SÉRIE VIII. — TOME I. N° 3. MARS 1940.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM

LE MOUVEMENT BROWNIEN ET LA FORMULE D'EINSTEIN

Par M. J. DUCLAUX.

Sommaire. — Le problème du mouvement brownien d'une particule au sein d'un liquide visqueux est considéré comme résolu par la formule d'Einstein. Cependant la signification de cette formule est autre. Elle résulte d'une combinaison entre le principe d'équipartition de l'énergie et l'hydrodynamique, et ne suppose pas la nature moléculaire du liquide. Ce n'est donc pas en réalité une formule du mouvement brownien. La relation qu'elle établit semble être un cas particulier d'une loi générale, d'après laquelle la trajectoire moyenne d'une particule, ou sa position moyenne d'équilibre, est indépendante de la présence et de la nature du liquide environnant. La véritable formule du mouvement brownien sera celle qui donnera la viscosité d'un liquide en fonction de sa constitution moléculaire. Les vérifications expérimentales connues de la formule d'Einstein sont incomplètes par leur principe, et ne permettent pas de conclure à l'exactitude de la théorie du mouvement brownien.

1. — Einstein a montré que le déplacement d'une particule au sein d'un liquide, sous l'influence du mouvement moléculaire thermique, était donné par la relation

$$\overline{x}^2 = \frac{2RT}{Nw}t, \tag{1}$$

dans laquelle $\overline{x}^2$ est le carré moyen du déplacement suivant un axe quelconque Ox pendant le temps t, la viscosité du liquide intervenant par le coefficient w qui représente la résistance visqueuse du liquide au mouvement de la particule avec la vitesse unité.

Lorsque la particule est une sphère de rayon a, on a, d'après une formule de Stokes,

$$w = 6\pi a \eta,$$

et la formule d'Einstein prend la forme généralement utilisée

$$\overline{x}^2 = \frac{RT}{N}\frac{t}{3\pi a \eta}, \tag{2}$$

dans laquelle la nature du liquide intervient uniquement par son coefficient de viscosité η. On a toujours considéré cette formule comme la formule caractéristique du mouvement brownien, et c'est principalement par son intermédiaire que la théorie moléculaire de ce mouvement a été vérifiée.

Cependant l'application de la formule de Stokes n'est pas sans inconvénient, comme on l'a déjà fait remarquer, car elle est fondée sur des raisonnements hydrodynamiques certainement inapplicables. Ces raisonnements, en effet, admettent un mouvement permanent et négligent les accélérations. Ils admettent aussi un mouvement régulier d'ensemble de toute la masse liquide; ces conditions sont tout à fait différentes de celles que réalise le mouvement essentiellement discontinu d'une particule au sein d'un liquide sous l'influence du mouvement moléculaire.

La formule générale (1), applicable à des particules de forme quelconque, ne renferme pas explicitement le coefficient de viscosité et paraît ainsi échapper à cette critique. Mais le coefficient w ne peut pas avoir d'autre sens que son sens hydrodynamique, sans quoi il ne représente plus rien. Il doit donc lui-même se réduire à une fonction des dimensions géométriques de la particule et du coefficient de viscosité. Celui-ci intervient donc aussi dans la formule générale.

2. — Un progrès notable, au point de vue de la rigueur de la théorie, consisterait à faire disparaître de la formule d'Einstein tout coefficient représentant, directement ou indirectement, la viscosité hydrodynamique du liquide.

On y arrive très simplement en étudiant le mouvement d'une particule sous la double influence du mouvement brownien et de la pesanteur. On a toujours admis que le mouvement brownien horizontal d'une particule était indépendant de son mouvement de chute, et aussi que celui-ci était indépendant du mouvement horizontal. Bien que cette indépendance soit à la base de nombreux calculs théoriques [1], il ne semble pas qu'on en ait développé toutes les conséquences.

