

Sur les traces de Jean Perrin

par **Cédric JAI**

Lycée Gustave Eiffel - 33074 Bordeaux Cedex

c.jai@free.fr

Régis WUNENBURGER et **Rodolphe BOISGARD**

Université Bordeaux I - 33405 Talence Cedex

r.wunenburger@cpmoh.u-bordeaux1.fr

r.boisgard@cpmoh.u-bordeaux1.fr

RÉSUMÉ

Si l'on doit à Albert EINSTEIN la première prédiction quantitative sur le mouvement brownien, semblant ignorer les travaux de M. VON SMOLUCHOWSKI, c'est indiscutablement Jean PERRIN qui apporta les premières mesures sur le sujet. Dans cet article, on se propose d'effectuer une des expériences de Jean PERRIN qui lui permit de trouver une valeur du nombre d'Avogadro et par la même, de conforter l'hypothèse moléculaire. À l'aide d'un microscope et d'un traitement informatisé, on montre que l'on peut mettre en évidence et quantifier de façon très rapide le mouvement brownien de particules microscopiques (billes de polystyrène) en solution. Les dépendances du coefficient de diffusion, en rayon des billes et en viscosité du milieu, sont testées en mesurant en fonction du temps le déplacement quadratique moyen des particules. La diffusion des particules est également représentée en fonction du temps puis comparée aux prédictions théoriques d'EINSTEIN.

1. LA RÉALITÉ MOLÉCULAIRE

À l'approche du centième anniversaire de la publication de Jean PERRIN sur le mouvement brownien et la réalité moléculaire [1], il nous a paru intéressant de reproduire les expériences qui lui ont permis de prouver l'existence des atomes. Si la présentation des atomes et des molécules est devenue banale à notre époque et se fait très tôt dans le cursus scolaire, cette hypothèse était extrêmement osée au début du XIX^e siècle, R. FEYNMAN la présentera même comme le condensé de toute notre connaissance scientifique, dans un de ses cours [2].

De nombreuses expériences de physique du début du siècle dernier convergeaient vers l'hypothèse atomique, mais de nombreux énergétistes restaient sceptiques. Selon Jean PERRIN [3], ce combat entre les énergétistes et atomistes relève de deux modes de pensée, l'un conservateur, qui s'appuie sur les bases des théories précédentes (par exemple l'analogie avec la mécanique pour le premier principe de la thermodynamique) et l'autre novateur, où l'on fait des hypothèses, pour comprendre plus profondément les choses.

Une phrase de Jean PERRIN résume à elle seule les motivations de l'hypothèse atomique : « *Deviner ainsi l'existence ou les propriétés d'objets qui sont encore au-delà de notre connaissance, expliquer du visible compliqué par de l'invisible simple [...]* ». Mais si les atomes existent, combien d'entités chimiques il y a-t-il dans un gramme d'hydrogène ? Bien que sa définition ait changé depuis, la réponse est donnée par le nombre d'Avogadro. Trouver sa valeur, ou, si toutes les expériences sensibles à ce nombre aboutissent à la même valeur, revient à prouver l'existence même des atomes.

En plus de ses expériences propres sur les émulsions que nous détaillerons au prochain paragraphe, Jean PERRIN fit aussi un travail de synthèse remarquable sur tous les phénomènes qui donnent des indications sur ce nombre : mobilité des ions, couleur bleue du ciel, phénomènes radioactifs, rayonnement du corps noir... Lors du premier congrès de Solvay en 1909, Jean PERRIN fit une démonstration tellement limpide, qu'il convainquit « *son plus puissant adversaire* », Wilhelm OSTWALD [4]. Pierre-Gilles DE GENNES commentera même en 1990 dans sa préface des atomes qu'il ne manquait à PERRIN pour être exhaustif, que la diffraction des rayons X, qui arriva trop tard (1912) pour être ajoutée.

Les apports personnels de PERRIN sur la preuve de l'existence des atomes portent sur l'étude de grains microscopiques en suspension dans un liquide. Il réalisa une expérience statique sur la répartition en hauteur de grain de mastic dans une cuve millimétrique qu'il compléta avec deux expériences dynamiques sur le mouvement brownien, de translation et de rotation, de ces particules. Nous reprenons, dans cet article, l'expérience de suivi du mouvement brownien de translation des particules en solution. Contrairement à l'époque de PERRIN, il est maintenant facile d'obtenir des grains de rayon très monodisperse ; un bon tiers de son travail a consisté à produire de façon uniforme des grains de mastic et de gomme-gutte et à analyser la dispersion du rayon des grains obtenus. Ces particules sont ensuite mises en solution et leurs mouvements sont analysés au microscope.

Au long de cet article et contrairement à Jean PERRIN, nous chercherons quelquefois à déterminer la constante de Boltzmann et non le nombre d'Avogadro ; puisque pour certains, la constante de Boltzmann occupe maintenant, une place plus importante au sein des théories actuelles que le nombre d'Avogadro [5].

2. MONTAGE ET ACQUISITION

Pour accéder à la dynamique du mouvement brownien, il suffit, par exemple, de réaliser des films du mouvement de particules micrométriques en solution, puis de repérer leurs mouvements. Les prochains paragraphes en détaillent la réalisation expérimentale qui diffère peu de celle de PERRIN (mis à part pour le traitement informatique !).

2.1. Description du montage

Nous avons utilisé un microscope du commerce (Microscope TOPView 3500, Fisher Bioblock Scientific) acheté avec une caméra CCD. La caméra, reliée à un ordinateur par

port USB, est pilotée à l'aide d'un logiciel associé qui permet de capturer une image par seconde ($\tau = 1$ s). La précision temporelle de la caméra, meilleure que le pour cent, a été vérifiée en imageant une montre pendant une minute. Les images sont ensuite assemblées en films non compressés afin d'éviter la multiplication des fichiers expérimentaux inutiles.

Tous les films ont été réalisés avec la résolution maximale de la caméra (1280×1024 pixels) et un objectif x60, donnant une correspondance, préalablement calibrée avec un micromètre objet, de 1 pixel pour $0,14 \mu\text{m}$. La durée des films est de soixante secondes pour une cadence d'échantillonnage vidéo de 1 Hz.

