

11. Théorie atomique de la diffusion

La diffusion et le transport résultent de sauts individuels des atomes et/ou des défauts ponctuels dans le solide. Il y a donc lieu d'exprimer les constantes introduites dans les équations de Fick, diffusivité D et vitesse v , en fonction de quantités physiques décrivant les processus élémentaires : longueurs et fréquences des sauts. Le cas du réseau cristallin est le plus simple, les longueurs et fréquences de saut ne pouvant prendre qu'un très petit nombre de valeurs.

11.1 Un modèle simplifié.

Pour dégager les paramètres physiques significatifs, considérons le cas très simplifié d'une diffusion unidirectionnelle limitée aux flux d'atomes entre deux plans 1 et 2 voisins (Fig 11.1) dans un réseau cubique simple (distance interplanare λ). Le flux net de gauche à droite est égal à :

$$J = j_{12} - j_{21} = n_1\Gamma_{12} - n_2\Gamma_{21} \quad (11.1)$$

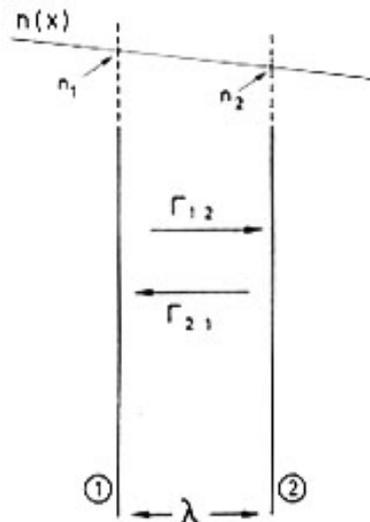


Figure 11.1. — Diffusion dans un léger gradient de concentration $n(x)$. Modèle simplifié.

où Γ_{ij} désigne la fréquence de saut du plan i au plan j et n_i , le nombre d'atomes de l'espèce diffusante par unité d'aire du plan i ($n_i / \lambda = c_i$ concentration par unité de volume). Exprimons n_i en fonction de la concentration moyenne et du gradient :

$$\begin{aligned} n_1 &= n - \frac{1}{2} \lambda \frac{dn}{dx} \\ n_2 &= n + \frac{1}{2} \lambda \frac{dn}{dx} \end{aligned} \quad (11.2)$$

L'expression du flux net devient :

$$J = -\frac{1}{2} \lambda (\Gamma_{12} + \Gamma_{21}) \frac{dn}{dx} + n (\Gamma_{12} - \Gamma_{21})$$

et en repassant aux concentrations volumiques :

$$J = -\lambda^2 \Gamma_s \frac{dc}{dx} + \lambda c (\Gamma_{12} - \Gamma_{21}) \quad (11.3)$$

avec $\Gamma_s = \frac{1}{2}(\Gamma_{12} + \Gamma_{21})$

On retombe sur l'équation de diffusion avec :

$$D = \lambda^2 \Gamma_s \quad (11.4)$$

$$\langle v \rangle = \lambda (\Gamma_{12} - \Gamma_{21}) \quad (11.5)$$

Dans un réseau cubique simple, chaque atome peut sauter vers 6 sites voisins ; sa fréquence totale de saut $\Gamma = 6\Gamma_s$ (Γ_s pour le saut vers 1 site donné).

$$\boxed{D = \frac{1}{6} \Gamma \cdot \lambda^2} \quad (11.6)$$

Cette expression reste vraie pour toute structure cubique si les sauts sont limités aux premiers voisins. Toutes les ζ fréquences de sauts sont égales ($\zeta =$ coordinence), mais la longueur de saut suivant l'axe x vaut $\lambda \cos \gamma_i$ (λ distance entre premiers voisins). On reprend le raisonnement ci-dessus avec les flux j_{12} et j_{21} dus aux divers types de sauts. Au lieu des deux fréquences Γ_{12} et Γ_{21} , ceci revient à considérer les ζ fréquences Γ_i et les longueurs de sauts correspondants projetées sur l'axe x : $\lambda \cos \gamma_i$.

