

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

MOUVEMENT BROWNIEN D'UN ELLIPSOÏDE (II).
 ROTATION LIBRE ET DÉPOLARISATION DES FLUORESCENCES.
 TRANSLATION ET DIFFUSION DE MOLÉCULES ELLIPSOÏDALES

Par FRANCIS PERRIN.

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

Sommaire. — Etude analytique du mouvement brownien de rotation d'un ellipsoïde à partir d'une équation établie antérieurement (1). Application au calcul de la dépolariation, résultant des rotations des molécules excitées pour une fluorescence émise par des molécules ellipsoïdales en solution.

Equation aux dérivées partielles du mouvement brownien d'ensemble (rotation et translation) d'un ellipsoïde. Etude de la diffusion de molécules ellipsoïdales dissoutes : *anisotropie* locale résultant de la diffusion; — existence, pour les faibles gradients de concentration, d'un coefficient de diffusion limite.

Formules et graphique donnant les valeurs de ce coefficient de diffusion pour les ellipsoïdes de révolution.

1. — Dans un travail antérieur (1), j'ai établi les lois élémentaires du mouvement brownien d'un ellipsoïde immergé (2); j'ai montré qu'on pouvait étudier ses rotations indépendamment de ses translations, et j'ai donné une équation aux dérivées partielles à laquelle satisfait la densité de probabilité d'orientation. Dans ce nouvel article, je reprends d'abord à partir de cette équation, l'étude du mouvement brownien de rotation en vue du calcul de la dépolariation, par agitation thermique, d'une fluorescence émise par des molécules ellipsoïdales en solution.

J'établis ensuite, par une simple extension de la méthode utilisée pour les rotations, l'équation aux dérivées partielles relative au mouvement brownien d'ensemble d'un ellipsoïde; cette équation met en évidence la complexité du phénomène de diffusion de molécules non sphériques, qui tient à l'impossibilité de déterminer les translations de telles molécules sans tenir compte de leurs rotations : la diffusion entraîne une

anisotropie locale d'orientation des molécules, et ce n'est que pour les faibles gradients de concentration qu'apparaît, à la limite, un coefficient de diffusion constant.

I. Mouvement brownien de rotation libre d'un ellipsoïde.

2. **Equation aux dérivées partielles de la fonction de répartition.** — Je rappelle (I, §8) qu'on peut définir l'orientation d'un ellipsoïde par rapport à une orientation de référence, par les quatre paramètres homogènes d'Olinde Rodrigues u_1, u_2, u_3, u_4 qui déterminent la rotation correspondante, et que si l'on considère ces paramètres, liés par la relation

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

comme les coordonnées rectangulaires d'un point dans l'espace à quatre dimensions, l'orientation de l'ellipsoïde est représentée par deux points diamétralement opposés sur l'hypersphère Σ définie par cette relation. Si l'on désigne alors par $U d\sigma$ la probabilité pour que l'un des deux points représentatifs de l'orientation d'un ellipsoïde, soumis au mouvement brownien, se trouve sur un élément $d\sigma$ de Σ , on a

$$\int_{\Sigma} U d\sigma = 2, \quad (2)$$

(1) Francis PERRIN. *Mouvement brownien d'un ellipsoïde* (I). *Dispersion diélectrique pour des molécules ellipsoïdales* (*J. de Phys.*, 1934, 5, p. 497). Les renvois à cet article seront indiqués ici par le chiffre romain I, suivi du numéro du paragraphe, ou de la formule.

(2) On m'a signalé depuis des travaux de K. Przibram où se trouvent une première indication des lois élémentaires du mouvement brownien d'un ellipsoïde, et leur comparaison avec d'intéressantes observations (*Wien. Ber.*, 1912, 121, p. 2347; 1913, 122, p. 1895; 1914, 128, p. 1205 et *Hd.buch der Exp. Phys.*, 8, 2, p. 702).

et la fonction de répartition U satisfait à l'équation aux dérivées partielles (I, 68)

$$\Lambda U \equiv \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^{\sigma}} \left[\sqrt{g} \omega^{\sigma} \frac{\partial U}{\partial x^{\sigma}} \right] = \frac{\partial U}{\partial t} \quad (3)$$

les x^{σ} étant des coordonnées quelconques sur Σ , et g le discriminant du dS^2 correspondant. Dans cette équation de diffusion anisotrope le tenseur symétrique $\omega^{\sigma\sigma}$ est déterminé en fonction de ses valeurs principales (I, 62)

$$\omega_i = \frac{1}{4} \frac{kT}{c_i} \quad (4)$$

par les relations (I, 66)

$$\omega^{\sigma\sigma} = \sum_{i=1}^3 a_i^{\sigma} a_i^{\sigma} \omega_i \quad (5)$$

les a_i^{σ} étant les coefficients des formes linéaires qui donnent les variations dx^{σ} en fonction des déplacements ds_i qui correspondent aux petites rotations autour des axes de l'ellipsoïde (I, 52)

$$dx^{\sigma} = \sum_{i=1}^3 a_i^{\sigma} ds_i \quad (6)$$

En prenant comme coordonnées x^{σ} les angles d'Euler $x^1 = \omega$, $x^2 = \lambda$, $x^3 = \mu$, on a (I, 80)

$$a_i^{\sigma} = \begin{vmatrix} 2 \cos \mu & -2 \sin \mu & 0 \\ 2 \frac{\sin \mu}{\sin \omega} & 2 \frac{\cos \mu}{\sin \omega} & 0 \\ -2 \cot \omega \sin \mu & -2 \cot \omega \cos \mu & 2 \end{vmatrix} \quad (7)$$

(l'indice supérieur correspondant aux lignes). On vérifie facilement avec ces variables les relations invariantes.

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^{\sigma}} (\sqrt{g} a_i^{\sigma}) = 0 \quad (8)$$

(divergence nulle des champs de vecteurs a_i^{σ}). L'équation (2) peut par suite s'écrire aussi

$$\Lambda U \equiv \sum_{i=1}^3 \omega_i \left(a_i^{\sigma} \frac{\partial}{\partial x^{\sigma}} \right)^2 U = \frac{\partial U}{\partial t} \quad (9)$$

Avec les variables d'Euler ω , λ , μ , et en posant

$$\mathcal{R}_i = 4\omega_i = kT : c_i, \quad (10)$$

on a de façon explicite :

$$\begin{aligned} \Lambda U \equiv & (\mathcal{R}_1 \cos^2 \mu + \mathcal{R}_2 \sin^2 \mu) \frac{\partial^2 U}{\partial \omega^2} + (\mathcal{R}_1 \sin^2 \mu \\ & + \mathcal{R}_2 \cos^2 \mu) \left(\cot \omega \frac{\partial U}{\partial \omega} + \frac{1}{\sin^2 \omega} \frac{\partial^2 U}{\partial \lambda^2} \right. \\ & \left. + \cot^2 \omega \frac{\partial^2 U}{\partial \mu^2} - 2 \frac{\cot \omega}{\sin \omega} \frac{\partial^2 U}{\partial \lambda \partial \mu} \right) + \mathcal{R}_3 \frac{\partial^2 U}{\partial \mu^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + 2(\mathcal{R}_1 - \mathcal{R}_2) \frac{\cos \mu \sin \mu}{\sin \omega} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \omega \partial \lambda} - \cot \omega \frac{\partial^2 U}{\partial \omega \partial \mu} \right. \\ & \left. + \frac{1 + \cos^2 \omega}{2 \sin \omega} \frac{\partial U}{\partial \mu} - \cot \omega \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right) = \frac{\partial U}{\partial t}. \quad (11) \end{aligned}$$

Si l'on considère le mouvement brownien de rotation d'un ellipsoïde libre dont les axes coïncident à l'instant initial avec les axes de référence fixes, la détermination de la fonction U sera achevée par les conditions initiales

$$U(\omega, \lambda, \mu, 0) = 0 \quad \text{sauf pour } \omega = 0, \lambda + \mu = 2k\pi \quad (12)$$

$$\int_{\Sigma} U(\omega, \lambda, \mu, 0) \frac{1}{8} \sin \omega \, d\omega \, d\lambda \, d\mu = 2 \quad (13)$$

et l'on aura à tout instant

$$\begin{aligned} U(\omega, \lambda, \mu, t) &= U(\omega, -\lambda, -\mu, t) \\ &= U(\omega, \lambda + \pi, \mu + \pi, t). \quad (14) \end{aligned}$$

Nous donnerons plus loin un développement explicite de la fonction U dans le cas d'un ellipsoïde de révolution. Mais nous allons d'abord montrer qu'on peut déduire directement de l'équation (11) certaines valeurs moyennes relatives aux cosinus directeurs des axes de l'ellipsoïde.