Les solutions de billes de polystyrène (Polysciences, Inc.) ont été achetées en kit de rayons différents, $R = 0,23 \mu\text{m}$; $0,39 \mu\text{m}$; $0,49 \mu\text{m}$; $0,91 \mu\text{m}$ et $1,49 \mu\text{m}$ puis diluées dans de l'eau ultra pure de résistivité $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ prélevée dans une station MilliQ. Les facteurs de dilution retenus dépendent du rayon des billes achetées et nous avons procédé empiriquement pour avoir assez de particules dans le champ de la caméra afin d'avoir une statistique correcte, mais pas trop pour éviter toute interaction entre elles. Pour les études en viscosité, des mélanges eau-glycérol ont été réalisés dans des volumes de l'ordre de 40 mL. La dilution des solutions mères de bille a été effectuée dans des proportions de $2 \mu\text{L}$ pour 4 mL de solution eau-glycérol au total. Ce protocole expérimental nous a permis de minimiser l'erreur de mélange eau-glycérol, mais aussi de négliger la variation de viscosité induite par l'eau des solutions mères de billes. Enfin, les solutions préparées sont placées dans des cuves formées par des œillets collés sur une lame de microscope et recouverts par des lamelles (*cf.* figure 1) ; cette méthode permet de réduire la convection du liquide (fuite, évaporation) qui vient s'ajouter au mouvement brownien des particules.



Figure 1 : Dispositif expérimental : la caméra du microscope est reliée par port USB sur l'ordinateur. En encart : une cuve réalisée avec un œillet collé sur une lame de microscope et recouvert d'une lamelle.

La mise en œuvre d'une telle manipulation est très facile et son coût peut être relativement bas : les expériences ont aussi été réalisées avec un microscope jouet dont le prix était de 60 € (caméra CCD comprise !). Pour le traitement informatisé des films, nous avons utilisé deux logiciels payants, *Matlab* (The MathWorks, Inc.) et *LabVIEW* (National Instruments Corp.) qui peuvent toutefois être remplacés par le logiciel libre *Scilab*.

2.2. Acquisition des déplacements et traitement statistique

Cette seconde partie est dédiée au traitement informatique des films obtenus. Une fois enregistrés, ceux-ci sont traités par un programme codé sous *LabVIEW* qui permet de suivre le déplacement des particules choisies par l'utilisateur. L'avantage par rapport à un traitement collectif des déplacements [6], est que l'expérimentateur peut suivre et valider une trajectoire ou non, permettant ainsi d'améliorer la convergence statistique. La figure 2 est un exemple de l'interface utilisateur sous *LabVIEW*, chaque particule est choisie par l'utilisateur qui définit et centre une zone d'intérêt de 50×50 pixels.

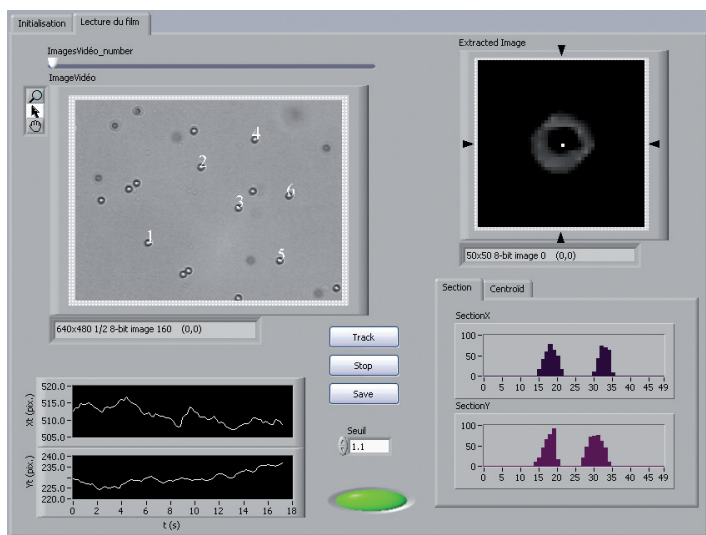


Figure 2 : Interface utilisateur pour le suivi des particules. Chaque particule est pointée, au départ, par l'utilisateur puis le calcul du barycentre donne la nouvelle zone d'intérêt pour l'image suivante ; en itérant ce procédé, on suit le mouvement d'une particule.

La position des particules est mesurée en calculant le barycentre de la distribution en intensité de la zone d'intérêt de départ préalablement définie par l'utilisateur :

$$C_x = \frac{\sum_{i,j} (x_i \cdot I_{ij})}{\sum_{i,j} I_{ij}} \quad \text{et} \quad C_y = \frac{\sum_{i,j} (y_i \cdot I_{ij})}{\sum_{i,j} I_{ij}} \quad (1)$$

où x_i et y_j sont les coordonnées du pixel ij et I_{ij} son intensité. Cette méthode présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre ; de plus, elle permet de suivre une particule se défocalisant suivant l'axe du microscope puisque la tâche de diffraction associée conservera sa symétrie de révolution et donnera donc de bons résultats pour cet algorithme. Il est important d'exclure, autant que possible, l'image de fond qui, par son importance, risque de biaiser la position du barycentre ; pour ce faire, nous avons utilisé un seuil situé au niveau de la moyenne de la distribution en intensité et tout pixel dont l'intensité est inférieure à ce seuil est mis à 0 [7]. La nouvelle zone d'intérêt est recentrée sur le calcul du barycentre précédent et permet ainsi de rattraper le mouvement de la particule en déplaçant cette zone. À titre d'exemple, la figure 3 montre le suivi de deux particules de rayon $1,5\ \mu\text{m}$ pendant soixante secondes.

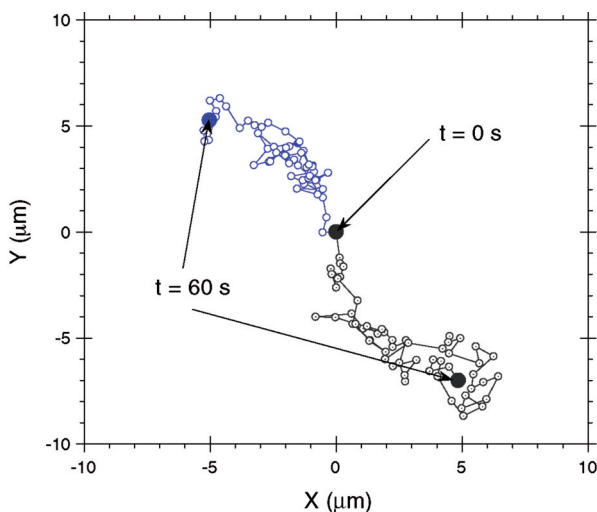


Figure 3 : Trajectoires de deux particules de polystyrène de $1,5\ \mu\text{m}$ de rayon suivies pendant soixante secondes. Les positions successives sont enregistrées toutes les secondes.