$$J_x = -\frac{1}{2} \Gamma_s \lambda^2 \sum_{i=1}^{\zeta} \cos^2 \gamma_i$$

En l'absence de force de transport, toutes les fréquences Γ_i sont égales dans un réseau isotrope. On vérifie que $\sum_{i=1}^{\zeta} \cos^2 \gamma_i = \frac{1}{3} \zeta$

$$D = \frac{1}{6} \Gamma \lambda^2$$

avec $\Gamma = \zeta \Gamma_s$. Cette expression s'écrit encore pour tout réseau cubique :

$$D = \Gamma_s a^2$$

En présence d'une force de transport :

$$\Gamma_{12} \neq \Gamma_{21}$$

ou écrit un développement limité :

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_{12} &= \Gamma_s (1 + \varepsilon) \\ \Gamma_{21} &= \Gamma_s (1 - \varepsilon) \end{aligned} \right\} \quad (11.7)$$

d'où

$$\langle v \rangle = 2\varepsilon \lambda \Gamma_s \quad (11.8)$$

Exprimant que l'énergie thermique kT par saut net dans le sens de la force appliquée correspond au travail de celle-ci sur la distance λ :

$$kT \cdot (\Gamma_{12} - \Gamma_{21}) / \Gamma_s = F\lambda$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2} F \cdot \lambda / kT \quad (11.9)$$

et

$$\langle v \rangle = \frac{F\lambda^2\Gamma_s}{kT} = \frac{FD}{kT} \quad (11.10)$$

On retombe bien sur l'équation de Nernst-Einstein,

11.2 Théorie générale du mouvement aléatoire.

Par mouvement aléatoire, ou marche au hasard (« random walk »), on entend que chaque saut d'une particule est indépendant du saut précédent en longueur et en direction. Dans un milieu cristallin où la longueur des sauts est fixée, on peut décrire la migration d'une particule par 2 nombres tirés au sort pour chaque saut : le premier pour définir la direction du saut, le second pour décider si la particule saute ou non. Ce second tirage est inutile dans une structure cubique (si les sauts sont limités aux sites premiers voisins) puisque toutes les directions de sauts sont équiprobables.

Un bon exemple de mouvement aléatoire est donné par le mouvement brownien de petites particules en suspension dans un liquide (Brown, 1827). La figure 11.2 empruntée à Jean Perrin (Les Atomes, 1936), montre les trajectoires de particules de gomme-gutte en suspension dans l'eau ; les particules observées au microscope étaient repérées à la chambre claire à des intervalles de temps égaux. On s'était pendant longtemps efforcé de définir une vitesse moyenne d'agitation, ce qui en fait n'avait pas de signification puisque chaque segment de la figure 11.2 est la résultante d'un très grand nombre de sauts très petits formant une trajectoire enchevêtrée.

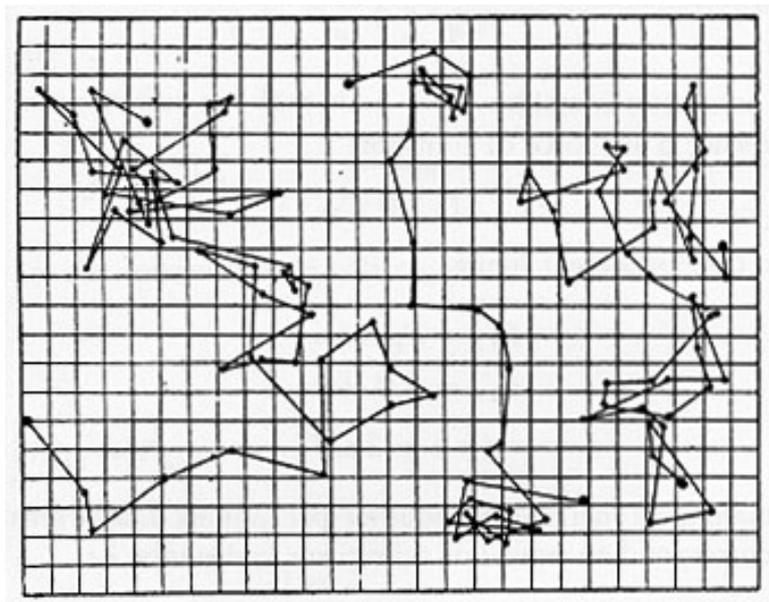


Fig. 11.2 Mouvement brownien de particules (Jean Perrin, Les Atoms 1936)

C'est Einstein et Smoluchowski qui, indépendamment en 1906, ont proposé de caractériser l'activité du mouvement par le vecteur $\vec{R}(t)$ joignant le point de départ au point d'arrivée. Si

le mouvement est aléatoire on s'attend à $\langle \vec{R}(t) \rangle = 0$, les crochets désignant la moyenne calculée sur un nombre très élevé de particules, comme on le vérifie sur la figure 11.3 où les extrémités des vecteurs \vec{R} mesurées pour une même durée d'observation ont été portées à partir d'une origine commune. Les vecteurs \vec{R} sont répartis de manière isotrope, sans faire apparaître de direction privilégiée. $\langle \vec{R} \rangle = 0$.

