes valeurs U_1, U_2, U_3, U_4 . Si de plus on choisit pour trièdre de référence fixe Oxyz celui qui coïncide avec le trièdre OXYZ quand le solide est dans la position de référence $\mathcal{Q}_0$, les formules de composition des rotations donnent

$$\left. \begin{aligned} u'_1 &= u_4 U_1 - u_3 U_2 + u_2 U_3 + u_1 U_4 \\ u'_2 &= u_3 U_1 + u_4 U_2 - u_1 U_3 + u_2 U_4 \\ u'_3 &= -u_2 U_1 + u_1 U_2 + u_4 U_3 + u_3 U_4 \\ u'_4 &= -u_1 U_1 - u_2 U_2 - u_3 U_3 + u_4 U_4 \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

En particulier si les positions $\mathcal{Q}$ et $\mathcal{Q}'$ sont très voisines, la petite rotation qui fait passer de l'une à l'autre peut être décomposée en trois rotations $d\alpha, d\beta, d\gamma$ effectuées autour des axes OX, OY, OZ; en posant

$$ds_1 = \frac{1}{2} d\alpha, \quad ds_2 = \frac{1}{2} d\beta, \quad ds_3 = \frac{1}{2} d\gamma \quad (47)$$

on a alors au premier ordre

$$U_1 = ds_1, \quad U_2 = ds_2, \quad U_3 = ds_3, \quad U_4 = 1.$$

Les variations $du = u' - u$ des paramètres u qui résultent de cette petite rotation sont donc d'après les formules (46).

$$\left. \begin{aligned} du_1 &= u_4 ds_1 - u_3 ds_2 + u_2 ds_3 \\ du_2 &= u_3 ds_1 + u_4 ds_2 - u_1 ds_3 \\ du_3 &= -u_2 ds_1 + u_1 ds_2 + u_4 ds_3 \\ du_4 &= -u_1 ds_1 - u_2 ds_2 - u_3 ds_3 \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

Ceci montre que le déplacement du point représentatif P de la position du solide correspondant à la petite rotation envisagée ($d\alpha, d\beta, d\gamma$) est la résultante de trois petits déplacements ds_1, ds_2, ds_3 , effectués dans trois directions orthogonales de cosinus directeurs $(u_4, u_3, -u_2, -u_1), (-u_3, u_4, u_1 - u_2), (u_2, -u_1, u_4, -u_3)$. Ces directions sont d'ailleurs bien perpendiculaires à

la direction (u_1, u_2, u_3, u_4) , c'est-à-dire au « rayon », et par suite tangentes à l'hypersphère Σ .

Les déplacements ds_1, ds_2, ds_3 définissent un système de coordonnées locales orthogonales sur l'hypersphère Σ . Pour étudier les rotations finies du solide, nous devons aussi repérer le déplacement du point représentatif sur Σ par un système de coordonnées curvilignes générales correspondant à trois paramètres indépendants x^i ($i = 1, 2, 3$) fixant la position du solide, par exemple les angles Φ, θ, ψ , ou les angles d'Euler ω, λ, μ . Les coordonnées u_n d'un point de Σ s'exprimeront en fonction de tels paramètres par des relations

$$u_n = f_n(x^1, x^2, x^3) \quad (49)$$

qui donneront par différentiation

$$du_n = \frac{\partial f_n}{\partial x^i} dx^i \quad (50)$$

(nous adoptons les notations tensorielles, avec convention de sommation, pour les indices grecs $\rho, \dots$). Comme les quatre relations (48) sont résolubles par rapport aux ds_i et donnent

$$\begin{aligned} ds_1 &= u_4 du_1 + u_3 du_2 - u_2 du_3 - u_1 du_4 \\ ds_2 &= -u_3 du_1 + u_4 du_2 + u_1 du_3 - u_2 du_4 \\ ds_3 &= u_2 du_1 - u_1 du_2 + u_4 du_3 - u_3 du_4 \end{aligned}$$

on obtiendra, en remplaçant dans ces formules les u_n et les du_n par leurs valeurs (49) et (50), les expressions des ds_i en fonction des dx^i :

$$ds_i = b_{ir} dx^r \quad (51)$$

et inversement, en résolvant ce système linéaire,

$$dx^i = \sum_{r=1}^3 a_i^r ds_r \quad (52)$$

L'élément linéaire de Σ s'obtiendra soit en formant la somme des du_n^2 , soit celle des ds_i^2 ,

$$dS^2 = \sum_{n=1}^4 du_n^2 = \sum_{i=1}^3 ds_i^2 = g_{rs} dx^r dx^s \quad (53)$$

et l'élément « d'aire » correspondant sera donné par la formule

$$d\sigma = \sqrt{g} [dx] = b [dx] \quad (54)$$

en désignant par g le déterminant des g_{rs} et par b celui b_{ir} , et en représentant par $[dx]$ le produit $dx^1 dx^2 dx^3$.