Au fur et à mesure de l'acquisition de la trajectoire, l'ordinateur stocke les coordonnées cartésiennes $[X_i(t), Y_i(t)]$ relatives au point de départ de toutes les particules sélectionnées. L'utilisateur peut, à la fin de chaque suivi, valider ou non le suivi de la particule. Lorsque celle-ci est sortie du champ de la caméra ou que la zone d'intérêt se retrouve à calculer le barycentre de deux particules (collision), l'utilisateur rejette le suivi de la particule initialement choisie. Le nombre de particules efficaces par films varie en fonction de leurs mobilités. Pour des situations expérimentales où les particules sont peu mobiles (grande viscosité du milieu ou grand rayon), les collisions sont rares et les déplacements sont faibles, le nombre de particules par films est grand (~ 20). Au contraire, pour des particules mobiles, ce nombre décroît fortement (~ 7) et le nombre de films pour accéder à des moyennes d'ensemble satisfaisantes devient important.

2.2.1. Écart quadratique moyen en fonction du temps

Pour accéder au rayon quadratique moyen du déplacement des particules, il existe plusieurs méthodes statistiques qui ont été testées dans ce travail. La première, la plus simple, est de réaliser une moyenne d'ensemble sur les N particules suivies [6, 8].

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i^2(t) + Y_i^2(t) \quad (2)$$

Bien que cette méthode soit facile à mettre en œuvre sur un tableur puisque les opérations sont des opérations sur les colonnes des déplacements, elle présente l'inconvénient de nécessiter un grand nombre de particules pour obtenir une convergence statistique satisfaisante. Si les mouvements des particules sont purement aléatoires, on remarque que l'on peut augmenter l'échantillon statistique en considérant tous les « sauts » entre les instants t et $t + \tau$ pendant le temps d'un film $M\tau$ où M est le nombre d'images du film [9-10]. L'écart quadratique moyen prend alors la forme :

$$\langle R^2(k \cdot \tau) \rangle = \frac{1}{N} \frac{1}{M-k} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{M-k} (X_i(k \cdot \tau + j \cdot \tau) - X_i(j \cdot \tau))^2 + (Y_i(k \cdot \tau + j \cdot \tau) - Y_i(j \cdot \tau))^2 \quad (3)$$

où $(i, j, k, N, M) \in \mathbb{N}^5$. i et j sont des variables muettes représentant la $i^{\text{ème}}$ particule sur la $j^{\text{ème}}$ image. Ce faisant, seuls les points aux temps courts peuvent voir leur nombre augmenter, pour les temps longs, par exemple 60 s, il n'existe que deux points espacés de 60 s pour chaque particule ($k = M = 60$). Pour compléter l'échantillon statistique aux temps longs, nous avons utilisé le principe d'ergodicité qui stipule que les moyennes d'ensemble et les moyennes temporelles sont équivalentes [11]. Suivre le mouvement de N particules revient à suivre le mouvement d'une particule sur un temps N fois plus long, en éliminant le problème d'une éventuelle convection du liquide aux temps longs. Les colonnes temporelles $[X_i(t), Y_i(t)]$ de toutes les particules ont été concaténées pour un même film et les distributions statistiques :

$$\Delta X_j(k \cdot \tau) = X(k \times \tau + j \cdot \tau) - X(j \cdot \tau) \quad (4a)$$

$$\Delta Y_j(k \cdot \tau) = Y(k \times \tau + j \cdot \tau) - Y(j \cdot \tau) \quad (4b)$$

ont été établies, avec $j \in [0, N \times M - k]$ et $k \in [0, 60]$. Comme le produit $N \times M$ est, au pire, égal à 240, le gain statistique pour les temps longs est multiplié par huit ; pour les temps courts, le gain statistique est le même que celui obtenu avec la formule (3), de l'ordre de M (60 dans notre cas). Nous avons vérifié que certaines de ces distributions ne présentaient pas une valeur nulle (léger mouvement de convection dans le liquide). L'écart quadratique est alors calculé par le logiciel *Matlab* suivant la formule classique de la moyenne de l'écart à la moyenne. Cette méthode présente l'avantage d'éliminer la convection si elle est présente dans un film et constante durant tout le film (cf. annexe). Il n'est pas raisonnable d'extrapoler cette méthode à une concaténation entre les films, car on supposerait alors une convection constante sur plus de trente minutes alors que l'on

bouge la platine de translation pour relever le mouvement de différentes particules. Pour terminer, les $\langle R^2 \rangle$ obtenus avec chaque film sont moyennés sur tous les films et sont tracés en fonction du temps.

2.2.2. Distribution des déplacements aux temps courts

Les distributions aux temps courts ne nécessitent pas de telles précautions, car les phénomènes de diffusion ($\propto \sqrt{t}$) sont dominants par rapport aux phénomènes de convection ($\propto t$). Pour des temps allant jusqu'à 10 s, les acquisitions temporelles de toutes les particules et de tous les films ont été concaténées pour tracer les distributions de ΔX (ou de manière équivalente de ΔY) pendant la durée $k \cdot \tau$. Ces distributions sont riches d'enseignement, car elles montrent sans traitement statistiques préalables, les principales caractéristiques du mouvement brownien.

3. DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

3.1. Dépendance en rayon des sphères

Une méthode rapide pour déterminer les coefficients de diffusion des sphères est d'utiliser la relation d'Einstein-Smoluchowski entre l'écart quadratique moyen et le coefficient de diffusion :

$$\langle r^2 \rangle = 4Dt \quad (5)$$

où le coefficient de diffusion suit la relation de Stokes-Einstein $D = k_B T / 6\pi\eta R$. On pourra retenir que $\langle r^2 \rangle = 0,864 \cdot t$ (en μm^2) pour une température de 22 °C et des sphères de 1 μm de rayon immergées dans l'eau ($\eta = 0,001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) ; la valeur tabulée de la constante de Boltzmann est $k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$. L'écart quadratique est mesuré à partir de la position initiale de chaque particule au début de la vidéo. Les résultats de la figure 4 (page ci-après) montrent les dépendances linéaires de l'écart quadratique en fonction du temps, quel que soit le rayon. Le coefficient directeur des droites d'ajustement, calculé sur les trente premières secondes, permet de remonter aux coefficients de diffusion pour chaque rayon. Au-delà des trente premières secondes, l'écart quadratique n'est plus strictement linéaire à cause d'un probable faible échantillon statistique pour une dispersion qui devient toujours plus grande avec le temps. Les coefficients de diffusion trouvés sont ensuite tracés en fonction de l'inverse du rayon des sphères pour vérifier la dépendance inverse. Il est surprenant de noter que dans son article de 1909, Jean PERRIN avait effectivement fait varier le rayon des sphères étudiées sans pour autant vérifier cette dépendance linéaire en fonction de l'inverse du rayon ; mais son objectif était de trouver une évaluation du nombre d'Avogadro et non de vérifier la pertinence de la relation de Stokes-