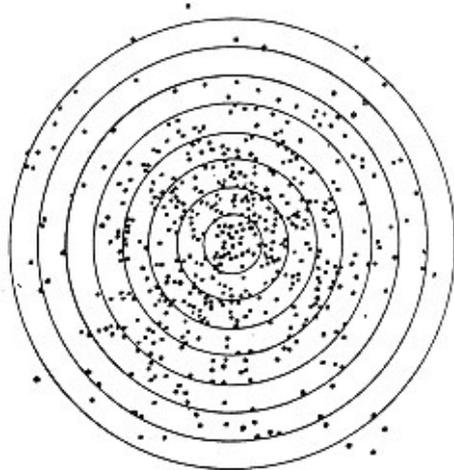


Fig. 11.3 Vérification des lois de mouvement. Les déplacements successifs \vec{R} de particules de diamètre 0,37 mm pendant d'une durée de 30 s sont reportés à partir d'une origine commune. Les cercles ont des rayons égaux à $1/4, 1/2, 3/4 \dots$ du parcours quadratique moyenne $\langle R^2 \rangle^{1/2} = 7,84 \mu\text{m}$.

Quelle est alors la grandeur caractéristique au bout du temps t ? C'est la moyenne des carrés des parcours $\langle R^2 \rangle$. Pour garder la généralité à la démonstration, le milieu n'étant pas nécessairement isotrope, nous allons considérer la composante du flux suivant l'axe des x et la composante $X(t)$ du parcours $\vec{R}(t)$.

Introduisons une fonction de distribution $W(X, \tau)$ qui donne la probabilité qu'au temps τ , la particule ait effectué un parcours de projection X . Supposons que W ne dépend pas de x , ni de τ (hypothèse restrictive qui élimine par exemple l'interdiffusion). Il est inutile de préciser la forme analytique de W .

Effectuons un bilan des particules de l'espèce diffusante situées dans le plan x , au temps $t + \tau$. Ces particules se trouvaient au temps t dans des plans $x - X$. On a donc :

$$c(x, t + \tau) = \sum_x c(x - X, t) \cdot W(X, \tau)$$

la sommation étant effectuée sur toutes les valeurs de X . On effectue des développements limites de c en t et en x :

$$c(x, t) + \tau \frac{\partial c}{\partial t} + \dots = \sum_x \left[c(x, t) - X \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{X^2}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \dots \right] W(X, \tau) \quad (11.11)$$

où les dérivées de c sont définies au plan x , au temps t .

Par définitions des moments de X :

$$\begin{aligned}\sum_x W(X, \tau) &= 1 \\ \sum_x X^m W(X, \tau) &= \langle X^m \rangle\end{aligned}\quad (11.12)$$

La première équation exprime que les probabilités W sont normées. La seconde définit le moment de degré m : valeur moyenne de X^m prise sur un très grand nombre de particules.

Pour les temps de parcours τ petits, les termes non écrits du membre de gauche de l'équation (11.11) deviennent négligeables. D'autre part, la fonction $W(X, \tau \rightarrow 0)$ devient de plus en plus centrée sur $X = 0$, et les termes de degré plus élevé que 2 du membre de droite deviennent négligeables. Il reste :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\langle X \rangle}{\tau} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (11.13)$$

Pour un mouvement aléatoire (absence de force de transport) $\langle X \rangle = 0$:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (11.14)$$

On retrouve l'équation de diffusion avec.

$$D_x = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \quad (11.15)$$

L'expression (11.15) est due à Einstein (1904)

En présence d'une force de transport $\langle X \rangle \neq 0$. L'équation (11.13) redonne bien le terme de transport avec

$$\langle v_x \rangle = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\langle X \rangle}{\tau} \quad (11.16)$$