Les variables Φ, θ, ψ correspondent sur Σ à un système de coordonnées curvilignes orthogonales; nous aurons cependant des calculs plus simples en utilisant comme variables x^i les angles d'Euler ω, λ, μ , bien que les coordonnées correspondantes ne soient pas orthogonales. Nous introduirons ces angles par les formules qui les expriment en fonction des paramètres angulaires de la rotation Φ, θ, ψ :

$$\sin \frac{\omega}{2} = \sin \Phi \sin \theta, \quad \operatorname{tg} \frac{\lambda + \mu}{2} = \operatorname{tg} \Phi \cos \theta, \quad \frac{\lambda - \mu}{2} = \psi. \quad (53)$$

On en déduit, d'après les formules (43),

$$\left. \begin{aligned} u_1 &= \sin \frac{\omega}{2} \cos \frac{\lambda - \mu}{2} \\ u_2 &= \sin \frac{\omega}{2} \sin \frac{\lambda - \mu}{2} \\ u_3 &= \cos \frac{\omega}{2} \sin \frac{\lambda + \mu}{2} \\ u_4 &= \cos \frac{\omega}{2} \cos \frac{\lambda + \mu}{2} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} 0 \leq \omega \leq \pi \\ 0 \leq \lambda \leq 2\pi \\ 0 \leq \mu \leq 2\pi \end{aligned} \quad (56)$$

et, en opérant comme nous l'avons indiqué, on obtient⁽¹⁾ :

$$\left. \begin{aligned} ds_1 &= \frac{1}{2} (\cos \mu \, d\omega + \sin \omega \sin \mu \, d\lambda) \\ ds_2 &= \frac{1}{2} (-\sin \mu \, d\omega + \sin \omega \cos \mu \, d\lambda) \\ ds_3 &= \frac{1}{2} (\cos \omega \, d\lambda + d\mu) \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

Inversement, on a

$$\left. \begin{aligned} d\omega &= 2(\cos \mu \, ds_1 - \sin \mu \, ds_2) \\ d\lambda &= \frac{2}{\sin \omega} (\sin \mu \, ds_1 + \cos \mu \, ds_2) \\ d\mu &= \frac{2}{\sin \omega} (-\cos \omega \sin \mu \, ds_1 - \cos \omega \cos \mu \, ds_2 \\ &\quad + \sin \omega \, ds_3) \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

On en déduit, pour l'élément linéaire de Σ , l'expression

$$dS^2 = \frac{1}{4} (d\omega^2 + d\lambda^2 + d\mu^2 + 2 \cos \omega \, d\lambda \, d\mu) \quad (59)$$

et pour l'élément d'aire

$$d\sigma = \frac{1}{8} \sin \omega \, d\omega \, d\lambda \, d\mu. \quad (60)$$

9. Diffusion anisotrope du point représentatif dans le mouvement brownien de rotation d'un ellipsoïde. — Le point représentatif P , sur l'hypersphère Σ , de l'orientation d'un ellipsoïde soumis au mouvement brownien de rotation, subit lui-même des déplacements « aléatoires », analogues à un mouvement brownien anisotrope, caractérisés par les relations moyennes (dédiées des formules 37, 38 et 47)

$$\left. \begin{aligned} \overline{\Delta s_1} &= \overline{\Delta s_2} = \overline{\Delta s_3} = 0 \\ \overline{\Delta s_1^2} &= 2\omega_1 \Delta t, \quad \overline{\Delta s_2^2} = 2\omega_2 \Delta t, \quad \overline{\Delta s_3^2} = 2\omega_3 \Delta t \\ \overline{\Delta s_2 \cdot \Delta s_3} &= \overline{\Delta s_3 \cdot \Delta s_1} = \overline{\Delta s_1 \cdot \Delta s_2} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (61)$$

⁽¹⁾ Les formules suivantes se déduisent immédiatement des formules classiques qui donnent les projections de la rotation instantanée sur des axes liés à un solide en mouvement.

où nous avons posé

$$\omega_1 = \frac{1}{4} \frac{kT}{c_1}, \quad \omega_2 = \frac{1}{4} \frac{kT}{c_2}, \quad \omega_3 = \frac{1}{4} \frac{kT}{c_3}. \quad (62)$$

Ces relations sont valables tant que les rotations correspondantes sont petites, c'est-à-dire tant que le point représentatif reste dans un domaine de la multiplicité Σ assez petit pour pouvoir être considéré comme euclidien (ou « plan »), et où par suite le système de coordonnées orthogonales locales des s_i soit utilisable.

Dans un tel domaine, on peut transposer, pour le mouvement du point représentatif P , le raisonnement classique d'Einstein⁽¹⁾ qui déduit les lois de la diffusion de celle du mouvement brownien de translation ordinaire, et relie le coefficient de diffusion au déplacement quadratique moyen. Si nous désignons par $U(s_1, s_2, s_3, t) \, ds_1 \, ds_2 \, ds_3$ la probabilité de présence à l'instant t du point P dans un petit élément autour d'un point de coordonnées locales s_1, s_2, s_3 , le flux de densité de probabilité, pendant l'intervalle de temps Δt , à travers un élément de surface quelconque sera égal au flux d'un « courant de diffusion » ayant pour composantes suivant les axes s_i .

$$d_1 = -\omega_1 \frac{\partial U}{\partial s_1}, \quad d_2 = -\omega_2 \frac{\partial U}{\partial s_2}, \quad d_3 = -\omega_3 \frac{\partial U}{\partial s_3}. \quad (63)$$