3. Valeurs moyennes des cosinus directeurs des axes de l'ellipsoïde, et de leurs carrés et double-produits. — La valeur moyenne, au bout d'un temps t , d'une fonction f quelconque de l'orientation de l'ellipsoïde est donnée par la formule

$$\bar{f} = \frac{1}{2} \int_{\Sigma} f U \, d\sigma = \frac{1}{2} \int_{\Sigma} f U \sqrt{g} \, [dx]. \quad (15)$$

Sa dérivée par rapport au temps est donc

$$\frac{d\bar{f}}{dt} = \frac{1}{2} \int_{\Sigma} f \frac{\partial U}{\partial t} \sqrt{g} \, [dx].$$

En remplaçant sous le signe somme $\frac{\partial U}{\partial t}$ par sa valeur donnée par l'équation (3), on obtient

$$\frac{d\bar{f}}{dt} = \frac{1}{2} \int_{\Sigma} f \frac{\partial}{\partial x^{\sigma}} \left[\sqrt{g} \omega^{\sigma\sigma} \frac{\partial U}{\partial x^{\sigma}} \right] [dx]$$

d'où en intégrant deux fois par parties,

$$\frac{d\bar{f}}{dt} = \frac{1}{2} \int_{\Sigma} \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^{\sigma}} \left[\sqrt{g} \omega^{\sigma\sigma} \frac{\partial f}{\partial x^{\sigma}} \right] U \sqrt{g} \, [dx]. \quad (16)$$

Cette expression est par définition la valeur moyenne à l'instant t de la fonction obtenue en appliquant l'opérateur Λ à la fonction f ; on a donc

$$\frac{d\bar{f}}{dt} = \overline{\Lambda f}. \quad (17)$$

Cette relation permet d'obtenir les valeurs moyennes que nous cherchons.

En effet, en fonction des angles d'Euler les cosinus directeurs c_{ik} des axes de l'ellipsoïde par rapport aux axes fixes ont pour expressions :

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= \cos \lambda \cos \mu - \sin \lambda \sin \mu \cos \omega, \\ c_{21} &= -\cos \lambda \sin \mu - \sin \lambda \cos \mu \cos \omega, \\ c_{31} &= \sin \lambda \sin \mu \\ c_{12} &= \sin \lambda \cos \mu + \cos \lambda \sin \mu \cos \omega, \\ c_{22} &= -\sin \lambda \sin \mu + \cos \lambda \cos \mu \cos \omega, \\ c_{32} &= -\cos \lambda \sin \mu \\ c_{13} &= \sin \mu \sin \omega, \\ c_{23} &= \cos \mu \sin \omega, \\ c_{33} &= \cos \omega \end{aligned} \right\} (18)$$

et par simple substitution dans le premier membre de l'équation (11) on vérifie que (les indices i, j, k , étant tous différents)

$$\Lambda c_{ii} = -(\mathcal{R}_j + \mathcal{R}_k) c_{ii} \quad (19)$$

$$\Lambda(c_{jj}c_{kk} + c_{jk}c_{kj}) = -(4\mathcal{R}_i + \mathcal{R}_j + \mathcal{R}_k)(c_{jj}c_{kk} + c_{jk}c_{kj}) \quad (20)$$

$$\Lambda c_{ir}^2 = -2(\mathcal{R}_j + \mathcal{R}_k) c_{ir}^2 + 2\mathcal{R}_j c_{kr}^2 + 2\mathcal{R}_k c_{jr}^2. \quad (21)$$

L'équation générale (17) appliquée à c_{ii} donne ainsi, d'après la relation (19),

$$\frac{d\bar{c}_{ii}}{dt} = -(\mathcal{R}_j + \mathcal{R}_k) \bar{c}_{ii} \quad (22)$$

d'où

$$\bar{c}_{ii} = e^{-(\mathcal{R}_j + \mathcal{R}_k)t} \quad (23)$$

car pour $t = 0$ on a $\bar{c}_{ii} = 1$. D'une façon analogue la relation (20) donne

$$\bar{c}_{jj}c_{kk} + \bar{c}_{jk}c_{kj} = e^{-(4\mathcal{R}_i + \mathcal{R}_j + \mathcal{R}_k)t}. \quad (24)$$

Comme d'ailleurs

$$c_{jj}c_{kk} - c_{jk}c_{kj} = c_{ii}$$

on a

$$\bar{c}_{jj}c_{kk} - \bar{c}_{jk}c_{kj} = e^{-(\mathcal{R}_j + \mathcal{R}_k)t}. \quad (25)$$

La valeur moyenne de c_{ik} , et celles de tous les double-produits où un indice figure une seule fois, sont nulles par symétrie, comme on voit de suite en se reportant aux relations (14).

Enfin pour les carrés des trois cosinus c_{ir} d'indice r donné, les relations (21) jointes à l'équation (17) conduisent à un système de trois équations différentielles linéaires du premier ordre, liées par une relation correspondant à l'identité

$$\sum_i c_{ir}^2 = 1.$$

En posant

$$\bar{c}_{ir}^2 = y_i \quad (26)$$

ces équations s'écrivent

$$\frac{dy_i}{dt} = -2(\mathcal{R}_j + \mathcal{R}_k)y_i + 2\mathcal{R}_j y_k + 2\mathcal{R}_k y_j \quad (27)$$

avec

$$\sum y_i = 1. \quad (28)$$

L'élimination de deux des trois fonctions inconnues y_i entre ces équations montre que ces fonctions satisfont toutes trois à une même équation linéaire du second ordre qui s'écrit

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + 12\mathcal{R} \frac{dy}{dt} + 36\mathcal{R}^2 y = 12\mathcal{R}^2 \quad (29)$$

après avoir posé

$$\Sigma \mathcal{R}_m = 3\mathcal{R}, \quad \Sigma \mathcal{R}_m \mathcal{R}_n = 3\mathcal{R}^2. \quad (30)$$

En tenant compte des conditions initiales qui résultent des relations

$$\left(\bar{c}_{ir}^2\right)_0 = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq r \\ 1 & \text{si } i = r \end{cases} \quad (31)$$

et des équations (27), l'intégration de l'équation (29) donne

$$\begin{aligned} \bar{c}_{ii}^2 &= \frac{1}{3} + \frac{1}{3} \left(1 + \frac{\mathcal{R}_i - \mathcal{R}}{2\sqrt{\mathcal{R}^2 - \mathcal{R}^2}}\right) e^{-6(\mathcal{R} - \sqrt{\mathcal{R}^2 - \mathcal{R}^2})t} \\ &\quad + \frac{1}{3} \left(1 - \frac{\mathcal{R}_i - \mathcal{R}}{2\sqrt{\mathcal{R}^2 - \mathcal{R}^2}}\right) e^{-6(\mathcal{R} + \sqrt{\mathcal{R}^2 - \mathcal{R}^2})t} \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \bar{c}_{jk}^2 &= \frac{1}{3} - \frac{1}{6} \left(1 - \frac{\mathcal{R}_i - \mathcal{R}}{\sqrt{\mathcal{R}^2 - \mathcal{R}^2}}\right) e^{-6(\mathcal{R} - \sqrt{\mathcal{R}^2 - \mathcal{R}^2})t} \\ &\quad - \frac{1}{6} \left(1 + \frac{\mathcal{R}_i - \mathcal{R}}{\sqrt{\mathcal{R}^2 - \mathcal{R}^2}}\right) e^{-6(\mathcal{R} + \sqrt{\mathcal{R}^2 - \mathcal{R}^2})t}. \end{aligned} \quad (33)$$

Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution ($\mathcal{R}_1 = \mathcal{R}_2$) ces formules se simplifient beaucoup; on a alors

$$\left. \begin{aligned} \bar{c}_{11}^2 &= \bar{c}_{22}^2 = \frac{1}{3} + \frac{1}{6} e^{-6\mathcal{R}_1 t} + \frac{1}{2} e^{-2(\mathcal{R}_1 + 2\mathcal{R}_3)t} \\ \bar{c}_{33}^2 &= \frac{1}{3} + \frac{2}{3} e^{-6\mathcal{R}_1 t} \\ \bar{c}_{12}^2 &= \bar{c}_{21}^2 = \frac{1}{3} + \frac{1}{6} e^{-6\mathcal{R}_1 t} - \frac{1}{2} e^{-2(\mathcal{R}_1 + 2\mathcal{R}_3)t} \\ \bar{c}_{23}^2 &= \bar{c}_{32}^2 = \bar{c}_{13}^2 = \bar{c}_{31}^2 = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} e^{-6\mathcal{R}_1 t}. \end{aligned} \right\} (34)$$

4. Développement de la fonction de répartition pour un ellipsoïde de révolution. — Si l'ellipsoïde est de révolution autour de l'axe OZ , on a $\mathcal{R}_1 = \mathcal{R}_2$, et l'équation (11) se réduit à

$$\begin{aligned} \Lambda U &\equiv \mathcal{R}_1 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \omega^2} + \cot \omega \frac{\partial U}{\partial \omega} + \frac{1}{\sin^2 \omega} \frac{\partial^2 U}{\partial \lambda^2} + \cot^2 \omega \frac{\partial^2 U}{\partial \mu^2} \right. \\ &\quad \left. - 2 \frac{\cot \omega}{\sin \omega} \frac{\partial^2 U}{\partial \lambda \partial \mu} \right) + \mathcal{R}_3 \frac{\partial^2 U}{\partial \mu^2} = \frac{\partial U}{\partial t}. \end{aligned} \quad (35)$$

Les variables λ et μ ne figurant pas explicitement dans cette équation, et les conditions initiales (12) ne faisant intervenir que leur somme, la fonction U ne dépend aussi que de cette somme

$$\nu = \lambda + \mu \quad (36)$$

et nous pouvons poser

$$U(\omega, \lambda, \mu, t) = V(\omega, \nu, t). \quad (37)$$

L'équation (35) devient ainsi

$$\mathcal{R}_1 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \omega^2} + \cot \omega \frac{\partial V}{\partial \omega} \right) + \left(\mathcal{R}_1 \frac{1 - \cos \omega}{1 + \cos \omega} + \mathcal{R}_3 \right) \frac{\partial^2 V}{\partial \nu^2} = \frac{\partial V}{\partial t} \quad (38)$$

Comme d'après les relations (14) on a

$$V(\omega, \nu, t) = V(\omega, -\nu, t) \quad (39)$$

nous devons chercher les solutions de la forme

$$V_m(\omega, \nu, t) = p_m(\omega) \cos m\nu e^{-a_m t}$$

m étant un nombre entier. En substituant dans l'équation (38) on trouve pour la fonction $p_m(\omega)$ l'équation différentielle

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_1 \left(\frac{d^2 p_m}{d\omega^2} + \cot \omega \frac{dp_m}{d\omega} \right) \\ = \left[\left(\mathcal{R}_1 \frac{1 - \cos \omega}{1 + \cos \omega} + \mathcal{R}_3 \right) m^2 - a_m \right] p_m(\omega). \end{aligned} \quad (39)$$

En posant

$$\cos \omega = u, \quad p_m(\omega) = (1 + u)^m R_m(u) \quad (40)$$

on ramène l'équation précédente à l'équation hypergéométrique

$$\begin{aligned} (1 - u^2) \frac{d^2 R_m}{du^2} - 2[(m + 1)u - m] \frac{dR_m}{du} \\ = \left[m(m + 1) + \frac{(\mathcal{R}_3 - \mathcal{R}_1)m^2 - a_m}{\mathcal{R}_1} \right] R_m(u). \end{aligned} \quad (41)$$

Les valeurs propres de cette équation s'obtiennent en prenant

$$a_m = m^2 (\mathcal{R}_3 - \mathcal{R}_1) + (m + n)(m + n + 1) \mathcal{R}_1 \quad (42)$$

n étant entier. Les fonctions propres correspondantes sont des polynômes $R_{nm}(u)$ de degré n ; en achevant de les définir par la condition

$$R_{nm}(1) = 1, \quad (43)$$

on trouve que

$$\begin{aligned} a) R_{nm}(-1) &= \frac{(-1)^n (2m + n)!}{n! (2m)!} \\ b) \int_{-1}^{+1} R_{nm}(u) R_{n'm}(u) (1 + u)^{2m} du \\ &= \begin{cases} 0 & \text{si } n' \neq n \\ \frac{2^{2m+1}}{2n + 2m + 1} & \text{si } n' = n \end{cases} \\ c) R_{nm}(u) &= \frac{(-1)^n}{2^n n!} \frac{1}{(1 + u)^{2m}} \frac{d^n}{du^n} [(1 + u)^{2m} (1 - u^2)^n] \\ d) (n + 1)(n + m)(n + 2m + 1) R_{n+1, m}(u) \\ &= [(n + m)(n + m + 1)u - m^2] (2n + 2m + 1) R_{nm}(u) \\ &\quad - n(n + m + 1)(n + 2m) R_{n-1, m}(u) \\ e) R_{0, m}(u) &= 1, \quad R_{1, m}(u) = (m + 1)u - m, \dots \\ f) R_{nm}(u) &= F \left(n + 2m + 1, -n, 1, \frac{1 - u}{2} \right), \\ g) R_{n, 0}(u) &= P_n(u) \end{aligned} \quad (44)$$

F désignant la fonction hypergéométrique, et P_n le n° polynôme de Legendre. Il est alors facile d'obtenir le développement de la fonction V en série de fonctions propres V_{nm} , en tenant compte des conditions initiales :

$$\begin{aligned} 4\pi V(\omega, \nu, t) &= \sum_{m=0}^{\infty} \left[d_m \cos m\nu \cdot \cos^2 m \frac{\omega}{2} \cdot e^{-m(\mathcal{R}_1 + m\mathcal{R}_3)t} \right. \\ &\quad \left. \sum_{n=0}^{\infty} (2n + 2m + 1) R_{nm}(\cos \omega) e^{-n(n+2m+1)\mathcal{R}_1 t} \right] \end{aligned} \quad (45)$$

avec $d_0 = 1, d_m = 2$ pour $m \neq 0$.

II. Influence du mouvement brownien de rotation sur la polarisation de la fluorescence des solutions.

5. — Cette influence a été calculée par moi-même⁽¹⁾ et par P. Soleillet⁽²⁾ en supposant les molécules fluorescentes sphériques. La méthode générale de P. Soleillet, développée par lui dans le cas où les molécules excitées subissent des rotations quelconques déterminées par rapport à des axes fixes (milieu anisotrope), permet de traiter le cas des molécules ellipsoïdales, pour lesquelles les rotations sont déterminées statistiquement par rapport à un trièdre mobile. Nous utiliserons ici les notations de P. Soleillet, en renvoyant à son mémoire (désigné par PS.) pour les définitions des grandeurs introduites.

6. Polarisation des fluorescences moléculaires. — Dans les fluorescences l'absorption et la rémission de lumière peuvent être considérées séparément. La probabilité d'excitation d'une molécule en solution, par une onde incidente donnée, dépend de

⁽¹⁾ F. PERRIN. *J. de Phys.*, 1926, 7, p. 390, et *Ann. de Phys.*, 1929, 42, p. 469

⁽²⁾ P. SOLEILLET. *Ann. de Phys.*, 1929, 42, p. 23.

son orientation, mais les caractères de polarisation de l'onde sphérique émise par la molécule excitée sont déterminées, en moyenne, par rapport à cette molécule, indépendamment des conditions de l'excitation.