11.3 Expression du parcours quadratique moyen $\langle X^2 \rangle$ et du coefficient de diffusion.

Suivons les n sauts successifs effectués par une particule donnée durant le temps τ . En projection sur l'axe des x :

$$X = x_1 + x_2 + \dots + x_n$$

x_i désignant la projection du même saut.

$$X^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j$$

Calculons la valeur moyenne sur un grand nombre de particules ; comme la moyenne d'une somme de termes est égale à la somme des moyennes des termes :

$$\langle X^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle x_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle x_i x_j \rangle \quad (11.17)$$

La double somme contient $n(n - 1)$ termes ; elle est égale à $n(n - 1)$ fois la valeur moyenne des doubles produits $x_i x_j$. Pour un mouvement aléatoire, celle-ci doit être nulle, car pour tout couple $x_i x_j$ égal et de signe opposé :

$$\langle X^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle x_i^2 \rangle \quad (11.18)$$

Dans un réseau cristallin, les x_i ne peuvent prendre qu'un petit nombre de valeurs définies – correspondant aux ζ sauts possibles (ζ = coordinence, pour des sauts limités aux sites premiers voisins). Parmi les n sauts, il y a n_s sauts de type s avec $1 \leq s \leq \zeta$, de projection x_s :

$$\begin{aligned} \langle X^2 \rangle &= \langle n_1 x_1^2 \rangle + \dots + \langle n_\zeta x_\zeta^2 \rangle \\ &= \langle n_1 \rangle x_1^2 + \dots + \langle n_\zeta \rangle x_\zeta^2 \end{aligned}$$

et en introduisant les fréquences moyennes de sauts correspondants :

$$\langle n_s \rangle = \Gamma_s t$$

par définition ; il vient :

$$\langle X^2 \rangle = \tau \sum_{s=1}^{\zeta} \Gamma_s x_s^2 \quad (11.19)$$

d'où en appliquant l'équation d'Einstein :

$$D_x = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{\zeta} \Gamma_s x_s^2 \quad (11.20)$$

11.4 Applications

Cristaux de structure cubique.

$\Gamma_s = Cte$, $\forall s$, si les sauts sont limités aux sites premiers voisins. $D_x = D_y = D_z = D$

$$D = \frac{1}{2} \Gamma_s \sum x_s^2 \quad \text{ou} \quad D = \frac{1}{6} \Gamma_s \sum \lambda^2 = \frac{1}{6} \zeta \Gamma_s \lambda^2 \quad (\lambda : \text{longueur de saut}).$$

Nota : ne pas confondre la fréquence de saut Γ_s vers un site donné avec la fréquence totale $\Gamma = \zeta \Gamma_s$ qui exprime le nombre moyen de sauts de la particule par unité de temps (sauts vers n'importe lequel des sites voisins) : $D = (1/6) \Gamma \lambda^2$.

Pour un cristal de structure CC, de paramètre a , il y a 8 directions de sauts de projections $\pm a/2$ (Fig. 11.4) :

$$D = \frac{1}{2} \Gamma_s \left[4 \left(-\frac{a}{2} \right)^2 + 4 \left(\frac{a}{2} \right)^2 \right] = \Gamma_s a^2 \quad (11.21)$$

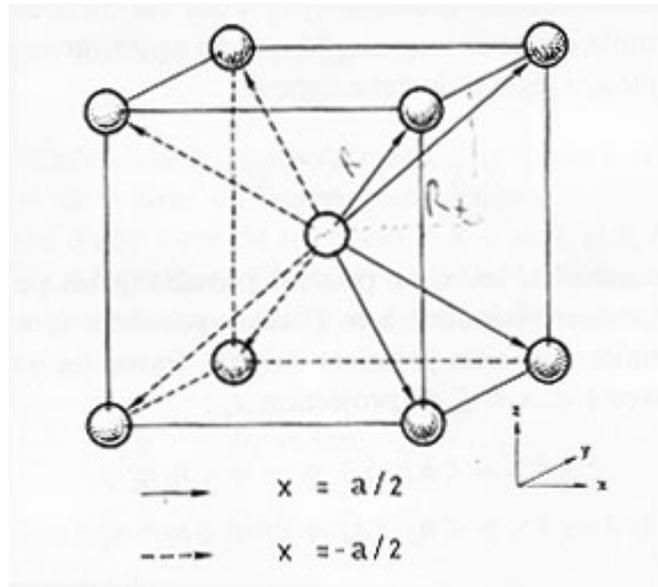


Fig. 11.4. — Maille de la structure cubique centrée ; sauts vers les 8 premiers voisins.