On déduit ces formules des relations (61) en admettant que la probabilité d'un déplacement du point P de composantes $\Delta s_1, \Delta s_2, \Delta s_3$ est une fonction $\varphi(\Delta s_1, \Delta s_2, \Delta s_3)$ telle que

$$\varphi(\pm \Delta s_1, \pm \Delta s_2, \pm \Delta s_3) = \varphi(\Delta s_1, \Delta s_2, \Delta s_3);$$

le raisonnement d'Einstein peut être alors fait séparément pour chacune des variables s_i . En généralisant ce raisonnement au cas de plusieurs variables, on voit d'ailleurs qu'il suffit d'exprimer que des déplacements opposés sont également probables par la condition

$$\varphi(-\Delta s_1, -\Delta s_2, -\Delta s_3) = \varphi(\Delta s_1, \Delta s_2, \Delta s_3).$$

Le courant de diffusion est ainsi, pour un tel mouvement brownien anisotrope, une fonction vectorielle linéaire du gradient de la densité de probabilité (ou de la concentration); le coefficient de diffusion est donc remplacé par un tenseur du second ordre, qui est diagonal par rapport aux axes s_i . Par rapport à un système de coordonnées générales x^i , valable sur toute l'hypersphère Σ , le courant de diffusion aura pour composantes

$$d^i = \omega^{i\sigma} \frac{\partial U}{\partial x^\sigma} \quad (64)$$

les composantes $\omega^{i\sigma}$ du tenseur coefficient de diffusion étant reliées aux valeurs moyennes des produits des composantes des déplacements par la relation

⁽¹⁾ A. EINSTEIN, *Ann. d. Physik.*, 1906, **19**, p. 289.

$$\omega^{\tau\sigma} = \frac{1}{2\Delta t} \overline{\Delta x^\sigma \Delta x^\tau}. \quad (65)$$

et se déduisant en chaque point des valeurs principales ω_i , relatives aux coordonnées locales s_i , par les formules de transformation tensorielle

$$\omega^{\tau\sigma} = \sum_{i=1}^3 a_i^\tau a_i^\sigma \omega_i \quad (66)$$

les a_i^τ étant les coefficients des formes linéaires qui expriment les différentielles des coordonnées s_i (formules §2).

Il est maintenant très facile d'obtenir l'équation aux dérivées partielles à laquelle satisfait la densité de probabilité U relative à la présence du point représentatif de l'orientation de l'ellipsoïde sur un élément $d\sigma$ de Σ ; il suffit pour cela d'exprimer que la dérivée par rapport au temps de cette densité de probabilité est égale à la divergence changée de signe du vecteur courant de diffusion. Cette égalité s'écrit, en notation tensorielle :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = - \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\tau} [\sqrt{g} d^\tau] \quad (67)$$

g étant toujours le déterminant des coefficients $g_{\tau\sigma}$ de l'élément linéaire de Σ exprimé avec les variables x^τ . En remplaçant dans cette relation d^τ par sa valeur (64) on obtient enfin

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\tau} \left[\sqrt{g} \omega^{\tau\sigma} \frac{\partial U}{\partial x^\sigma} \right] \quad (68)$$

qui est l'équation cherchée. C'est une équation de diffusion anisotrope sur l'hypersphère Σ , le tenseur coefficient de diffusion $\omega^{\tau\sigma}$ étant déterminé par la relation (65).

Nous utiliserons ultérieurement cette équation pour l'étude du mouvement brownien libre d'un ellipsoïde, mais dans ce mémoire nous passerons de suite à l'étude du mouvement brownien en présence d'un champ orientant, en vue d'aboutir à la théorie de la dispersion diélectrique.

10. Mouvement brownien de rotation en présence d'un champ orientant. — Nous supposons qu'à la particule en suspension (ou à la molécule dissoute) est lié un moment électrique permanent $\vec{m}$, que nous déterminerons, par rapport au trièdre OXYZ des axes des symétrie de la particule, par ses composantes invariables, m_1, m_2, m_3 . Si alors un champ électrique $\vec{h}$ agit sur la particule, elle subira un couple tendant à orienter le moment électrique dans la direction de ce champ, couple égal au produit vectoriel du moment $\vec{m}$ et du champ $\vec{h}$.

Soient, à un instant quelconque, $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3$, les cosinus directeurs du champ électrique $\vec{h}$ par rapport au

trièdre mobile OXYZ. Les composantes suivant les axes de ce trièdre du couple orientant sont :

$$L = h(m_2\zeta_3 - m_3\zeta_2), \quad M = h(m_3\zeta_1 - m_1\zeta_3), \\ N = h(m_1\zeta_2 - m_2\zeta_1).$$

Avec les approximations déjà faites, les équations du mouvement de la particule étant linéaires le mouvement qui résulte de ce couple se superpose simplement au mouvement brownien.