Pour obtenir la trajectoire moyenne des particules, il suffit d'éliminer le temps t entre l'équation d'Einstein, écrite en coordonnées polaires

$$\overline{r}^2 = \overline{x}^2 + \overline{y}^2 = \frac{4RT}{Nw} t$$

et l'équation qui donne la chute verticale

$$\overline{z} = \frac{vg(D-d)t}{w},$$

équation dans laquelle D et d sont les poids spécifiques de la particule et du liquide dans lequel elle flotte, v étant son volume.

Nous obtenons ainsi

$$\overline{r}^2 = \frac{4RT}{Nvg(D-d)} \overline{z}. \tag{3}$$

C'est l'équation d'un paraboloïde de révolution à axe vertical. Le liquide ne figure dans les paramètres de ce paraboloïde que par sa densité; le coefficient de viscosité a disparu. Nous allons chercher la signification de ce paraboloïde.

3. — Imaginons un milieu continu, *non moléculaire, sans viscosité*, et de poids spécifique d. Portons-y en un point quelconque la particule et abandonnons-là à elle-même. Si elle n'avait pas de vitesse propre à ce moment, elle tomberait avec une vitesse uniformément accélérée puisque le liquide est sans viscosité. La loi de chute serait

$$z = \frac{g}{2} \frac{D-d}{D} t^2. \tag{4}$$

Mais, au moment où nous l'abandonnons, la particule a, par suite du principe d'équipartition de l'énergie, une certaine vitesse (moyenne) V donnée par la relation

$$\frac{1}{2} vDV^2 = \frac{3}{2} \frac{RT}{N}. \tag{5}$$

Cette vitesse ayant une direction quelconque, chaque particule suivra une trajectoire différente : nous pouvons définir une trajectoire moyenne. En ce qui concerne la chute verticale, nous voyons immédiatement qu'elle est encore donnée par la formule (4), par suite de la compensation entre les vitesses initiales ascendantes et descendantes, toutes les directions initiales ayant la même probabilité.

Pour le mouvement horizontal nous aurons, en appelant r la distance, au temps t, à la verticale du point de chute, la vitesse initiale faisant avec cette verticale l'angle α :

$$r = Vt \sin\alpha, \qquad r^2 = V^2 t^2 \sin^2\alpha.$$

La probabilité pour que l'angle α soit compris entre α et $(\alpha + d\alpha)$ étant $1/2 \sin\alpha d\alpha$, nous aurons en prenant la moyenne

$$\overline{r}^2 = \frac{V^2 t^2}{2} \int_0^{\pi} \sin^2\alpha . \sin\alpha \, d\alpha = \frac{2}{3} V^2 t^2. \tag{6}$$

L'élimination du temps entre les équations (4) et (6) donne, en tenant compte de (5)

$$r^2 = \frac{4RT}{Nvg(D-d)} z. \tag{7}$$

Cette équation est identique à l'équation (3). Le mouvement moyen de la particule est donc le même dans les deux cas.

4. — Avant d'aller plus loin, nous remarquerons que la formule (3) ne renferme aucune hypothèse de plus que celle d'Einstein. Il est vrai que, pour l'en déduire, nous avons fait appel à la résistance hydrodynamique du liquide, représentée par le facteur w. Mais la formule d'Einstein faisait elle-même appel à cette résistance et la représentait de la même manière.

Non seulement nous n'avons introduit aucune hypothèse nouvelle, mais la formule que nous avons obtenue doit être considérée comme plus satisfaisante que celle d'Einstein puisqu'elle est justement, à la fin du calcul, débarrassée de ce terme de viscosité sujet à des objections. Elle est d'ailleurs tout aussi générale, car en suivant la marche inverse on en déduit immédiatement la formule d'Einstein. Le mouvement paraboloïde étant connu, si l'on connaît le mouvement de chute (indépendant en moyenne du mouvement brownien et déterminé par le facteur w) on en déduit immédiatement le mouvement brownien horizontal. Un seul cas particulier reste en dehors, le cas où la particule et le liquide ont *rigoureusement* le même poids spécifique; mais il est évidemment irréalisable, et on le ferait rentrer dans la règle en le considérant comme un cas limite.