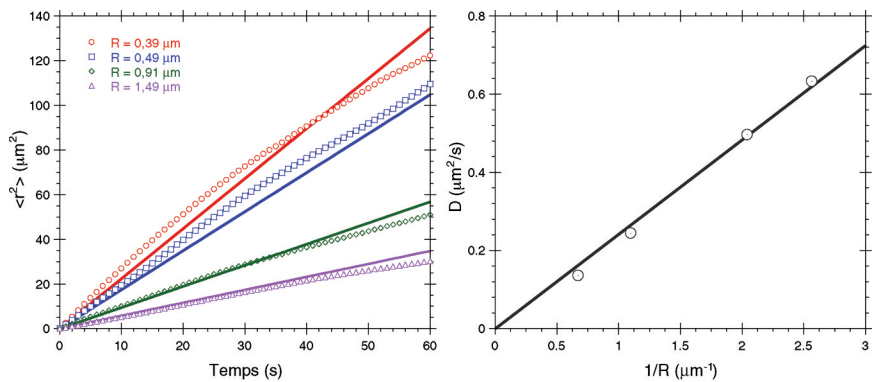


Figure 4 : À gauche, dépendance en rayon du coefficient de diffusion des particules. Les coefficients de diffusion issus des régressions linéaires sont $D = 0,63 \mu\text{m}^2/\text{s}$ ($R = 0,39 \mu\text{m}$), $D = 0,50 \mu\text{m}^2/\text{s}$ ($R = 0,49 \mu\text{m}$), $D = 0,24 \mu\text{m}^2/\text{s}$ ($R = 0,91 \mu\text{m}$) et $D = 0,13 \mu\text{m}^2/\text{s}$ ($R = 1,49 \mu\text{m}$). Les traits épais représentent les évolutions attendues avec les valeurs tabulées de la constante de Boltzmann et de la viscosité de l’eau. À droite, la relation entre D et $1/R$ est bien linéaire comme proposé par l’équation (5). Le trait épais représente la meilleure droite d’ajustement passant par l’origine.

Einstein qu’il considérait comme acquise, puisque celle d’Einstein-Smoluchowski était vérifiée expérimentalement. Enfin, le tableau 1 résume les constantes de Boltzmann k_B qui peuvent être extraites des expériences précédentes :

Rayon (μm)	Films	Particules	D ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	k_B ($\times 10^{-23}$ J/K)
$0,39 \pm 0,02$	10	7 / film	0,63	1,58
$0,49 \pm 0,01$	10	7 / film	0,50	1,55
$0,91 \pm 0,023$	6	12 / film	0,24	1,42
$1,49 \pm 0,070$	4	21 / film	0,13	1,29

Tableau 1

Ces résultats s’écartent au maximum de 13 % de la valeur tabulée k_B et montrent que ces expériences peuvent être un moyen rapide, si l’on se restreint à un seul rayon de particule, de mesurer la constante de Boltzmann.

3.2. Dépendance en viscosité

En ne conservant qu’un seul rayon de particule ($R = 0,91 \mu\text{m}$), nous avons ensuite fait varier le liquide dans lequel les sphères de polystyrène sont en suspension. Des mélanges

eau-glycérol ont été utilisés pour vérifier la dépendance du coefficient de diffusion en fonction de la viscosité du milieu. En reprenant le protocole expérimental de la section précédente, nous avons mesuré le coefficient de diffusion pour différentes viscosités puis nous avons tracé ceux-ci en fonction de l'inverse de la viscosité.

La figure 5 montre ici aussi un bon accord entre les résultats expérimentaux et la relation de Stokes-Einstein. Les coefficients de diffusion trouvés sont bien inversement proportionnels à la viscosité. On peut, de la même façon que précédemment, revenir à la constante de Boltzmann par ces nouvelles mesures (cf. tableau 2).

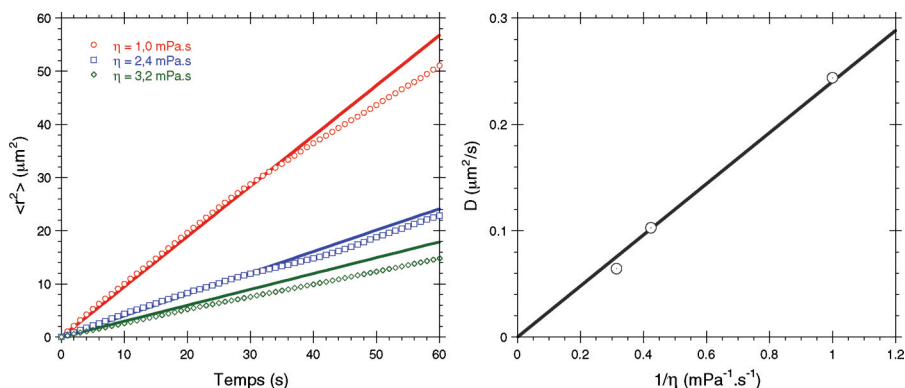


Figure 5 : À gauche, dépendance en viscosité du coefficient de diffusion des particules. Les coefficients de diffusion issus des régressions linéaires sont $D = 0,24 \mu\text{m}^2/\text{s}$ ($\eta = 1,0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$), $D = 0,10 \mu\text{m}^2/\text{s}$ ($\eta = 2,4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) et $D = 0,064 \mu\text{m}^2/\text{s}$ ($\eta = 3,2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$). Les traits épais représentent les évolutions attendues avec les valeurs tabulées de la constante de Boltzmann et des viscosités des mélanges. À droite, la relation entre D et $1/\eta$ est bien linéaire comme proposé par l'équation (5). Le trait épais représente la meilleure droite d'ajustement passant par l'origine.

Viscosité (mPa.s)	Films	Particules	D ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	k_B ($\times 10^{-23}$ J/K)
1,0	6	12 / film	0,24	1,42
2,4	6	15 / film	0,10	1,41
3,2	6	15 / film	0,064	1,19

Tableau 2

Ces expériences de mouvement brownien peuvent être un moyen de sonder la viscosité du milieu dans lequel diffuse la particule [8]. Pour aller plus loin, des analyses plus fines du mouvement brownien ont permis ces dernières années, de sonder la viscosité d'un liquide binaire proche d'une transition de phase [12], de détecter des champs de force de l'ordre du piconewton [13] ou encore de caractériser un écoulement hydrody-

namique à l'échelle du micron [14].