Pour un milieu isotrope, comme une solution, la polarisation de l'onde de fluorescence émise par un petit élément de volume, pour toutes les excitations possibles, est déterminée par les rapports des trois invariants P , Q , R du tenseur caractéristique du milieu fluorescent (PS. I §§ 21-24) égaux aux invariants moyens correspondants relatifs aux éléments fluorescents anisotropes distribués isotropiquement dans le milieu (l'élément fluorescent est ici la molécule dissoute animée du mouvement brownien de rotation). Notamment, le taux de polarisation linéaire p de la fluorescence perpendiculaire au vecteur électrique d'un faisceau excitateur polarisé linéairement, — celui p_n de la fluorescence perpendiculaire à un faisceau excitateur non polarisé ou polarisé circulairement, — et le taux de polarisation circulaire p_c de la fluorescence dans la direction d'un faisceau excitateur polarisé circulairement, — sont donnés par les formules (PS. I, §§ 21-26).

$$\left. \begin{aligned} p &= \frac{-P + \frac{3}{2}(Q+R)}{3P + \frac{1}{2}(Q+R)} \\ p_n &= \frac{-P + \frac{3}{2}(Q+R)}{7P - \frac{1}{2}(Q+R)} = \frac{p}{2-p} \\ p_c &= \frac{\frac{5}{2}(Q-R)}{3P + \frac{1}{2}(Q+R)} \end{aligned} \right\} (46)$$

7. Calcul des invariants caractéristiques pour des molécules ellipsoïdales en solution. — Les invariants P , Q , R d'un élément fluorescent pouvant être calculés par rapport à un système d'axes fixes quelconque, nous pouvons prendre des axes fixes $OX_0Y_0Z_0$ qui coïncident avec les axes $OXYZ$ de l'ellipsoïde moléculaire à l'instant de l'excitation. La probabilité k d'excitation de la molécule considérée, par unité de temps, est une fonction linéaire des composantes \mathcal{E}_0^{ij} du tenseur caractéristique de la lumière excitatrice (PS. I, §§ 17-22 et II, § 3) par rapport aux axes $OX_0Y_0Z_0$

$$k = \varepsilon_{ij} \mathcal{E}_0^{ij} \quad (47)$$

les coefficients ε_{ij} étant des constantes spécifiques de la molécule fluorescente, car ses axes coïncident avec les axes de référence au moment de l'excitation.

De même l'onde émise un temps t après une excitation a en moyenne pour tenseur caractéristique de polarisation et d'intensité (PS. I, § 15), par rapport aux axes mobiles $OXYZ$

$$e^{mn} \frac{1}{\tau} \mathbf{e}^{-\frac{t}{\tau}}$$

les e^{mn} étant encore des constantes spécifiques de la molécule fluorescente et τ étant la vie moyenne dans l'état excité. Les composantes de ce tenseur d'émission par rapport aux axes de référence $OX_0Y_0Z_0$ seront donc en moyenne

$$\overline{c_{ms} c_{nt}} e^{mn} \frac{1}{\tau} \mathbf{e}^{-\frac{t}{\tau}}$$

la barre surmontant le produit des cosinus directeurs indiquant qu'on doit en prendre la valeur moyenne pour les rotations que subit la molécule, pendant le temps t , par mouvement brownien. L'onde émise au total au cours du temps par la molécule excitée considérée, aura donc pour tenseur caractéristique moyen par rapport aux axes $OX_0Y_0Z_0$

$$\overline{\overline{c_{ms} c_{nt}}} e^{mn}$$

en désignant par un double trait supérieur la moyenne prise entre les instants d'absorption et d'émission, moyenne définie par la formule

$$\overline{\overline{f}} = \int_0^\infty \overline{f} \mathbf{e}^{-\frac{t}{\tau}} \frac{dt}{\tau}. \quad (48)$$

En tenant compte enfin de la probabilité d'excitation par unité de temps, on voit qu'un ensemble de molécules ayant à un certain moment l'orientation considérée, et soumises au rayonnement excitateur de tenseur \mathcal{E}_0^{ij} , émettra au total une onde de fluorescence dont le tenseur caractéristique sera (par molécule) ⁽¹⁾

$$E_0^{st} = k e^{mn} \overline{\overline{c_{ms} c_{nt}}} = \varepsilon_{ij} e^{mn} \overline{\overline{c_{ms} c_{nt}}} \mathcal{E}_0^{ij}. \quad (49)$$

Le tenseur du quatrième ordre caractéristique de l'élément fluorescent (PS. I, § 22) est donc

$$A_{ij}^{st} = \varepsilon_{ij} e^{mn} \overline{\overline{c_{ms} c_{nt}}} \quad (50)$$

et les trois invariants correspondants (PS. I, § 23) ont pour expressions

$$\left. \begin{aligned} P &= A_{ii}^{ss} = \varepsilon_{ii} e^{mn} \overline{\overline{c_{ms} c_{ns}}} \\ Q &= A_{si}^{si} = \varepsilon_{si} e^{mn} \overline{\overline{c_{ms} c_{ni}}} \\ R &= A_{si}^{is} = \varepsilon_{si} e^{mn} \overline{\overline{c_{mi} c_{ns}}} \end{aligned} \right\} (51)$$

Comme, d'après les relations d'orthogonalité $\overline{\overline{c_{ms} c_{ns}}} = \delta_{mn}$ on a $P = \varepsilon_{ii} e^{ss} = P_0$ (52)

l'invariant P n'est donc pas modifié par le mouvement brownien de rotation. Pour les invariants Q et R il faut calculer les valeurs moyennes des doubles produits des cosinus directeurs c_{jk} des axes de l'ellipsoïde, par rap-

⁽¹⁾ Le raisonnement suppose que la proportion des molécules excitées reste faible, de façon que les molécules non excitées puissent être considérées comme distribuées isotropiquement.

port à leur position initiale, entre les instants d'excitation et d'émission, par la formule (48) à partir de leurs valeurs moyennes au bout d'un temps donné obtenues antérieurement. En tenant compte d'abord de celles qui sont nulles par symétrie, et en posant (sans sommation par rapport aux indices doublés à partir d'ici, et les indices i, j, k représentant une permutation circulaire des chiffres 1, 2, 3)

$$\left. \begin{aligned} A_i &= \varepsilon_{ii} e^{ii}, & 2B_i &= \varepsilon_{jj} e^{kk} + \varepsilon_{kk} e^{jj} \\ D_i &= \frac{1}{4} (\varepsilon_{jk} + \varepsilon_{kj}) (e^{jk} + e^{kj}) \\ E_i &= \frac{1}{4} (\varepsilon_{jk} - \varepsilon_{kj}) (e^{jk} - e^{kj}) \end{aligned} \right\} (53)$$

on trouve

$$\left. \begin{aligned} P &= \sum_i (A_i + 2B_i) \\ \frac{1}{2} (Q + R) &= \sum_i \left[A_i \overline{c_{ii}^2} + 2B_i \overline{c_{jk}^2} \right. \\ &\quad \left. + 2D_i (\overline{c_{jj} c_{kk}} + \overline{c_{jk} c_{kj}}) \right] \\ \frac{1}{2} (Q - R) &= \sum_i 2E_i (\overline{c_{jj} c_{kk}} - \overline{c_{jk} c_{kj}}) \end{aligned} \right\} (54)$$

Les valeurs moyennes qui figurent dans ces formules se déduisent par une intégration immédiate des formules (24), (25), (32) et (33) :

$$\left. \begin{aligned} \overline{c_{jj} c_{kk}} - \overline{c_{jk} c_{kj}} &= \frac{1}{1 + (\mathcal{R}_j + \mathcal{R}_k) \tau} \\ \overline{c_{jj} c_{kk}} + \overline{c_{jk} c_{kj}} &= \frac{1}{1 + 3(\mathcal{R}_i + \mathcal{R}) \tau} \\ \overline{c_{ii}^2} &= \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \frac{1 + 3(\mathcal{R}_i + \mathcal{R}) \tau}{1 + 12 \mathcal{R} \tau + 36 \mathcal{R}^2 \tau^2} \\ \overline{c_{jk}^2} &= \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \frac{1 + 6(2\mathcal{R} - \mathcal{R}_i) \tau}{1 + 12 \mathcal{R} \tau + 36 \mathcal{R}^2 \tau^2} \end{aligned} \right\} (55)$$

8. Variation des polarisations de fluorescence en fonction de la vie moyenne d'excitation. — A partir des formules précédentes, nous pouvons calculer les expressions

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{p_n} + \frac{1}{3} \right) = \frac{5}{3} \frac{4P}{3(Q+R) - 2P} \quad (56)$$

$$\text{et} \quad \frac{1}{p_c} \frac{p_n + 3}{p_n + 1} = \frac{4P}{Q - R} \quad (57)$$

qui, dans le cas de molécules sphériques, sont des fonctions linéaires de la vie moyenne τ . En posant