5. **Élimination de la densité.** — Dans les équations (3) et (7) les propriétés du liquide n'interviennent que par sa densité, et dans les deux cas par l'intermédiaire du principe d'Archimède. Pour simplifier la discussion, il est plus simple de supprimer cette densité. Pour cela, nous remarquerons que la différence des densités D et d est multipliée par l'accélération g de la pesanteur. Il revient au même de supposer la densité du liquide nulle, et d'opérer en un lieu où cette accélération sera multipliée par le facteur $(D-d)/D$. De cette manière

notre liquide de poids spécifique d, *non moléculaire et sans viscosité*, devient simplement le *vide*. L'identité des équations (3) et (7) prend alors le sens suivant : la particule a la même trajectoire moyenne, soit dans le liquide réel sous l'influence du mouvement brownien, soit dans le vide. Bien entendu, la vitesse avec laquelle cette trajectoire est parcourue est différente dans les deux cas. Elle est constante en moyenne dans le liquide réel, uniformément accélérée dans le vide.

6. — Nous avons vu plus haut (§ 4) que la formule (3,7) donnant le paraboloïde moyen de chute est équivalente à la formule d'Einstein. Celle-ci donc à son tour exprime simplement le fait que la trajectoire moyenne de la particule est la même dans le liquide et dans le vide.

Si nous réfléchissons à la méthode par laquelle nous avons obtenu l'équation (7) nous verrons qu'elle est fondée uniquement sur le principe d'équipartition *appliqué à la particule, mais non aux molécules du liquide*. La nature moléculaire du liquide n'intervient donc pas.

D'autre part, la formule d'Einstein ne diffère de la formule (3) que parce qu'elle contient le coefficient de viscosité η. Ce coefficient a un sens purement hydrodynamique et ne suppose aucunement la nature moléculaire du liquide. Ainsi, la formule d'Einstein est indépendante de la nature moléculaire du liquide.

Il suit de là cette conséquence curieuse que *la formule d'Einstein n'est pas une formule du mouvement brownien*. Ce que l'on a toujours appelé mouvement brownien, c'est le mouvement de trépidation d'une particule suspendue au sein d'un liquide. Or ce mouvement est strictement une conséquence de la nature moléculaire du liquide. Il ne peut donc pas être représenté par la formule d'Einstein qui a un sens tout différent, et qui exprime justement les propriétés du mouvement qui sont indépendantes de cette nature moléculaire.

7. **Généralisation.** — Cette indépendance des formules du mouvement brownien, par rapport aux propriétés du liquide (autres que son poids spécifique que nous pourrons toujours éliminer par le même artifice consistant à modifier la pesanteur) se retrouve dans d'autres cas.

Dans la répartition en hauteur des grains d'une émulsion, le liquide n'intervient que par son poids spécifique. La répartition serait la même dans le vide avec une pesanteur convenable, ou dans un milieu non moléculaire de même densité.

L'élongation moyenne d'un pendule, sous l'influence du mouvement brownien, ou la rotation moyenne d'un miroir suspendu à un fil de torsion, présente exactement les mêmes caractères. Aucune des formules s'appliquant à ces phénomènes n'est, plus que la formule d'Einstein, une formule du mouvement brownien; mais simplement une application du principe d'équipartition à la particule.

8. — La généralisation de ces faits ouvre des perspectives curieuses. Il semble qu'on pourrait condenser toutes les formules actuelles du mouvement brownien en un principe unique : *la présence d'un liquide ou fluide de constitution moléculaire ne change pas la forme de la trajectoire moyenne d'une particule*, mais seulement la vitesse avec laquelle cette trajectoire est parcourue. Elle ne change pas les positions moyennes d'équilibre. J'ai tenté une démonstration générale de ce principe, mais j'ai été immédiatement arrêté par des difficultés mathématiques Il constituerait une synthèse remarquablement simple des divers énoncés actuels.