Pour une structure CFC, 4 sauts de projection $-\frac{a}{2}$, 4 de projection 0, et 4 de projection $+\frac{a}{2}$ (Fig. 11.5)

$$D = \frac{1}{2} \Gamma_s \left(4 \frac{a^2}{4} + 4 \cdot 0 + \frac{a^2}{4} \right) = \Gamma_s a^2 \quad (11.22)$$

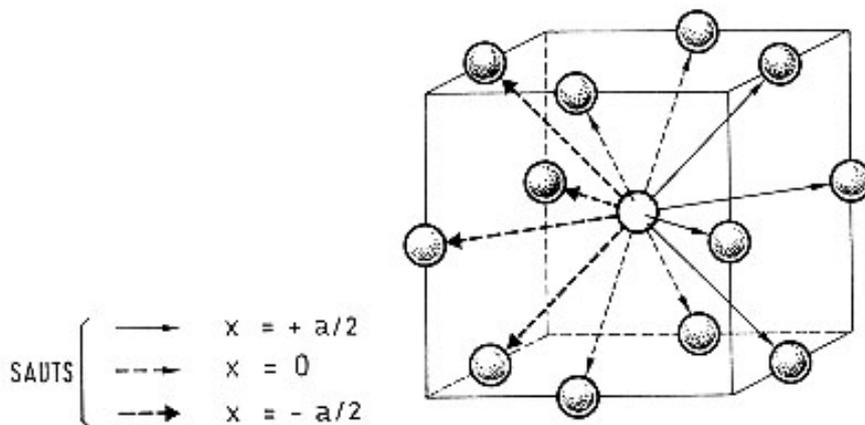


Fig. 11.5- Maille de la structure à faces centrées; sauts vers les 12 premiers voisins.

Diffusion interstitielle.

Nous avons considéré dans ces applications des particules sur les sites normaux du réseau. La formule générale s'applique également aux particules passant par des sites interstitiels. Considérons le cas des particules confinées aux sites octaédriques :

Structure CFC : Chaque interstitiel peut sauter vers les 12 sites interstitiels voisins
 $\Gamma = 12\Gamma_s, \lambda = a/\sqrt{2}$.

$$D = \frac{1}{12} \Gamma a^2 = \Gamma_s a^2 = \frac{1}{12} \frac{a^2}{\tau} \quad (11.23)$$

où $\tau = \Gamma^{-1}$ mesure le temps moyen de résidence sur un site.

(remarque: le site

<http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/perso/gtulloue/Cristallo/Reseaux/CFC1.html>

permet de mieux visualiser les différents sites interstitiels de la structure cfc)

Structure CC : Chaque interstitiel peut sauter vers 4 sites voisins à la distance $\lambda = a/2$
 (Fig.11.6)

$$D = \frac{1}{24} \Gamma a^2 = \frac{1}{6} \Gamma_s a^2 = \frac{1}{24} \frac{a^2}{\tau} \quad (11.24)$$

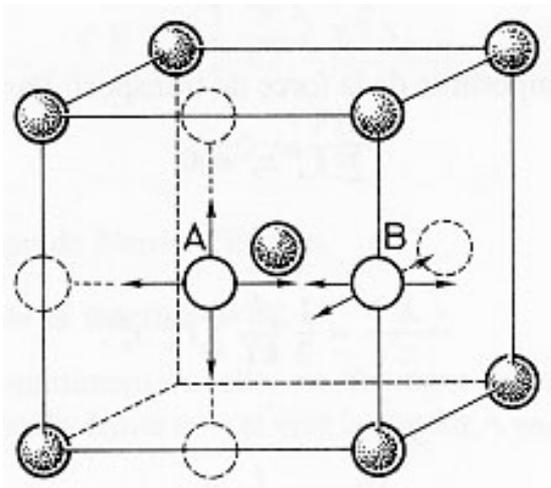


Fig. 11.6. — Structure cubique centrée : sauts sur les sites interstitiels octaédriques.