4. DIFFUSION DES PROBABILITÉS

Une autre vérification de la formule d'Einstein par Jean PERRIN a été de mesurer la loi de répartition des déplacements des particules. Il a pour cela procédé au comptage du nombre de particules qui au bout d'un temps de trente secondes, s'étaient déplacées entre deux rayons limites r_1 et r_2 et a regardé la répartition statistique obtenue ; « *Les extrémités des vecteurs ainsi obtenus doivent se répartir autour de cette origine [commune] comme les balles tirées sur une cible se répartissent autour du but* ». Ici, nous ne raisonnons qu'à une dimension où le déplacement en coordonnées cartésiennes (X, Y) est réduit à une seule variable aléatoire pour augmenter la statistique d'un facteur 2.

Comme montré en annexe, la densité de probabilité de présence d'une particule à une dimension $\mathcal{P}(x, t)$ suit un régime diffusif de la forme :

$$\mathcal{P}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (6)$$

Expérimentalement, pour un grand nombre de particules, nous n'avons accès qu'à la distribution de la probabilité de présence d'une particule entre les bornes x et $x+dx$. L'équation (6) devra être intégrée entre les bornes X_1 et X_2 choisies pour construire l'histogramme expérimental. La figure 6 (cf. page ci-contre) montre les résultats obtenus sur quelques huit mille à dix mille déplacements pendant des intervalles de temps de 1 s, 2 s, 4 s et 10 s et pour des rayons de sphères de $0,39\ \mu\text{m}$, $0,49\ \mu\text{m}$, $0,91\ \mu\text{m}$ et $1,49\ \mu\text{m}$. Comme on pouvait s'y attendre grâce aux résultats du paragraphe précédent, les particules de grands rayons diffusent moins vite que les particules de petits rayons. L'accord entre les statistiques obtenues expérimentalement et l'intégration de l'équation (6), complété par les coefficients de diffusion obtenus expérimentalement, montre que les résultats sont auto-cohérents avec un traitement statistique de type brownien (valeur moyenne nulle, écart quadratique augmentant avec le temps) ; l'avantage d'une telle représentation par rapport à celui de l'évolution temporelle de l'écart quadratique moyen est qu'elle permet une observation plus claire de l'étalement de la distribution statistique de la présence des particules et donc du processus de diffusion. Il est important de noter qu'il n'existe aucune variable d'ajustement entre les résultats des distributions expérimentales et ceux issus de l'équation (6), mis à part le coefficient de diffusion, qui, lui aussi, est issu des mesures. Enfin, cette représentation peut être utilisée devant les étudiants pour justifier l'écart à la linéarité observé sur l'évolution de $\langle r^2(t) \rangle$ aux temps longs. Au-delà de trente secondes dans nos expériences, la gaussienne de diffusion devient très aplatie et le nombre de déplacements nécessaires pour obtenir une statistique satisfaisante augmente.

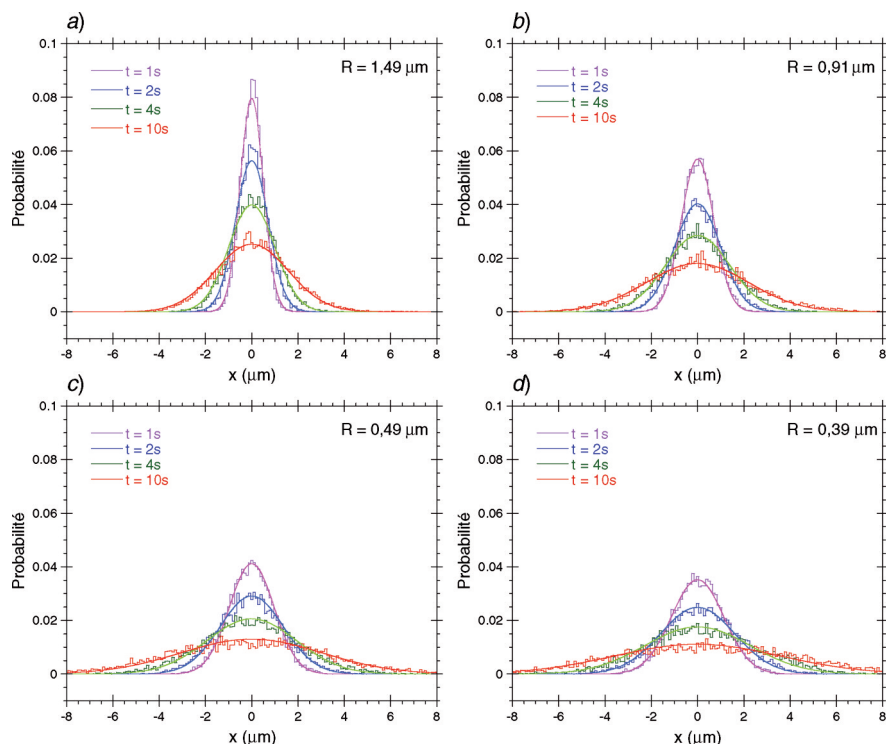


Figure 6 : Comparaison des probabilités de présence des particules en fonction du temps pour des rayons de sphère de $1,49 \mu\text{m}$, $0,91 \mu\text{m}$, $0,49 \mu\text{m}$ et $0,39 \mu\text{m}$. Les histogrammes correspondent aux traitements statistiques des déplacements pour des durées de 1, 2, 4 et 10 s. Les courbes continues sont directement calculées à partir de l'équation (6) et du coefficient de diffusion mesuré dans la partie précédente. La largeur $\delta x = x_2 - x_1$ est fixée dans nos expériences à 0,6 pixel soit $0,1 \mu\text{m}$.

CONCLUSION

Ces expériences, issues de la mise en place d'un TP de Master de physique première année, nous paraissent être des alternatives intéressantes aux montages plus « classiques » de l'agrégation de physique sur la détermination des constantes fondamentales et sur les phénomènes de transport. Sans mesure quantitative, cette expérience permet déjà d'illustrer les concepts de la thermodynamique statistique. Avec une mesure (soit un rayon et une viscosité), elles permettent de retrouver la valeur de la constante de Boltzmann ou de présenter les gaussiennes de diffusion.