De plus il permettrait de retrouver avec une extrême simplicité les formules fondamentales. Par exemple, si on l'admet, la trajectoire moyenne d'une particule doit être représentée par la formule

$$\overline{r^2} = \frac{4RT}{Nvg(D-d)}\, z. \tag{3}$$

D'autre part, le mouvement vertical se faisant d'après la loi de chute

$$z = \frac{Vg(D-d)}{w}\, t.$$

on voit en éliminant z entre ces deux formules que l'on doit avoir

$$\overline{r^2} = \frac{4RT}{Nw}\, t \qquad \text{ou} \qquad \overline{x^2} = \overline{y^2} = \frac{2RT}{Nw}\, t.$$

Nous arrivons donc à la formule d'Einstein par une voie extrêmement simple.

Puisque la démonstration du principe général que nous venons d'énoncer n'est pas donnée, nous devons admettre comme possible qu'il soit inexact, ou que son exactitude soit limitée à un certain nombre de cas. Mais s'il est inexact dans le cas où une particule est soumise à un champ uniforme, alors la formule d'Einstein est inexacte aussi. On sait que sa vérification expérimentale n'a pas été faite avec une grande précision, et qu'il subsiste un doute sur sa rigueur.

9. — Cette vérification n'a du reste pas le sens qui lui a été attribué. Elle s'est faite en général en étudiant le déplacement, dans le plan horizontal, de particules sphériques de rayon connu dans un milieu de viscosité hydrodynamique connue.

Si le déplacement vertical avait été mesuré aussi, on aurait connu tous les éléments du paraboloïde représenté par l'équation (3) et ainsi le principe de l'équipartition aurait pu être vérifié, sans aucune hypothèse relative au mouvement de la particule dans un fluide visqueux.

En l'absence de mesures du mouvement vertical, la vérification est incomplète et n'a pas de sens logique précis, parce qu'elle fait intervenir simultanément deux phénomènes sans les séparer l'un de l'autre. Si l'équipartition était en défaut, de 10 pour 100 par exemple, et si la formule de Stokes était aussi en défaut de 10 pour 100 dans un sens convenable, l'expérience, telle qu'elle a été faite, ne permettrait pas de s'en apercevoir. Si cette expérience n'était pas d'accord avec la théorie, nous ne saurions pas si le désaccord serait attribuable à l'équipartition ou à la viscosité.

La méthode de Nordlund [2], dans laquelle on peut étudier simultanément les mouvements browniens horizontal et vertical, permettait théoriquement de résoudre la question. Mais Nordlund n'a pas fait emploi de cette possibilité.

Il est remarquable que Furth [3] a trouvé une discordance entre les résultats donnés par le mouvement horizontal et le mouvement vertical : ce qui revient à dire que les particules ne suivent pas le paraboloïde théorique. La raison qu'il a donnée de cette divergence ne semble pas suffisante [4]. On voit que les difficultés que soulève la théorie du mouvement brownien sont loin d'être résolues.

On pourrait résumer tout ceci en disant que le défaut de la formule d'Einstein est que le temps y est introduit par l'hydrodynamique au lieu de l'être par la mécanique moléculaire.

10. **Les véritables formules du mouvement brownien**. — Ces formules doivent, d'après ce qui précède, donner non pas les trajectoires moyennes, mais les vitesses le long de ces trajectoires; car ce sont ces vitesses qui sont réglées par la nature moléculaire du liquide. Or les vitesses sont sous l'influence de la viscosité. Il suit de là que les véritable formules du mouvement brownien sont celles qui permettent de calculer *a priori* la viscosité (ou le coefficient de diffusion) à partir d'une représentation moléculaire des fluides.

Le fait que l'application du principe d'équipartition à la particule n'est possible que si le liquide a une constitution moléculaire, ne change rien à ce qui précède.

Manuscrit reçu le 18 juillet 1939.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] ZANGGER, NORDLUND et FURTH, *Voir* J. DUCLAUX, *Mouvement brownien* (*Actualités scientifiques*, Paris, Hermann, 1937-1938).
[2] NORDLUND, *Zeit. phys. Chem.*, 1914, **87**, p. 40.
[3] FURTH, *Ann. der Phys.*, 1917, **53**, p. 177; 1919, **59**, p. 409.
[4] J. DUCLAUX, *loc. cit. : Partie théorique*, p. 41.