Si la rotation qui se produit pendant une durée de l'ordre des périodes d'amortissement θ est très petite, le mouvement résultant de l'action du couple orientant sera une rotation telle qu'il y ait à chaque instant sensiblement équilibre entre ce couple et le couple de frottement dû à la viscosité. En désignant par p, q, r les composantes par rapport aux axes mobiles de la rotation instantanée ainsi déterminée, on aura

$$c_1 p = L, \quad c_2 q = M, \quad c_3 r = N$$

et cette rotation correspond à un déplacement sur Σ du point représentatif P avec une vitesse ayant pour composantes, dans le système de coordonnées locales s_i ,

$$\frac{ds_1}{dt} = \frac{1}{2} p = \frac{1}{2} \frac{L}{c_1}, \quad \frac{ds_2}{dt} = \frac{1}{2} q = \frac{1}{2} \frac{M}{c_2}, \quad \frac{ds_3}{dt} = \frac{1}{2} r = \frac{1}{2} \frac{N}{c_3}.$$

Les composantes dans le système de coordonnées générales x^τ , de cette vitesse du point P , qui s'ajoute à son mouvement brownien anisotrope, auront pour valeurs

$$v^\tau = \frac{dx^\tau}{dt} = \sum_{i=1}^3 a_i^\tau \frac{ds_i}{dt} = \frac{1}{2} h \sum_{i=1}^3 a_i^\tau \frac{(m_j \zeta_k - m_k \zeta_j)}{c_i} \quad (69)$$

(les indices i, j, k représentent une permutation circulaire des chiffres 1, 2, 3).

Une telle vitesse, fonction des coordonnées du point P , détermine pour la densité de probabilité de présence U un « courant de convection » de composantes

$$c^\tau = U \cdot v^\tau \quad (70)$$

qui se superpose au courant de diffusion résultant du mouvement brownien. La dérivée de U par rapport au temps s'obtiendra donc en ajoutant les divergences changées de signe de ces deux courants

$$\frac{\partial U}{\partial t} = - \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\tau} [\sqrt{g} (d^\tau + c^\tau)] \quad (71)$$

c'est-à-dire

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\tau} \left[\sqrt{g} \left(\omega^{\tau\sigma} \frac{\partial U}{\partial x^\sigma} - v^\tau U \right) \right] \quad (72)$$

le tenseur $\omega^{\tau\sigma}$ étant déterminé par la formule (63), et le vecteur v^τ par la formule (69).

Cette équation aux dérivées partielles est l'équation fondamentale des problèmes de mouvement brownien de rotation de particules, ou de molécules, ellipsoï-

dales polaires. Elle permet, par exemple, de déterminer le régime permanent résultant de l'équilibre statistique entre la dispersion des directions des moments d'un ensemble de telles particules par le mouvement brownien, et l'orientation de ces moments par le champ; on retrouve bien ainsi la loi de distribution donnée par la formule de statistique générale de Boltzmann, et, en calculant le moment électrique moyen correspondant, la formule de Langevin-Debye relative au pouvoir inducteur spécifique statique, et à sa diminution dans les champs intenses, suffisants pour faire apparaître la saturation diélectrique.

L'équation (72) est établie en supposant le champ orientant constant, mais reste valable si ce champ varie, à condition que ses variations soient lentes relativement aux périodes d'amortissement θ définies antérieurement. C'est ce qui va nous permettre de l'utiliser pour étudier la variation des pouvoirs inducteurs spécifiques en haute fréquence.

III. Dispersion diélectrique en haute fréquence.

11. Distribution des orientations de molécules polaires ellipsoïdales dans un champ électrique oscillant. — D'après ce que nous venons de dire, l'équation fondamentale (72) sera valable dans le cas d'un champ électrique oscillant avec une fréquence ν tant que cette fréquence sera petite par rapport à l'inverse des périodes d'amortissement θ . En supposant cette condition satisfaite, nous allons déterminer en première approximation la probabilité d'une orientation donnée de la molécule, ou ce qui revient au même, la répartition des orientations d'un ensemble de molécules semblables, dans le régime périodique qui se maintient sous l'action du champ oscillant. Nous le ferons en supposant l'amplitude du champ petite, de sorte que la répartition envisagée ne diffère que peu d'une répartition isotrope, l'écart périodique pouvant être considéré comme proportionnel au champ (avec un certain déphasage). Ceci revient à supposer le champ assez faible pour qu'aucun effet de saturation n'apparaisse, le pouvoir inducteur spécifique, qui résulte de l'orientation des molécules, restant une constante indépendante de la grandeur du champ.

Etudiant ainsi seulement des expressions linéaires par rapport au champ oscillant, nous pouvons employer les notations imaginaires, et le représenter par une exponentielle complexe

$$h = h_0 e^{2\pi i \nu t} \quad (73)$$

en considérant finalement la partie réelle des expressions obtenues.

Une distribution isotrope correspondant à une densité de probabilité constante sur Σ , nous devons chercher une solution de l'équation (72) qui ait la forme

$$U = U_0 + U_1 h = U_0 + U_1 h_0 e^{2\pi i \nu t} \quad (74)$$

U_0 étant une constante, et U_1 une fonction des coordonnées d'orientation indépendante du temps. En substituant une telle expression dans l'équation (72) on obtient, en négligeant les termes du second ordre par rapport à h_0 .

$$2\pi i \nu U_1 = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^i} \left[\sqrt{g} \left(\omega^{i\sigma} \frac{\partial U_1}{\partial x^\sigma} - \frac{1}{2} U_0 \sum_i a_i^2 \frac{m_j \zeta_k - m_k \zeta_j}{c_i} \right) \right] \quad (75)$$