(1) J'ai donné autrefois ces valeurs extrêmes pour des oscillateurs linéaires, distincts ou non, d'absorption et d'émission (*Ann. de Physique*, 1929, 12, p. 469) Récemment A. JABLONSKI (*Z. Physik*, 1935, 96, p. 236) a étendu la démonstration au cas d'oscillateurs anisotropes sans circularité. Il est facile de les déduire de façon tout à fait générale des formules obtenues ici.

$$\text{On a :} \quad \frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} = \frac{5}{3} \frac{A + 2B}{G}$$

$A + 2B = (\sum_i \varepsilon_{ii}) (\sum_i e^{ii})$ est un invariant par rapport aux changements d'axes de référence moléculaires OXYZ, donc G aussi. Or

$$\left. \begin{aligned} F_i &= (A_j + 2B_j - 3D_j) - (A_k + 2B_k - 3D_k) \\ A &= \sum A_i, \quad B = \sum B_i, \quad D = \sum D_i, \quad E = \sum E_i \\ G &= A - B + 3D \end{aligned} \right\} (58)$$

on trouve

$$\left. \begin{aligned} P &= A + 2B \\ \frac{1}{2} \left[\frac{3}{2} (Q + R) - P \right] &= \frac{1}{1 + 12 \mathcal{R} \tau + 36 \mathcal{R}^2 \tau^2} \\ \left\{ G + \sum [2G \mathcal{R}_i + F_i (\mathcal{R}_j - \mathcal{R}_k)] \tau - 9 \sum \frac{D_i (\mathcal{R}_j - \mathcal{R}_k)^2 \tau^2}{1 + 3(\mathcal{R}_i + \mathcal{R}) \tau} \right\} \\ \frac{1}{4} (Q - R) &= \sum \frac{E_i}{1 + (\mathcal{R}_j + \mathcal{R}_k) \tau} \end{aligned} \right\} (59)$$

Si G est différent de zéro, on en déduit, en développant par rapport aux puissances de τ jusqu'aux termes du second ordre,

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{p} - \frac{1}{3} &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{p_n} + \frac{1}{3} \right) \approx \frac{5}{3} \frac{A + 2B}{G} \\ &\quad \left\{ 1 + \sum \left[2 \mathcal{R}_i - \frac{F_i}{G} (\mathcal{R}_j - \mathcal{R}_k) \right] \tau \right. \\ &\quad \left. - \sum \left(2 - 9 \frac{D_i}{G} - \frac{2F_i^2 + F_j F_k}{G^2} \right) (\mathcal{R}_j - \mathcal{R}_k)^2 \tau^2 \right\} \end{aligned} \right\} (60)$$

et de même, si E est différent de zéro,

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{p_c} \frac{p_n + 3}{p_n + 1} &\approx \frac{A + 2B}{E} \left[1 + \frac{1}{E} \sum E_i (\mathcal{R}_j + \mathcal{R}_k) \tau \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{E^2} \sum E_j E_k (\mathcal{R}_j - \mathcal{R}_k)^2 \tau^2 \right] \end{aligned} \right\} (61)$$

On voit que dans ces deux développements les termes en τ^2 ont en facteur les carrés des différences $(\mathcal{R}_j - \mathcal{R}_k)$, et que l'écart à la loi de variation linéaire ne sera par suite notable que pour des molécules fortement asphériques.

Si G est nul, la polarisation fondamentale, ou limite, c'est-à-dire la valeur p_0 de la polarisation p observée en l'absence de mouvement brownien, est nulle. Mais la

formule (59) montre que l'expression $\frac{3}{2} (Q + R) - P$,

et par suite la polarisation p , sont encore en général différentes de zéro, quand τ n'est ni nul ni infini, si les \mathcal{R}_i ne sont pas tous égaux : *Pour des molécules ellipsoïdales, le mouvement brownien de rotation peut donc faire apparaître une polarisation de la fluorescence.* La condition $G = 0$ est en particulier satisfaite pour des oscillateurs d'absorption et d'émission linéaires et faisant entre eux un angle δ tel que $3 \cos^2 \delta = 1$.

La polarisation limite p_0 a comme valeurs extrêmes $1/2$ et $-1/3$ (1). La valeur $1/2$ n'est atteinte que si

$$G = A + 2B - 3(B - D) = -\frac{1}{2}(A + 2B) + \frac{3}{2}(A + 2D)$$

donc $(B - D)$ et $(A + 2D)$ sont des invariants; ces invariants sont toujours positifs ou nuls car A et B le sont toujours, et que si l'on prend comme axes OXYZ les axes principaux du tenseur symétrique $(\varepsilon_{jk} + \varepsilon_{kj})$ on a $D = 0$. Donc

$$-\frac{1}{2}(A + 2B) \leq G \leq (A + 2B)$$

ce qui donne bien :

$$-\frac{1}{3} \leq p_0 \leq \frac{1}{2}$$

l'absorption et l'émission sont associées à un même oscillateur linéaire; on a alors, en désignant par α_i les cosinus directeurs de l'oscillateur par rapport aux axes de l'ellipsoïde, $\varepsilon_{ik} = e^{ik} = \alpha_i \alpha_k$ (62)

ce qui donne $p_c = 0$, et

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} \simeq \frac{5}{3} \left[1 + 3 \sum \alpha_i^2 (\mathcal{R}_j + \mathcal{R}_k) \tau - 3 \sum \alpha_i^2 (\mathcal{R}_j - \mathcal{R}_k)^2 \tau^2 \right]. \quad (63)$$

Les sommes $(\mathcal{R}_j + \mathcal{R}_k)$, qui déterminent le coefficient de τ , sont les inverses des temps de relaxation de rotation τ_i (I, 90, 91) dont j'ai donné les valeurs pour les ellipsoïdes de révolution (I, 96 et graphique). Le coefficient de τ est essentiellement positif de celui de τ^2 négatif; donc, dans le cas d'un oscillateur linéaire, sur un graphique représentant l'inverse de la polarisation p en fonction de la vie moyenne τ (ou de l'inverse de la viscosité si l'on considère des solvants divers) la pente doit être positive, et la concavité, due à l'asphéricité moléculaire, toujours dirigée vers le bas.

Pour évaluer l'importance de cette courbure on peut considérer des molécules de révolution ($\mathcal{R}_2 = \mathcal{R}_3$) portant un oscillateur normal à leur axe; la formule exacte (59) donne alors

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \frac{5}{3} (1 + 6 \mathcal{R}_2 \tau) \frac{1 + 2(\mathcal{R}_2 + 2 \mathcal{R}_1) \tau}{1 + (5 \mathcal{R}_2 + \mathcal{R}_1) \tau} \quad (64)$$

L'écart relatif maximum par rapport à la tangente initiale, déduit des valeurs de \mathcal{R}_1 : $\mathcal{R}_2 = \mathcal{C}_2$: \mathcal{C}_1 (I, 96, 97 et graphique), est toujours négligeable (inférieur à 0,5 pour 100) pour un ellipsoïde de révolution aplati; il est inférieur à 25 pour 100 pour un ellipsoïde très allongé, et à 10 pour 100 si l'allongement est inférieur à 4.