Notons enfin que Jean PERRIN dans son article de 1909, fit deux expériences complémentaires, visant à compléter sa démonstration déjà éclatante de la réalité moléculaire. La première fut de suivre la répartition en hauteur des sphères dont les proportions sont

données par la statistique de Maxwell-Boltzmann ; la seconde concerna le traitement du mouvement brownien de rotation dont l'évolution temporelle fut aussi donnée par Albert EINSTEIN ; son fils Francis PERRIN proposera par la suite une étude du mouvement brownien de particules ellipsoïdales [15].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PERRIN J. « Mouvement brownien et réalité moléculaire ». *Annales de physique et de chimie*, juin 1909, vol. 19, 8^e série, p. 5-104.
- [2] FEYNMAN R. *Les cours de physique de Feynman mécanique 1*. Dunod, 1999, chapitre 1 : Atomes en mouvement, p. 1-13.
- [3] PERRIN J. *Les atomes*. Champs Flammarion, 1991.
- [4] CHARPENTIER-MORIZE M. *Perrin, Savant et homme politique*. Belin, 1997, chapitre 4 : La gloire internationale, p. 45-52.
- [5] UZAN J.-P. et LEHOUCQ R. *Les constantes fondamentales*. Belin, 1997, Discussion en préface de Gilles COHEN-TANNOUDJI.
- [6] NAKROSHIS P., AMOROSO M. et al. « Measuring Boltzmann's constant using video microscopy of Brownian motion ». *Am. Journ. Phys.*, june 2003, vol. 71 iss. 6, p. 563-573.
- [7] CHEEZUM M. K., WALKER W. F. et al. « Quantitative comparison of algorithms for tracking single fluorescent particles ». *Biophysical Journal*, october 2001, vol. 81, p. 2378-2388.
- [8] GRECZYLO T. et DEBOWSKA E. « Finding viscosity of liquids from Brownian motion at students' laboratory ». *Eur. Journ. Phys.*, july 2005, vol. 26 iss. 5, p. 827-833.
- [9] NEWBURGH R., PEIDLE J. et al. « Einstein, Perrin, and the reality of atoms: 1905 revisited ». *Am. Journ. Phys.*, june 2006, vol. 74 iss. 6, p. 478-481.
- [10] JIA D., HAMILTON J. et al. « The time, size, viscosity, and température dependence of the Brownian motion of polystyrène microspheres ». *Am. Journ. Phys.*, february 2007, vol. 75 iss. 2, p. 111-115.
- [11] DIU B., GUTHMANN C. et al. *Physique statistique*. Hermann, 2001, chapitre 1 : Principe ergodique et ensembles statistiques, p. 26-33.
- [12] LYONS K., MOCKLER R. et al. « Light-Scattering Investigation of Brownian Motion in a Critical Mixture ». *Phys. Rev. Lett.*, january 1973, vol. 30 iss. 2, p. 42-45.
- [13] VOLPE G. et PETROV D. « Torque détection using brownian fluctuations ». *Phys. Rev. Lett.*, november 2006, vol. 97 iss. 21, 210603.
- [14] VOLPE G., VOLPE G. et al. « Brownian motion in a non-homogeneous force field and photonic force microscope ». *arXiv*, 0708.0492v1.
- [15] PERRIN F. « Étude mathématique du mouvement brownien de rotation ». *Annales scientifiques de l'ENS*, 1928, 3^e série, tome 45, p. 1-51.

- [16] EINSTEIN A. Über die von der molekularkinetischen. « Théorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen ». *Annalen der Physik*, 1905, vol. 17, p. 549-560.
Traduit en anglais dans : STACHEL J. *Einstein's miraculous Year*. Princeton University Press, 2005, chapitre 2 : Einstein on Brownian motion, p. 71.-98.
- [17] POURPRIX B. et LANNOO J. « Albert Einstein et la théorie du mouvement brownien ». *Bull. Un. Phys.*, mai 1981, vol. 75, n° 634, p. 1123-1132.
- [18] CHANDRASEKHAR S. « Stochastic Problems in Physics and Astronomy ». *Rev. Mod. Phys.*, january 1943, vol. 15, p. 1-89.
- [19] VON SMOLUCHOWSKI M. « Zur kinetischen - Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen ». *Annalen der Physik*, 1906, vol. 21, p. 756-780.
- [20] BACHELIER L. « Théorie de la spéculation ». *Annales scientifiques de l'ENS*, 1900 3^e série, tome 17, p. 21-86.
- [21] LANGEVIN P. « Sur la théorie du mouvement brownien ». *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, juin 1908, vol. 146, p. 530-533.
- [22] DEIBER A., STEINMETZ V., AFLALO J. et LAVAUX S. « Sur les traces de Jean Perrin avec une webcam ». *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, octobre 2007, vol. 101, n° 897 (1), p. 1039-1060.

Tous les *Comptes-rendus de l'Académie des sciences* ainsi que les *Annales de chimie et de physique* sont disponibles gratuitement sur le site Gallica de la Bibliothèque nationale de France (BNF) à l'adresse suivante :

<http://gallica.bnf.fr/>

Les *Annales scientifiques de l'ENS* sont également disponibles à l'adresse suivante :

<http://www.numdam.org/>

Note de l'auteur

À l'heure où nous envoyons cet article à l'UdPPC, paraît un article similaire dans *Le Bup* du mois en cours [22]. Les approches étant complémentaires, nous avons choisi de ne pas modifier l'article en fonction de ce que nous avons lu.

Annexe

Dans cette annexe, nous rappelons les raisonnements théoriques qui ont permis à A. EINSTEIN, M. VON SMOLUCHOWSKI et P. LANGEVIN de prédire l'évolution du rayon quadratique moyen en fonction du temps pour des particules en suspension dans un liquide. Nous nous limiterons ici à des raisonnements à une dimension, comme l'a fait EINSTEIN en 1905, pour simplifier les mathématiques associées.

1. APPROCHES THÉORIQUES DU MOUVEMENT BROWNIEN

Pression osmotique et diffusion des particules (A. EINSTEIN - 1905)

Pour arriver à prédire, de façon quantitative, l'évolution de $\langle x^2 \rangle$ en fonction du temps, A. EINSTEIN proposa un raisonnement en deux étapes : la première étape fut de trouver l'expression du coefficient de diffusion des particules à l'aide de concepts thermodynamiques macroscopiques, la seconde fait appel à des concepts microscopiques où le moteur de cette diffusion est l'agitation moléculaire thermique [16]. Son raisonnement a déjà été entièrement repris dans un numéro précédent du *Bup* [17] ; nous n'en rappelons ici que les résultats principaux.