Nous allons montrer qu'il est possible de satisfaire à cette équation en prenant pour U une expression de la forme

$$U_1 = A_1 m_1 \zeta_1 + A_2 m_2 \zeta_2 + A_3 m_3 \zeta_3 \quad (76)$$

les quantités A_1, A_2, A_3 étant des constantes complexes indépendantes des composantes m_i du moment. L'équation (75) étant linéaire par rapport à U_1 et aux m_i , il nous suffit pour cela d'établir que l'équation obtenue en faisant $m_2 = m_3 = 0$:

$$2\pi i \nu U_1 = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^i} \left\{ \sqrt{g} \left[\omega^{i\sigma} \frac{\partial U_1}{\partial x^\sigma} + \frac{1}{2} m_1 U_0 \left(a_2^2 \frac{\zeta_3}{c_2} - a_3^2 \frac{\zeta_2}{c_3} \right) \right] \right\} \quad (77)$$

admet une solution de la forme

$$U_1 = A_1 m_1 \zeta_1. \quad (78)$$

Pour faire cette vérification et déterminer la constante A_1 , nous devons expliciter l'équation précédente en choisissant un système particulier de coordonnées x^i . Nous utiliserons les angles d'Euler $x^1 = \omega$, $x^2 = \lambda$, $x^3 = \mu$, en prenant pour axe des z du trièdre fixe $oxyz$ la direction du champ électrique oscillant. Nous aurons ainsi

$$\zeta_1 = \sin \omega \sin \mu, \quad \zeta_2 = \sin \omega \cos \mu, \quad \zeta_3 = \cos \omega \quad (79)$$

et d'après les formules (58),

$$\left. \begin{aligned} a_1^1 &= 2 \cos \mu, & a_2^1 &= -2 \sin \mu, & a_3^1 &= 0 \\ a_1^2 &= 2 \frac{\sin \mu}{\sin \omega}, & a_2^2 &= 2 \frac{\cos \mu}{\sin \omega}, & a_3^2 &= 0 \\ a_1^3 &= -2 \cot \omega \sin \mu, & a_2^3 &= -2 \cot \omega \cos \mu, & a_3^3 &= 2 \\ \sqrt{g} &= \frac{1}{8} \sin \omega. \end{aligned} \right\} \quad (80)$$

D'autre part la distribution cherchée étant nécessairement symétrique autour de la direction du champ, c'est-à-dire autour de O_2 , la fonction U correspondante et par suite la fonction U_1 ne doivent pas dépendre de λ . Il suffit donc de connaître les composantes $\omega^{11}, \omega^{13}, \omega^{33}$ du tenseur $\omega^{i\sigma}$; elles ont pour valeurs

$$\left. \begin{aligned} \omega^{11} &= 4(\omega_1 \cos^2 \mu + \omega_2 \sin^2 \mu) \\ \omega^{13} &= \omega^{31} = 4(\omega_2 - \omega_1) \cot \omega \cos \mu \sin \mu \\ \omega^{33} &= 4[\cot^2 \omega (\omega_1 \sin^2 \mu + \omega_2 \cos^2 \mu) + \omega_3]. \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

L'équation (77) prend ainsi la forme explicite

$$\begin{aligned}
 2\pi i\nu U_1 = & \frac{1}{\sin\omega} \frac{\partial}{\partial\omega} \left\{ 4\sin\omega(\omega_1\cos^2\mu + \omega_2\sin^2\mu) \frac{\partial U_1}{\partial\omega} \right. \\
 & + 4(\omega_2 - \omega_1)\cos\omega\cos\mu\sin\mu \frac{\partial U_1}{\partial\mu} \\
 & - m_1 U_0 \frac{1}{\mathcal{C}_2} \sin\omega\cos\omega\sin\mu \left. \right\} \\
 & + \frac{\partial}{\partial\mu} \left\{ 4(\omega_2 - \omega_1)\cot\omega\cos\mu\sin\mu \frac{\partial U_1}{\partial\omega} \right. \\
 & + 4 \left[\cot^2\omega(\omega_1\sin^2\mu + \omega_2\cos^2\mu) + \omega_3 \right] \frac{\partial U_1}{\partial\mu} \\
 & - m_1 U_0 \left(\frac{1}{\mathcal{C}_2} \cot\omega\cos\omega\cos\mu + \frac{1}{\mathcal{C}_3} \sin\omega\cos\mu \right) \left. \right\}. \quad (82)
 \end{aligned}$$

En substituant dans cette équation la fonction

$$U_1 = A_1 m_1 \zeta_1 = A_1 m_1 \sin\omega\sin\mu$$

on trouve facilement qu'elle est identiquement satisfaite à condition de déterminer la constante A_1 par la relation

$$A_1 [2\pi i\nu + 4(\omega_2 + \omega_3)] = U_0 \left(\frac{1}{\mathcal{C}_2} + \frac{1}{\mathcal{C}_3} \right).$$