Dans l'autre cas extrême, où la polarisation limite p_0 atteint sa valeur minimum $-1/3$, la polarisation circulaire p_c est aussi nécessairement nulle et le coefficient de τ dans le développement (60) toujours positif, mais celui de τ^2 peut avoir un signe quelconque. Ce cas extrême est notamment réalisé par des oscillateurs d'émission et d'absorption linéaires orthogonaux; en désignant alors par δ_i les cosinus directeurs de la normale aux deux oscillateurs, on trouve au premier ordre

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} \simeq -\frac{10}{3} \left[1 + 6 \sum \delta_i^2 \mathcal{R}_i \tau \right] \quad (65)$$

Enfin dans le cas d'un oscillateur circulaire d'absorption et d'émission, cas où la polarisation circulaire p_c atteint sa valeur maximum $5/7$ (1), on a en désignant par β_i les cosinus directeurs de la normale à l'oscillateur,

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{ii} &= e^{ii} = 1 - \beta_i^2 \\ \varepsilon_{jk} + \varepsilon_{kj} &= e^{jk} + e^{kj} = -2 \beta_j \beta_k \\ \varepsilon_{jk} - \varepsilon_{kj} &= e^{jk} - e^{kj} = 2 \beta_j \beta_k \end{aligned} \right\} \quad (66)$$

(1) On démontre, d'une façon analogue au raisonnement fait pour p_0 , que $|p_c| \leq \frac{5}{7}$.

ce qui donne

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{p_n} + \frac{1}{3} \right) \simeq \frac{20}{3} \left[1 + 3 \sum (\beta_j^2 + \beta_k^2) \mathcal{R}_i \tau - 3 \sum \beta_i^2 (\mathcal{R}_j - \mathcal{R}_k)^2 \tau^2 \right] \quad (67)$$

et

$$\frac{1}{p_c p_n} + \frac{3}{4} \simeq 4 \left[1 + \sum (\beta_j^2 + \beta_k^2) \mathcal{R}_i \tau - \sum \beta_j^2 \beta_k^2 (\mathcal{R}_j - \mathcal{R}_k)^2 \tau^2 \right]. \quad (68)$$

Expérimentalement, les fluorescences d'un grand nombre de matières colorantes excitées par leur bande d'absorption proche de leur bande d'émission correspondent sensiblement au cas d'un oscillateur linéaire unique, car leur polarisation limite p_0 n'est que peu inférieure à 0,5. Des valeurs négatives de p , qui exigent des oscillateurs d'absorption et d'émission distincts, s'observent pour certaines fluorescences excitées indirectement par une bande d'absorption non contiguë à la bande d'émission; la valeur extrême $-1/3$ est presque atteinte pour la fluorescence jaune de la rhodamine B excitée par une lumière ultraviolette (3 400 Å) (1).

Mais on ne connaît aucune fluorescence moléculaire pour laquelle existe une polarisation circulaire; on a toujours en fait $p_c = 0$.

III. Mouvement brownien complet (rotation et translation) d'un ellipsoïde. Diffusion.

9. Représentation des déplacements. — Nous définirons complètement la position de l'ellipsoïde mobile par rapport à un trièdre fixe $oxyz$ en adjoignant aux paramètres d'Olinde Rodrigues u_1, u_2, u_3, u_4 qui déterminent l'orientation du trièdre $OXYZ$ formé par ses axes de symétrie, les coordonnées x, y, z de son centre O. Si l'on considère les variables $u_1, u_2, u_3, u_4, u_5 = x, u_6 = y, u_7 = z$, comme des coordonnées rectangulaires dans un espace à sept dimensions les positions de l'ellipsoïde seront représentées par les points de l'hypercylindre Γ que définit dans cet espace la relation

$$u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 = 1.$$

Chaque position correspond à deux points diamétralement opposés

$$P(u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7) \quad \text{et} \quad P'(-u_1, -u_2, -u_3, -u_4, u_5, u_6, u_7).$$

Un petit déplacement quelconque de l'ellipsoïde peut être décomposé en une petite rotation autour de son centre, de composantes $d\alpha, d\beta, d\gamma$ suivant les axes $OXYZ$, et en une petite translation de composantes $d\xi, d\eta, d\zeta$ suivant ces mêmes axes. Nous poserons comme précédemment (I, 47)

(1) J. CABEN, *J. de Ch. Phys.*, 1933, 30, p. 420.

$$ds_1 = \frac{1}{2} d\alpha, \quad ds_2 = \frac{1}{2} d\beta, \quad ds_3 = \frac{1}{2} d\gamma \quad (69)$$

et, de plus,

$$ds_4 = d\xi, \quad ds_5 = d\eta, \quad ds_6 = d\zeta. \quad (70)$$

Les variations, correspondant au petit déplacement considéré, des coordonnées du point représentatif P sont données pour les quatre premières par les formules (I, 48)

$$\left. \begin{aligned} du_1 &= u_4 ds_1 - u_3 ds_2 + u_2 ds_3 \\ du_2 &= u_3 ds_1 + u_4 ds_2 - u_1 ds_3 \\ du_3 &= -u_2 ds_1 + u_1 ds_2 + u_4 ds_3 \\ du_4 &= -u_1 ds_1 - u_2 ds_2 - u_3 ds_3 \end{aligned} \right\} \quad (71)$$

et pour les trois dernières par les formules de transformation de coordonnées

$$\left. \begin{aligned} du_5 &= c_{14} ds_4 + c_{24} ds_5 + c_{34} ds_6 \\ du_6 &= c_{12} ds_4 + c_{22} ds_5 + c_{32} ds_6 \\ du_7 &= c_{13} ds_4 + c_{23} ds_5 + c_{33} ds_6 \end{aligned} \right\} \quad (72)$$

les c_{ik} étant toujours les cosinus directeurs des axes $OXYZ$ par rapport aux axes xyz . Le déplacement du point P résulte donc de six déplacements de grandeurs ds_1, ds_2, \dots, ds_6 effectués suivant six directions orthogonales de cosinus directeurs

$$(u_4, u_3, -u_2, -u_1, 0, 0, 0), \dots (0, 0, 0, 0, c_{34}, c_{32}, c_{33})$$

tangentes à l'hypercylindre Γ .

Les déplacements ds_i définissent un système de coordonnées locales orthogonales sur Γ . Pour étudier les déplacements finis de l'ellipsoïde, il faut déterminer le déplacement du point P dans un système de coordonnées curvilignes générales correspondant à six paramètres indépendants x^σ fixant la position de l'ellipsoïde. Les coordonnées u_n d'un point de Γ s'exprimeront en fonction de ces paramètres, et l'on aura (somme implicite pour les indices grecs)

$$du_n = \frac{\partial u_n}{\partial x^\sigma} dx^\sigma \quad (73)$$

Des relations (69), (70) et (73) on déduira l'expression des différentielles dx^σ en fonction des déplacements ds_i :

$$dx^\sigma = \sum_{i=1}^6 a_i^\sigma ds_i. \quad (74)$$

On obtiendra d'autre part l'expression de l'élément linéaire de Γ en formant la somme des carrés des différentielles du_n :

$$dS^2 = \sum_{n=1}^7 du_n^2 = g_{\sigma\tau} dx^\sigma dx^\tau \quad (75)$$

10. Equation aux dérivées partielles du mouvement brownien complet. — D'après les lois élémentaires établies antérieurement (I, 36, 37, 38, 39) et

les définitions (69), (70), le point représentatif, sur l'hypercylindre Γ , de la position d'un ellipsoïde soumis librement au mouvement brownien, subit, pendant un petit intervalle de temps Δt , des déplacements aléatoires caractérisés, dans le système des coordonnées locales s_i , par les relations moyennes :

$$\overline{\Delta s_i} = 0, \quad \overline{\Delta s_i^2} = 2\omega_i \Delta t, \quad \overline{\Delta s_i \Delta s_k} = 0 \quad (76)$$

avec

$$\left. \begin{aligned} \omega_i &= \frac{1}{4} \frac{kT}{c_i} = \frac{1}{4} \mathcal{R}_i \quad \text{pour } i = 1, 2, 3 \\ \omega_4 &= \frac{kT}{f_1} = D_1, \quad \omega_5 = \frac{kT}{f_2} = D_2, \quad \omega_6 = \frac{kT}{f_3} = D_3 \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

Désignons par $W.d\sigma$ la probabilité de présence à un certain instant d'un des deux points représentatifs P, P' dans un petit élément $d\sigma$ de la multiplicité Γ ; aux déplacements aléatoires précédents correspondra un « courant de diffusion » de la densité de probabilité W , dont les composantes suivant les axes locaux s_i seront (cf. I, 63)

$$d_i = -\omega_i \frac{\partial W}{\partial s_i} \quad (78)$$

comme il résulte de l'extension du raisonnement classique d'Einstein. Dans le système de coordonnées générales x^σ les composantes de ce courant seront :

$$d^\sigma = -\omega^{\sigma\tau} \frac{\partial W}{\partial x^\tau} \quad (79)$$

les composantes du tenseur « coefficient de diffusion » se déduisant des valeurs principales constantes ω_i relatives aux coordonnées locales s_i par les formules

$$\omega^{\sigma\tau} =: \sum_{i=1}^6 a_i^\sigma a_i^\tau \omega_i \quad (80)$$

La conservation de la probabilité de présence du point représentatif s'exprime par l'équation de continuité