En égalant le flux dû à la pression osmotique ($p = nk_b T$, pour une suspension suffisamment diluée) à celui de conduction dû à la force extérieure de sédimentation F , il montre que le coefficient de diffusion des particules est donné par :

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R} \quad (A1)$$

où k_b est la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin et $6\pi\eta R$ le coefficient de friction visqueux d'une sphère de rayon R dans un fluide de viscosité η en régime de Stokes. Ensuite, EINSTEIN propose de traiter le mouvement de chaque particule indépendamment de celui des autres particules (milieu suffisamment dilué). Les intervalles de temps successifs des mouvements d'une particule sont pris suffisamment grands pour que ceux-ci soient indépendants (cette hypothèse sera éclaircie dans le raisonnement de P. LANGEVIN). En utilisant la conservation du nombre de particules, il montre à l'aide d'un développement de Taylor de la probabilité du déplacement d'une particule que la probabilité $n(x, t)$ de trouver une particule à la position x à la date t est donnée par un processus diffusif :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (A2)$$

où D est une constante identifiée par la suite à l'expression (A1). Pour une moyenne d'ensemble faite sur un grand nombre de particules N qui ont toutes le même point de départ, $n(x, t)/N$ converge vers la densité de probabilité $\mathcal{P}(x, t)$ de trouver une particule en x à l'instant t . Cette hypothèse du même point de départ est assurée par l'indépendance des mouvements et réalisée en affectant un repère prenant son origine sur la particule à la date initiale. La densité de probabilité suit aussi un régime diffusif :

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial x^2} \quad (\text{A3})$$

de solution gaussienne :

$$\mathcal{P}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (\text{A4})$$

Le déplacement moyen suivant l'axe est alors nul alors que l'écart quadratique moyen évolue proportionnellement à t :

$$\langle x \rangle = \int_{x=-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(x, t) x dx = 0 \quad (\text{A5})$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{x=-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(x, t) x^2 dx = 2Dt \quad (\text{A6})$$

Marche au hasard (M. VON SMOLUCHOWSKI - 1906)

Le traitement du mouvement brownien par M. VON SMOLUCHOWSKI est présenté, par exemple, dans l'article de S. CHANDRASEKHAR [18]. La particule, soumise aux chocs moléculaires aléatoires du fluide, change de direction de manière fluctuante. M. VON SMOLUCHOWSKI proposa donc de traiter le mouvement brownien comme une marche au hasard, non frustrée et de pas constant, correspondant au libre parcours moyen l de la particule brownienne [19]. À une dimension, la particule se déplace uniquement sur un axe x , avec la même probabilité, d'aller d'avant en arrière ; ainsi, tous les pas ne sont pas efficaces dans le déplacement. En calculant la probabilité au bout de N pas, de s'être déplacé de n pas par rapport au point de départ, on arrive facilement à une loi binomiale :

$$P(n, N) = \frac{N!}{[(N+n)/2]! [(N-n)/2]!} \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad (\text{A7})$$

de valeur moyenne nulle $\langle n \rangle = 0$ et d'écart quadratique moyen $\Delta n = (\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2)^{1/2} = \sqrt{N}$. De ces résultats, on peut conclure que si toutes les particules partent du même point, la distribution selon l'axe, au bout d'un nombre de pas N fixé, est symétrique par rapport à l'origine et l'étalement de cette distribution grandirait en $\sqrt{N}$. Pour un nombre de pas suffisamment grand, en utilisant la formule de Stirling dans la limite des grands nombres

$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2\pi$, la probabilité tend asymptotiquement, dans le cas où $N \gg n$, vers :

$$P(n, N) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{n^2}{2N}\right) \quad (\text{A8})$$

On pourra noter que la formule asymptotique précédente est en bon accord avec le calcul discret dès $N = 10$. Le déplacement x mesuré est relié au libre parcours moyen par $x = nl$. Lorsque le libre parcours moyen est très inférieur au déplacement mesuré ($l \ll x$), on définit la densité de probabilité par :

$$\mathcal{P}(x, N) = \frac{P(n, N)}{2l} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}l^2} \exp\left(-\frac{x^2}{2Nl^2}\right) \quad (\text{A9})$$

Enfin, les particules en suspension sont suffisamment distantes pour ignorer les interactions entre elles et peuvent être traitées comme un gaz parfait dont la constante de diffusion à une dimension est donnée par $D = \frac{1}{2} \bar{u}l$; si l'observation se fait pendant un temps t , la vitesse moyenne est donnée par le rapport du déplacement total sur le temps d'observation soit $\bar{u} = Nl/t$. La densité de probabilité devient alors :

$$\mathcal{P}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (\text{A10})$$

Le résultat est identique à celui obtenu par le traitement d'EINSTEIN. Il est assez amusant de constater que cette correspondance entre une marche aléatoire et la diffusion de la densité de probabilité a été pour la première fois utilisée par Louis BACHELIER en 1900 dans sa thèse sur la spéculation des marchés financiers [20].

Approche dynamique du mouvement brownien (P. LANGEVIN - 1908)

Ce dernier paragraphe reprend le raisonnement, tenu par P. LANGEVIN [21], permettant de prévoir quantitativement en fonction du temps le carré moyen du déplacement $\langle x^2 \rangle$ d'une particule. Cette démonstration, ultérieure aux travaux d'EINSTEIN datant de 1905, a le mérite de ne pas faire appel à un modèle microscopique, mais présente l'inconvénient de ne pas faire apparaître de façon évidente l'équation de diffusion.

À une dimension, le mouvement d'une particule sphérique, de rayon R et de masse m , dans un fluide de viscosité η , est décrit par l'équation :

$$m \frac{dv}{dt} = -6\pi\eta R \cdot v + F(t) \quad (\text{A11})$$

où $v = \frac{dx}{dt}$, $6\pi\eta Rv$ est la force de résistance visqueuse de Stokes, $F(t)$ est la force fluc-

tuante, de valeur moyenne nulle, due aux collisions des molécules de fluide sur la particule et k_b la constante de Boltzmann. L'équation (A11), multipliée par x , s'écrit :

$$mx \frac{dv}{dt} = m \left[\frac{dx \cdot v}{dt} - v^2 \right] = -6\pi\eta R \cdot x \cdot v + xF(t) \quad (\text{A12})$$

Si l'on prend la valeur moyenne de l'équation (A12), en remarquant que la valeur moyenne de $\langle x \cdot F(t) \rangle = \langle x \rangle \cdot \langle F(t) \rangle = 0$ et en appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_b T$, celle-ci se réduit à :

$$m \frac{d\langle x \cdot v \rangle}{dt} = k_b T - 6\pi\eta R \cdot \langle x \cdot v \rangle \quad (\text{A13})$$

En posant $\xi = \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = 2\langle xv \rangle$, on obtient une évolution de ξ régit par l'équation différentielle du premier ordre :

$$\frac{m}{2} \frac{d\xi}{dt} = k_b T - 3\pi\eta R \cdot \xi \quad (\text{A14})$$

dont la solution générale est donnée par :

$$\xi = \frac{k_b T}{3\pi\eta R} + K e^{-t/\tau} \quad (\text{A15})$$

où $\tau = \frac{m}{6\pi\eta R}$ est le temps caractéristique du transitoire, ou, pour reprendre le raisonnement d'EINSTEIN, le temps de mémoire du choc précédent. Dans le cas le plus défavorable utilisé au cours de cet article (grosse particule dans un liquide faiblement visqueux), τ est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. Au-delà de ce régime transitoire, le régime permanent est atteint et pour l'échantillonnage vidéo choisi (1 s), seul subsiste le terme d'agitation :

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{k_b T}{3\pi\eta R} \quad (\text{A16})$$

$$\text{soit :} \quad \langle x^2 \rangle = \frac{k_b T}{3\pi\eta R} t \quad (\text{A17})$$

En reprenant les notations précédentes, l'évolution de $\langle x^2 \rangle$ en fonction du temps s'écrit :

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (\text{A18})$$

où $D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R}$. Dans ce raisonnement, l'écart quadratique moyen est très rapidement formulé, mais le coefficient de diffusion D est introduit *a posteriori*.