Comme d'ailleurs (formules 62)

$$\omega_2 = \frac{1}{4} \frac{kT}{\mathcal{C}_2}, \quad \omega_3 = \frac{1}{4} \frac{kT}{\mathcal{C}_3}$$

on voit qu'en désignant par $\mathcal{C}_{23}$ la moyenne harmonique des coefficients de frottement $\mathcal{C}_2$ et $\mathcal{C}_3$

$$\frac{2}{\mathcal{C}_{23}} = \frac{1}{\mathcal{C}_2} + \frac{1}{\mathcal{C}_3} \quad (83)$$

et par τ_1 le temps de relaxation qui correspondrait à un tel coefficient de frottement :

$$\tau_1 = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{C}_{23}}{kT} \quad (84)$$

on aura

$$A_1 = U_0 \frac{1}{kT} \frac{1}{1 + 2\pi i\nu\tau_1}. \quad (85)$$

Ainsi que nous l'avons dit, le fait que $A_1 m_1 \zeta_1$ soit alors solution de l'équation (77) prouve que la fonction

$$U = U_0 + (A_1 m_1 \zeta_1 + A_2 m_2 \zeta_2 + A_3 m_3 \zeta_3) h_0 e^{2\pi i\nu t} \quad (86)$$

satisfait à l'équation générale (72), appliquée au cas d'un champ oscillant, à condition que A_1, A_2, A_3 , soient donnés par la formule (85) et deux formules analogues s'en déduisant par symétrie. Cette fonction U est la solution cherchée; elle détermine la répartition pulsante des molécules soumises au champ oscillant. La valeur imaginaire du coefficient du champ indique qu'il y a une différence de phase entre les pulsations d'orientation des molécules et les oscillations du champ.

12. Valeur moyenne du moment. Formule de dispersion. — Par symétrie, le moment moyen à un instant quelconque, pour un ensemble d'un grand nombre de molécules semblables indépendantes soumises au champ oscillant, est dirigé suivant ce champ, et sa valeur $\bar{m}$ s'obtient en faisant la moyenne des projections, sur la direction Oz du champ, des moments des molécules, réparties suivant la loi exprimée par la fonction U que nous venons d'obtenir. En désignant par δ l'angle du moment d'une molécule avec le champ, on a donc

$$\bar{m} = \int_{\Sigma} U m \cos\delta \, d\sigma : \int_{\Sigma} U \, d\sigma. \quad (87)$$

Comme

$$m \cos\delta = m_1 \zeta_1 + m_2 \zeta_2 + m_3 \zeta_3 \quad (88)$$

on obtient immédiatement la valeur de $\bar{m}$ en remplaçant U par son expression (86), et en remarquant que l'intégration d'une fonction sur Σ revient à prendre sa valeur moyenne pour une distribution isotrope des molécules, que par suite les termes en ζ_i ou en $\zeta_i \zeta_k$ disparaissent, et que

$$\int_{\Sigma} \zeta_i^2 \, d\sigma : \int_{\Sigma} d\sigma = \frac{1}{3}.$$

valeur moyenne classique du carré du cosinus de l'angle d'une direction fixe avec une direction quelconque dans l'espace. On trouve ainsi

$$\bar{m} = \frac{1}{3} \frac{1}{U_0} (A_1 m_1^2 + A_2 m_2^2 + A_3 m_3^2) h_0 e^{2\pi i\nu t}$$

d'où, en remplaçant les A_i par leurs valeurs,

$$\bar{m} = \frac{1}{3kT} \left(\frac{m_1^2}{1 + 2\pi i\nu\tau_1} + \frac{m_2^2}{1 + 2\pi i\nu\tau_2} + \frac{m_3^2}{1 + 2\pi i\nu\tau_3} \right) h_0 e^{2\pi i\nu t}. \quad (89)$$

Cette formule, qui donne le moment moléculaire moyen, résultant de l'orientation des molécules par un champ oscillant, en fonction de la fréquence, généralise celle obtenue par Debye dans le cas de molécules polaires sphériques. On voit qu'elle fait intervenir en général trois termes de dispersion, analogues au terme unique de la formule de Debye, et trois temps de relaxation, indépendants de la direction du moment électrique dans la molécule,

$$\tau_1 = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{C}_{23}}{kT}, \quad \tau_2 = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{C}_{31}}{kT}, \quad \tau_3 = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{C}_{12}}{kT} \quad (90)$$

les quantités $\mathcal{C}_{ik}$ étant les moyennes harmoniques des coefficients de frottement de rotation pris deux à deux :

$$\frac{2}{\mathcal{C}_{23}} = \frac{1}{\mathcal{C}_2} + \frac{1}{\mathcal{C}_3}, \quad \frac{2}{\mathcal{C}_{31}} = \frac{1}{\mathcal{C}_3} + \frac{1}{\mathcal{C}_1}, \quad \frac{2}{\mathcal{C}_{12}} = \frac{1}{\mathcal{C}_1} + \frac{1}{\mathcal{C}_2}. \quad (91)$$

Cependant si le moment électrique de la molécule est dirigé suivant un de ses axes de symétrie ($m_2 = m_3 = 0$ par exemple), la variation du moment moyen $\bar{m}$ en fonction