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{d} = -\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\sigma} [\sqrt{g} d^\sigma] \quad (81)$$

qui donne, d'après la relation (79), l'équation aux dérivées partielles

$$\Pi W \equiv \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\sigma} \left[\sqrt{g} \omega^{\sigma\tau} \frac{\partial W}{\partial x^\tau} \right] = \frac{\partial W}{\partial t} \quad (82)$$

En prenant comme variables x^σ les angles d'Euler et les coordonnées du centre :

$$x^1 = \omega, \quad x^2 = \lambda, \quad x^3 = \mu, \quad x^4 = x, \quad x^5 = y, \quad x^6 = z \quad (83)$$

on a

$$dS^2 = \frac{1}{4} (d\omega^2 + d\lambda^2 + d\mu^2 + 2 \cos \omega d\omega d\lambda) + dx^2 + dy^2 + dz^2 \quad (84)$$

$$d\sigma = \frac{1}{8} \sin \omega \, d\omega \, d\lambda \, d\mu \, dx \, dy \, dz \quad (85)$$

Les coefficients a_i^2 dont les deux indices sont inférieurs à 4 sont alors donnés par le tableau (7), ceux dont les deux indices sont supérieurs à 3 sont égaux aux cosinus directeurs c_{ik}

$$a_{3+i}^{3+k} = c_{ik} \quad (86)$$

et les autres sont nuls. Il en résulte d'abord que l'on a encore ici

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^i} [\sqrt{g} \, a_i^2] = 0 \quad (87)$$

et que par suite l'équation (82) peut s'écrire aussi, en tenant compte de la formule (80),

$$\Pi W \equiv \sum_{i=1}^6 \omega_i \left(a_i^2 \frac{\partial}{\partial x^i} \right)^2 W = \frac{\partial W}{\partial t}. \quad (88)$$

Enfin, avec les variables choisies, on obtient, en explicitant cette équation,

$$\begin{aligned} \Pi W \equiv \Lambda W + \left(\sum_i D_i c_{i1}^2 \right) \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \dots + \dots \\ + 2 \left(\sum_i D_i c_{i2} c_{i3} \right) \frac{\partial^2 W}{\partial y \partial z} + \dots + \dots = \frac{\partial W}{\partial t} \quad (89) \end{aligned}$$

L'opérateur Λ étant celui qui donne l'équation du mouvement brownien de rotation considéré isolément (formule 41), et les cosinus directeurs c_{jk} devant être remplacés par leurs expressions (18) en fonction des angles d'Euler. La forme de l'équation (89), valable quelles que soient les variables angulaires choisies, montre bien la possibilité d'étudier séparément le mouvement brownien de rotation, dont on obtient l'équation par une intégration sur tout l'espace x, y, z , la fonction de répartition des orientations seules étant

$$U = \iiint W \, dx \, dy \, dz,$$

tandis qu'il n'est pas possible, par une opération analogue, de faire disparaître les variables angulaires, car les cosinus directeurs qui figurent comme facteurs des dérivées par rapport à x, y, z , en dépendent. On ne peut pas étudier le mouvement brownien de translation d'un ellipsoïde indépendamment de ses rotations (1).

10. Valeurs moyennes des carrés des composantes du déplacement suivant les directions initiales des axes. — Comme dans le cas de rotations seules, il résulte de la forme de l'équation (82) que l'on a, pour une fonction f quelconque de la

(1) Les variables x, y, z, t sont cependant analytiquement séparables dans l'équation (89) dont les fonctions caractéristiques sont le produit d'une exponentielle linéaire par rapport à ces variables, et d'une fonction des variables angulaires.

position et de l'orientation de l'ellipsoïde,

$$\frac{d\bar{f}}{dt} = \Pi f. \quad (90)$$

En appliquant cette formule au carré de la composante x du déplacement du centre de l'ellipsoïde suivant l'axe ox , on obtient, d'après l'expression (89) de l'opérateur Π ,

$$\frac{d\bar{x}^2}{dt} = 2 \left(D_1 \bar{c}_{11}^2 + D_2 \bar{c}_{21}^2 + D_3 \bar{c}_{31}^2 \right). \quad (91)$$

Les valeurs moyennes des carrés des cosinus directeurs étant d'après les relations (32) et (33) des fonctions exponentielles connues du temps, on obtiendra par une intégration simple la valeur moyenne \bar{x}^2 . Nous donnerons seulement le résultat pour un ellipsoïde de révolution autour de son axe OZ ; on a alors

$$\begin{aligned} \bar{x}^2 = \bar{y}^2 = \frac{2}{3} (2D_1 + D_3) t + \frac{1}{9} \frac{D_1 - D_3}{\mathcal{R}_1} (1 - e^{-6\mathcal{R}_1 t}) \\ \bar{z}^2 = \frac{2}{3} (2D_1 + D_3) t - \frac{2}{9} \frac{D_1 - D_3}{\mathcal{R}_1} (1 - e^{-6\mathcal{R}_1 t}) \quad (92) \end{aligned}$$

Pour le carré du déplacement r lui-même du centre d'un ellipsoïde quelconque, on a, en faisant la somme des trois relations analogues à la relation (91),

$$\frac{d\bar{r}^2}{dt} = 2 (D_1 + D_2 + D_3) \quad (93)$$

donc

$$\bar{r}^2 = 2 (D_1 + D_2 + D_3) t \quad (94)$$

formule rigoureuse analogue à la formule classique relative à une sphère, mais qui correspond ici à des déplacements anisotropes autour de l'origine.

11. Diffusion de molécules ellipsoïdales. — L'étude rigoureuse de la diffusion à partir de l'équation (89) est compliquée, mais si l'on se borne au cas d'une diffusion macroscopique, dans des domaines grands par rapport aux dimensions moléculaires, l'activité du mouvement brownien de rotation est telle que l'on peut admettre, au voisinage de tout point, une distribution isotrope des orientations des molécules. Les rapports des coefficients D et \mathcal{R} sont en effet de l'ordre du carré du rayon moléculaire moyen; les expressions qui multiplient les coefficients \mathcal{R}_i dans l'équation (89) doivent donc être sensiblement nulles, ce qui exige que W ne dépende à peu près pas des variables angulaires. On peut alors faire disparaître, dans l'équation du mouvement brownien, les termes de rotation ΛW par une intégration pour toutes les orientations possibles; dans les termes de translation, W pouvant être considéré comme indépendant des variables angulaires, l'intégration portera sur les carrés et produits des cosinus directeurs, qui se trouveront ainsi remplacés

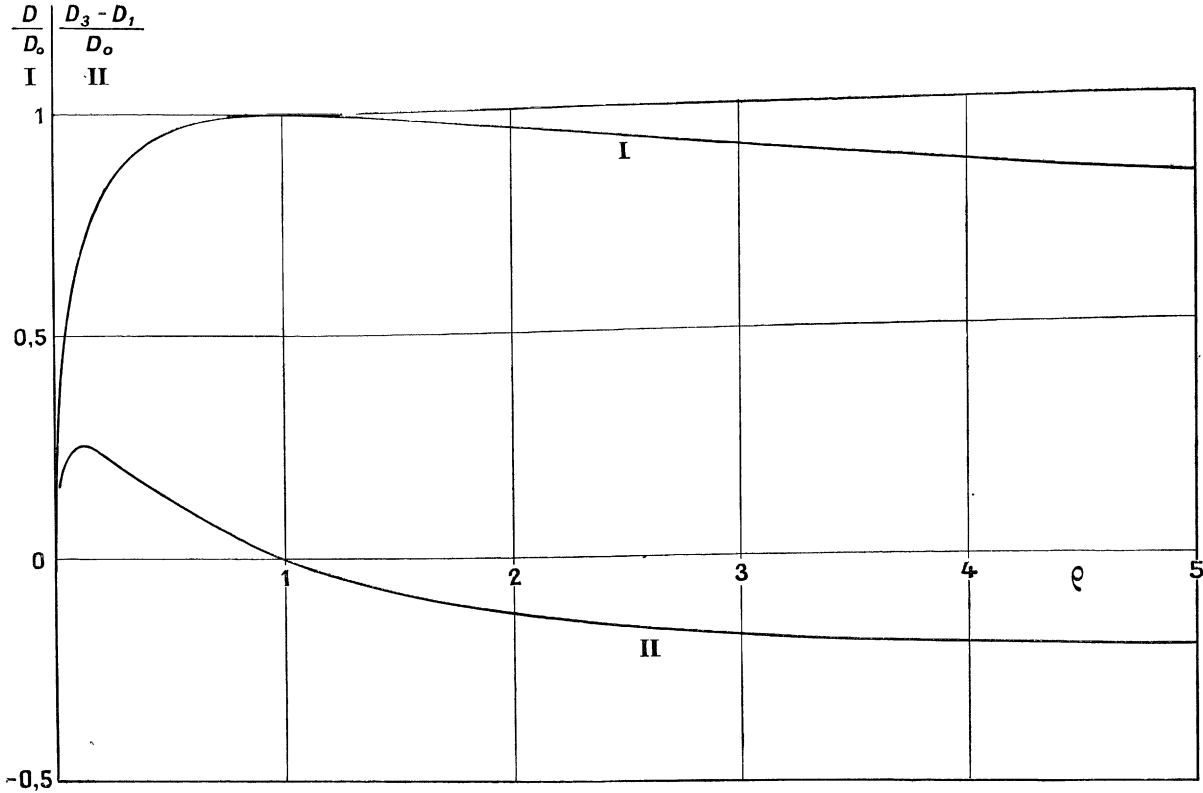


Fig. 1.