Pour conclure cette annexe théorique, le lecteur pourra suivant ses affinités, prendre

un raisonnement plutôt qu'un autre dont on a montré qu'ils arrivaient au même résultat. Pour utiliser celui-ci à deux dimensions, on utilise le fait que x et y sont des variables indépendantes et peuvent donc être traitées de manière analogue ; on obtient alors pour le rayon quadratique moyen $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = 2\langle x^2 \rangle$, une évolution temporelle de la forme :

$$\langle r^2 \rangle = \frac{2k_B T}{3\pi\eta R} t = 4Dt \quad (\text{A19})$$

2. EFFET DE LA CONVECTION SUR LA DISTRIBUTION DES DÉPLACEMENTS

Lorsque la particule en plus du mouvement brownien est soumise à un mouvement de convection constant de vitesse v_0 , le déplacement mesuré est alors la somme du déplacement diffusif $r_1 = \sqrt{4Dt}$ et du mouvement convectif $r_2 = v_0 t$. Si r_1 (phénomène aléatoire) et r_2 (phénomène déterministe) sont des variables indépendantes entre elles, le déplacement quadratique moyen se réduit alors à :

$$\langle r^2 \rangle = \langle r_1^2 \rangle + \langle r_2^2 \rangle + 2\langle r_1 \rangle \langle r_2 \rangle \quad (\text{A20})$$

$$= \langle r_1^2 \rangle + \langle r_2^2 \rangle \quad (\text{A21})$$

$$= 4Dt + v_0^2 t^2 \quad (\text{A22})$$

L'équation (A22) définit un temps caractéristique de transition entre la diffusion et la convection : $\tau_{trans} = 4D/v_0^2$. Un film, où la convection était largement visible à l'œil nu, a été traité en utilisant la méthode classique de la moyenne des mouvements des particules (eq. 2) et la méthode statistique introduite dans cet article (eq. 4). La figure 7 (figure de gauche) montre l'évolution linéaire, due à la convection, du rayon moyen en fonction du temps. Cette évolution permet d'évaluer la vitesse de convection à $v_0 = 0,3 \mu\text{m/s}$; on pourra noter que cette vitesse est très grande par rapport à la vitesse de convection moyenne de nos expériences, ce film ayant ici pour unique but d'illustrer l'efficacité du traitement statistique. Pour un mouvement brownien pur, le rayon moyen doit tendre vers 0. Sur le même graphique est tracé l'évolution du rayon quadratique moyen en fonction du temps, au-delà d'un certain temps, son évolution n'est plus linéaire et s'écarte de l'évolution attendue avec les valeurs tabulées représentée en trait épais. Cette évolution quadratique est le signe d'une convection. La méthode statistique, présentée en début d'article, permet de s'affranchir de l'effet convectif en soustrayant le déplacement moyen sur chaque film (par définition de l'écart type d'une distribution). L'effet de cette correction, présenté sur la figure 7 (figure de droite), permet de « ramener les points expérimentaux » sur la droite attendue avec les valeurs tabulées. Enfin, on pourra noter que le modèle à l'aide de variables aléatoires (eq. A22) prédit un temps caractéristique de transition de l'ordre de $\tau_{trans} = 20 \text{ s}$ ($D = 0,44 \mu\text{m}^2/\text{s}$; $v_0 = 0,3 \mu\text{m/s}$), alors que les données expérimentales

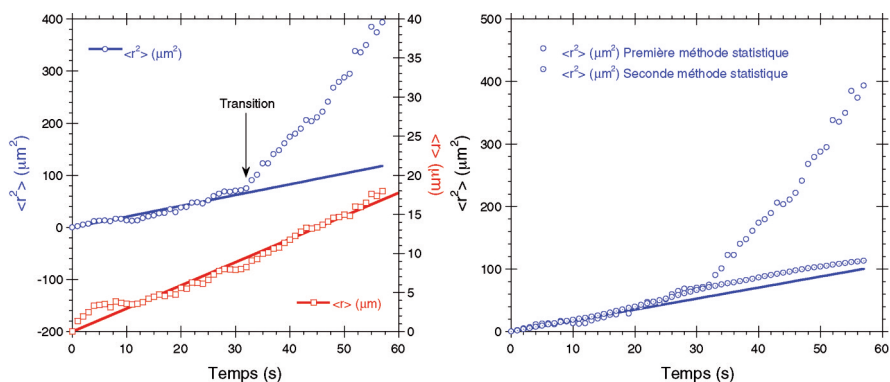


Figure 7 : À gauche, évolution en fonction du temps du rayon quadratique moyen et du carré du rayon moyen. La valeur moyenne du rayon indique un mouvement de convection collectif des particules, largement visible sur le film. À droite, comparaison d'un traitement statistique classique correspondant aux courbes de gauche et du calcul sur la distribution de l'écart quadratique (voir texte). Le trait épais représente l'évolution attendue avec les valeurs tabulées de la constante de Boltzmann et de la viscosité de l'eau.

situent ce temps aux alentours de 25 – 30 s . L'hypothèse d'une décorrélation entre le mouvement brownien et le mouvement de convection est ici doublement justifiée par les mesures.



Cédric JAI

Doctorant

CPMOH (Centre de physique moléculaire et hertzienne)

<http://www.cpmoh.cnrs.fr>

Agrégé de physique

Université Bordeaux 1

TZR

Lycée Gustave Eiffel

Bordeaux (Gironde)



Régis WUNENBURGER

Maître de conférences

CPMOH (Centre de physique moléculaire et hertzienne)

Université Bordeaux 1



Rodolphe BOISGARD

Responsable de la préparation à l'agrégation de physique

Maître de conférences

CPMOH (Centre de physique moléculaire et hertzienne)

Université Bordeaux 1