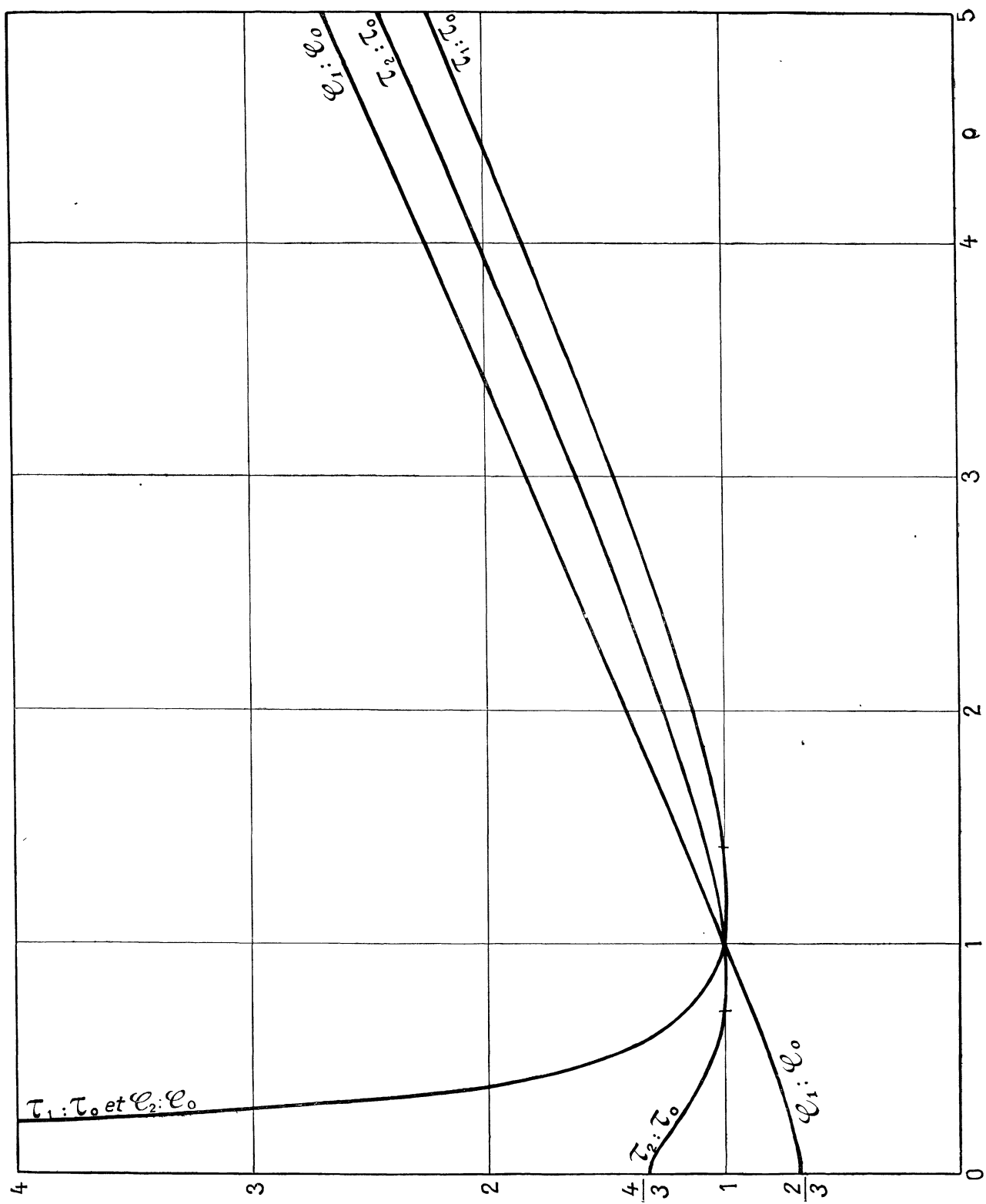


Fig. 1.

de la fréquence s'exprime par un seul terme de dispersion, dépendant d'un seul temps de relaxation, comme dans le cas de molécules sphériques.

Remarquons que le temps de relaxation relatif à la composante du moment suivant un des axes, correspond à la moyenne harmonique des coefficients de frottement pour les rotations autour des deux autres axes.

Les coefficients de frottement de rotation étant connus en fonction des grandeurs des axes pour un ellipsoïde quelconque (formules 6) les temps de relaxation peuvent être complètement calculés dans ce cas général. Nous étudierons en détail dans le prochain paragraphe le cas des ellipsoïdes de révolution.

Rappelons enfin que pour passer de la formule donnant le moment moléculaire moyen à celle qui donne le pouvoir inducteur spécifique, il faut utiliser la formule de Clausius-Mossotti transformée par Lorentz et Lorenz; ceci est parfaitement légitime dans le cas d'une solution étendue de molécules polaires dans un solvant non polaire, mais soulève de graves difficultés dans d'autres cas notamment pour les liquides purs auxquels on ne peut pas appliquer de façon sûre la théorie. De toute façon le pouvoir inducteur spécifique complexe, obtenu en suivant la même méthode que Debye, doit être partagé en sa partie réelle, qui est le pouvoir inducteur spécifique ordinaire, et sa partie imaginaire qui correspond à l'absorption d'énergie par le milieu. En partant de la formule (89), on obtiendra ainsi des courbes de constante diélectrique et de coefficient d'absorption présentant en général trois zones de dispersion anormale empiétant plus ou moins l'une sur l'autre; mais si le moment électrique est dirigé suivant un des axes de la molécule ellipsoïdale, les courbes auront exactement la même forme que pour une molécule sphérique.