par leurs valeurs moyennes pour une distribution isotrope, 1/3 et 0. On obtiendra donc ainsi

$$\frac{1}{3} (D_1 + D_2 + D_3) \Delta W = \frac{\partial W}{\partial t} \quad (95)$$

Δ étant l'opérateur laplacien. Cette équation est l'équation ordinaire de la diffusion, le coefficient de diffusion D étant la moyenne des coefficients de translation D_i suivant les axes de l'ellipsoïde

$$D = \frac{1}{3} (D_1 + D_2 + D_3) = \frac{kT}{3} \left(\frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} + \frac{1}{f_3} \right). \quad (96)$$

En remplaçant les coefficients de frottement f_i par leurs valeurs (I,5) on obtient, en tenant compte de la relation (I,4),

$$D = \frac{kT}{3} \frac{1}{16\pi\eta} (3S + a^2P + b^2Q + c^2R) = \frac{kT}{12\pi\eta} S \quad (97)$$

c'est-à-dire d'après la définition de S (I,3)

$$D = \frac{kT}{12\pi\eta} \int_0^\infty \frac{ds}{\sqrt{(a^2 + s)(b^2 + s)(c^2 + s)}}. \quad (98)$$

Je rappelle que a, b, c désignent les longueurs des demi-axes de l'ellipsoïde, η la viscosité du liquide d'immersion, T la température absolue, et k la constante de Boltzmann,

12. Valeurs du coefficient de diffusion pour les ellipsoïdes de révolution. — Soit ρ le rapport du rayon équatorial b et du demi-axe de révolution a .

$$\rho = \frac{b}{a}. \quad (99)$$

Nous comparerons le coefficient de diffusion D des ellipsoïdes de révolution considérés à celui D_0 de sphères de même volume dont le rayon est

$$a_0 = a \rho^{\frac{2}{3}}.$$

On a

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta a_0} = \frac{kT}{6\pi\eta a_0} \rho^{-\frac{2}{3}}, \quad (100)$$

la relation (97) peut donc s'écrire

$$D : D_0 = \frac{1}{2} \rho^{\frac{2}{3}} a S. \quad (101)$$

Ce qui donne d'après les formules (I, 10 et 10 bis)

$$D : D_0 = \frac{\rho^{\frac{2}{3}}}{\sqrt{1 - \rho^2}} \log \frac{1 + \sqrt{1 - \rho^2}}{\rho} \quad (102)$$

pour $\rho < 1$ (ellipsoïde allongé), et

$$D : D_0 = \frac{\rho^2}{\sqrt{\rho^2 - 1}} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \sqrt{\rho^2 - 1} \quad (102 \text{ bis})$$

pour $\rho > 1$ (ellipsoïde aplati). Les valeurs du rapport $D : D_0$ sont données, en fonction de ρ , par la courbe I de la figure 1. On voit que ce rapport, toujours inférieur à 1, en reste très voisin tant que l'ellipsoïde n'est pas très allongé ou très aplati (il reste compris entre 0,8 et 1 quand ρ varie de 1/5 à 5).

13. Anisotropie d'orientation résultant de la diffusion. — Dans une solution non homogène de molécules ellipsoïdales, la diffusion doit créer une légère anisotropie locale des orientations des molécules dissoutes dans les régions où la concentration est en train de varier, car, par suite des différences de valeur des coefficients D , les molécules diffusent avec une activité qui dépend de leur orientation par rapport à la direction du gradient de concentration.

Nous n'étudierons cette anisotropie que pour des ellipsoïdes de révolution et une diffusion plane, pour laquelle le gradient de concentration soit partout dirigé suivant l'axe Oz . La fonction de répartition ne dépend alors que des trois variables ω, z, t , et l'équation de la diffusion se réduit à

$$\mathcal{R}_1 \left(\frac{\partial^2 W}{\partial \omega^2} + \cot \omega \frac{\partial W}{\partial \omega} \right) + \left[D + \frac{2}{3} (D_3 - D_1) P_2(\cos \omega) \right] \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} = \frac{\partial W}{\partial t} \quad (103)$$

P_2 étant le 2^e polynôme de Legendre. Nous savons qu'en première approximation, la solution de cette équation est indépendante de ω ; en deuxième approximation, on est conduit à chercher une solution de la forme

$$W(u, z, t) = W_0(z, t) + W_1(z, t) P_2(\cos \omega) \quad (104)$$

W_1 étant très petit par rapport à W_0 . En substituant une telle expression dans l'équation précédente, on obtient, en ne conservant que les termes de l'ordre de W_0 ou de $\mathcal{R}_1 W_1$,

$$-6 \mathcal{R}_1 W_1 P_2 + D \frac{\partial^2 W_0}{\partial z^2} + \frac{2}{3} (D_3 - D_1) P_2 \frac{\partial^2 W_0}{\partial z^2} = \frac{\partial W_0}{\partial t}$$

on aura donc une solution approchée si

$$D \frac{\partial^2 W_0}{\partial z^2} = \frac{\partial W_0}{\partial t} \quad (105)$$

$$W_1 = \frac{1}{9} \frac{D_3 - D_1}{\mathcal{R}_1} \frac{\partial^2 W_0}{\partial z^2} = \frac{1}{9} \frac{D_3 - D_1}{D} \frac{1}{\mathcal{R}_1} \frac{\partial W_0}{\partial t} \quad (106)$$

ce qui exprime que la densité totale W_0 satisfait à l'équation ordinaire de la diffusion avec le coefficient moyen D , mais qu'il existe une légère anisotropie de distribution des axes des molécules ellipsoïdales proportionnelle à la dérivée seconde par rapport à z de la densité (ou à sa dérivée première par rapport au temps) :

$$W(\omega, z, t) = W_0(z, t) + \frac{1}{6} \frac{D_3 - D_1}{\mathcal{R}_1} \frac{\partial^2 W_0}{\partial z^2} \left(\cos^2 \omega - \frac{1}{3} \right). \quad (107)$$

Les valeurs de $(D_3 - D_1) : D_0$ sont données en fonction de ρ par la courbe II de la figure 1, et celle de $\mathcal{R}_0 : \mathcal{R}_1$ par une courbe du graphique (I, 1); le coefficient du terme d'anisotropie peut être ainsi aisément calculé; il est toujours très petit.

L'anisotropie créée par diffusion pourrait être observée par l'apparition d'une faible biréfringence optique dans les zones de variation rapide du gradient de la concentration; elle ne serait sans doute décelable que pour de grosses molécules très allongées.

Une anisotropie analogue pourrait être créée par la sédimentation de particules ellipsoïdales. On obtient l'équation de la diffusion en présence d'un champ attractif de la même façon que celle des rotations en présence d'un champ orientant (I, § 10), et la solution approchée de cette équation s'obtient en remplaçant $\frac{\partial^2 W_0}{\partial z^2}$ dans le terme anisotrope de l'expression (107) par

$$\frac{\partial^2 W_0}{\partial z^2} - \frac{F}{kT} \frac{\partial W_0}{\partial z}$$

F étant la force, supposée dirigée suivant l'axe oz , qui agit sur chaque particule.