13. Valeurs des temps de relaxation pour les ellipsoïdes de révolution. — Pour un ellipsoïde de révolution ($b = c$) on a $\mathcal{C}_2 = \mathcal{C}_3$ et il n'existe que deux temps de relaxation distincts :

$$\tau_1 = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{C}_2}{kT}, \quad \tau_2 = \frac{1}{kT} \frac{1}{\frac{1}{\mathcal{C}_1} + \frac{1}{\mathcal{C}_2}}. \quad (92)$$

Nous étudierons les variations de ces temps en fonction du rapport des axes

$$\rho = \frac{b}{a} \quad (93)$$

en les comparant au temps de relaxation τ_0 d'une sphère ayant un volume égale à celui de l'ellipsoïde; ce temps τ_0 a pour valeur

$$\tau_0 = \frac{1}{kT} 4\pi ab^2 \eta. \quad (94)$$

En partant des formules (9) qui donnent $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$, on trouve de suite

$$\left. \begin{aligned} \tau_1 : \tau_0 &= \frac{4}{3} \frac{a^4 - b^4}{b^2 (2a^2 - b^2) aS - 2a^2 b^2} \\ \tau_2 : \tau_0 &= \frac{8}{3} \frac{a^4 - b^4}{b^2 (2b^2 - a^2) aS + 2a^4} \end{aligned} \right\} \quad (95)$$

et, en remplaçant S par sa valeur (10) ou (10 bis) suivant que a est plus grand ou plus petit que b , on obtient : pour un ellipsoïde de révolution allongé ($\rho < 1$)

$$\left. \begin{aligned} \tau_1 : \tau_0 &= \frac{2}{3} \frac{1 - \rho^4}{(2 - \rho^2) \frac{\rho^2}{\sqrt{1 - \rho^2}} \log \frac{1 + \sqrt{1 - \rho^2}}{\rho} - \rho^2} \\ \tau_2 : \tau_0 &= \frac{4}{3} \frac{1 - \rho^4}{(2\rho^2 - 1) \frac{\rho^2}{\sqrt{1 - \rho^2}} \log \frac{1 + \sqrt{1 - \rho^2}}{\rho} + 1} \end{aligned} \right\} \quad (96)$$

et pour un ellipsoïde de révolution aplati ($\rho > 1$).

$$\left. \begin{aligned} \tau_1 : \tau_0 &= \frac{2}{3} \frac{1 - \rho^4}{(2 - \rho^2) \frac{\rho^2}{\sqrt{\rho^2 - 1}} \operatorname{arctg} \sqrt{\rho^2 - 1} - \rho^2} \\ \tau_2 : \tau_0 &= \frac{4}{3} \frac{1 - \rho^4}{(2\rho^2 - 1) \frac{\rho^2}{\sqrt{\rho^2 - 1}} \operatorname{arctg} \sqrt{\rho^2 - 1} + 1} \end{aligned} \right\} \quad (96 \text{ bis})$$

Les valeurs de ces fonctions de ρ sont données graphiquement par les courbes de la figure ci-jointe; on a d'ailleurs ($\mathcal{C}_0$ étant le coefficient de frottement de rotation d'une sphère de même volume que l'ellipsoïde)

$$\mathcal{C}_2 : \mathcal{C}_0 = \tau_1 : \tau_0;$$

et l'on a représenté en outre la courbe qui donne les valeurs du rapport $\mathcal{C}_1 : \mathcal{C}_0$ qui se déduisent des formules :

$$\mathcal{C}_1 : \mathcal{C}_0 = \frac{2}{3} \frac{1 - \rho^2}{-\frac{\rho^2}{\sqrt{1 - \rho^2}} \log \frac{1 + \sqrt{1 - \rho^2}}{\rho} + 1} \quad (97)$$

pour $\rho < 1$, et

$$\mathcal{C}_1 : \mathcal{C}_0 = \frac{2}{3} \frac{\rho^2 - 1}{\frac{\rho^2}{\sqrt{\rho^2 - 1}} \operatorname{arctg} \sqrt{\rho^2 - 1} - 1} \quad (97 \text{ bis})$$

pour $\rho > 1$.

Le résultat le plus intéressant de cette étude numérique des valeurs des temps de relaxation est que, pour un ellipsoïde de révolution allongé, le temps de relaxation relatif à un moment perpendiculaire à l'axe de révolution s'écarte peu de la valeur relative à la sphère de même volume, même quand l'allongement de l'ellipsoïde devient considérable. Même pour un ellipsoïde infiniment allongé ce temps n'est augmenté que d'un tiers. Comme par ailleurs, si le moment élec-

trique de la molécule est perpendiculaire à l'axe de révolution, et par suite dirigé suivant un petit axe de l'ellipsoïde, il n'y aura qu'un terme dans la formule de dispersion, qui ne dépendra que d'un seul temps de relaxation, on voit que dans un tel cas la dispersion diélectrique sera qualitativement et presque quantitativement la même que si les molécules étaient des sphères de même volume, et cela même si en réalité elles présentent un allongement considérable.

Ceci explique sans doute l'accord remarquable observé pour certains monoalcools entre les mesures de dispersion diélectrique et la formule de Debye qui

suppose les molécules sphériques, ce qui n'est sans doute pas le cas pour ces alcools. Ces molécules peuvent en réalité être très allongées; si leur moment électrique est perpendiculaire à leur longueur, elles se comporteront comme des sphères de même volume.

Ce travail a été fait en relation avec les recherches expérimentales sur la dispersion diélectrique des liquides en très haute fréquence, effectuées, à l'Institut de Biologie physicochimique Ed. de Rothschild, par MM. Girard et Abadie. Je les remercie vivement des intéressantes discussions que j'ai eues avec eux.

Manuscrit reçu le 7 août 1934.

