

THÈSES

présentées à la

FACULTE DES SCIENCES

D'ORSAY

Pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

par

R. KLAPISCH

1ère THESE : Nouvelle méthode d'étude des produits de réactions nucléaires par spectrométrie de masse. Application aux réactions de fragmentation à haute énergie.

2ème THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenue le 8 Juin 1966 devant la Commission d'Examen :

MM. GUINIER	Président
TEILLAC	} Examineurs
BERNAS	

 DIFFUSION DANS LES SOLIDES

 CONSIDERATIONS GENERALES - RESULTATS EXPERIMENTAUX

 I - GENERALITES

a) Définition

On sait que la diffusion est un processus par lequel la matière est transportée d'une partie à une autre d'un système par suite de mouvements aléatoires dus à l'agitation thermique^(°).

b) Lois de FICK

Les lois de la diffusion furent établies par Fick en complète analogie avec la théorie de FOURIER de la transmission de la chaleur.

La loi de Fick s'écrit :

$$j = - D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

j = nombre de particules de l'espace considéré, franchissant l'unité de surface pendant l'unité de temps.

$\frac{\partial c}{\partial x}$ = gradient de concentration dans la direction x .

D = coefficient de diffusion, a les dimensions d'une surface par unité de temps. Sa valeur dépend des conditions physiques (nature du milieu, élément diffusant, température) qui seront discutées plus loin.

(°) Note : On peut montrer simplement que, malgré ce caractère aléatoire, la diffusion produira un effet macroscopiquement observable. Soient, en effet, deux milieux de concentration n_1 et n_2 , séparés par une paroi perméable P .

La fraction de particules de 1 franchissant P , pendant l'unité de temps, est évidemment la même que celle des particules de 2 franchissant P pendant le même temps. Si la concentration n_1 est supérieure à n_2 , le nombre de particules franchissant P dans le sens $1 \rightarrow 2$ est plus grand qu'en sens inverse. La diffusion produit donc une tendance à l'égalisation des concentrations.

Ecrivant l'équilibre de matière, dans un parallélépipède $dx dy dz$, et appliquant la loi de Fick, on obtient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (2)$$

qui est l'équation aux dérivées partielles de la diffusion. La solution d'un problème de diffusion s'obtient en résolvant cette équation avec des conditions aux limites appropriées.

On peut chercher, de cette façon, le courant diffusant hors d'un ruban.

c) Problème du ruban d'épaisseur finie $2l$, petite par rapport aux autres dimensions

On est ramené, dans ce cas, à une diffusion unidimensionnelle et on peut écrire :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

La solution générale d'une telle équation est de la forme :

$$c(x,t) = K + \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \cos \lambda_n x + B_n \sin \lambda_n x) \exp \left\{ -\lambda_n^2 Dt / l^2 \right\}$$

Les coefficients sont déterminés par les conditions aux limites qui sont les suivantes :

1°) - $c(x, 0) = c_0$: la concentration initiale est homogène en volume.

2°) - La diffusion à la surface est limitée par le taux d'évaporation α .

donc :

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=l} = -\alpha c(l, t)$$

3°) - On a enfin la condition de symétrie :

$$c(x, t) = c(-x, t)$$

D'où la solution :

$$c(x, t) = c_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2L \cos \frac{\beta_n}{l} x \exp \left\{ -\beta_n^2 Dt / l^2 \right\}}{(L^2 + L + \beta_n^2) \cos \beta_n}$$

avec :

$$\begin{cases} L = \frac{l \alpha}{D} \\ \beta_n \operatorname{tg} \beta_n = L \end{cases}$$

Dans les cas que nous aurons à considérer, l'évaporation à la surface est très rapide par rapport à la diffusion ($L \rightarrow \infty$). Alors :

$$c(x, t) = 2 c_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos \frac{\beta_n x}{l} \exp \left\{ -\beta_n^2 Dt / l^2 \right\}}{\beta_n \sin \beta_n}$$

avec :

$$\beta_n = (2n + 1) \frac{\pi}{2}$$

Si M_t est la quantité totale de substance ayant diffusé au temps t , on peut écrire :

$$\frac{M_t}{M} = \int_{-l}^{+l} \frac{c_0 - c(x, t)}{2l c_0} dx = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2 \exp \left\{ -(2n+1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{Dt}{l^2} \right\}}{(2n+1)^2 \pi^2 / 4}$$

Le courant $I(t)$, sortant par les 2 faces, s'obtiendra en dérivant par rapport au temps l'expression précédente.

Soit :

$$I(t) = \frac{dM_t}{dt} = \frac{2M_{\infty} D}{l^2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{- (2n+1)^2 \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \frac{Dt}{l^2}}$$

ou, en explicitant les premiers termes :

$$I = \frac{MD}{\ell^2} \left(e^{-\frac{\pi^2 Dt}{4\ell^2}} + e^{-\frac{9\pi^2 Dt}{4\ell^2}} + e^{-\frac{25\pi^2 Dt}{4\ell^2}} + \dots \right) \quad (3)$$

qui est l'équation dont nous nous sommes servis au chapitre III.

II - MESURES DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

Les coefficients de diffusion varient généralement avec la température suivant :

$$D = D_0 \exp \left\{ - Q / RT \right\}$$

T est la température absolue

Q une énergie d'activation.

D_0 et Q varient beaucoup avec la nature du milieu et de l'élément diffusant. Les données expérimentales existant dans la littérature à ce sujet sont encore assez rares et il n'existe pas non plus de méthode générale permettant de les calculer à priori.

Comme nous l'avons dit au chapitre III, la méthode des filaments nous a permis de mesurer les coefficients de diffusion de ${}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}$, à différentes températures dans Pt et Ta. On utilise pour cela l'équation (3) du paragraphe précédent, en négligeant les modes d'ordre supérieur (ce qui est légitime si $t \gg \tau$).

On obtient alors :

$$i(t) = \frac{MD}{\ell^2} e^{-\pi^2 Dt / 4\ell^2} \quad (4)$$

et :

$$\text{Log } i = A - \frac{\pi^2}{4} \frac{Dt}{\ell^2}$$

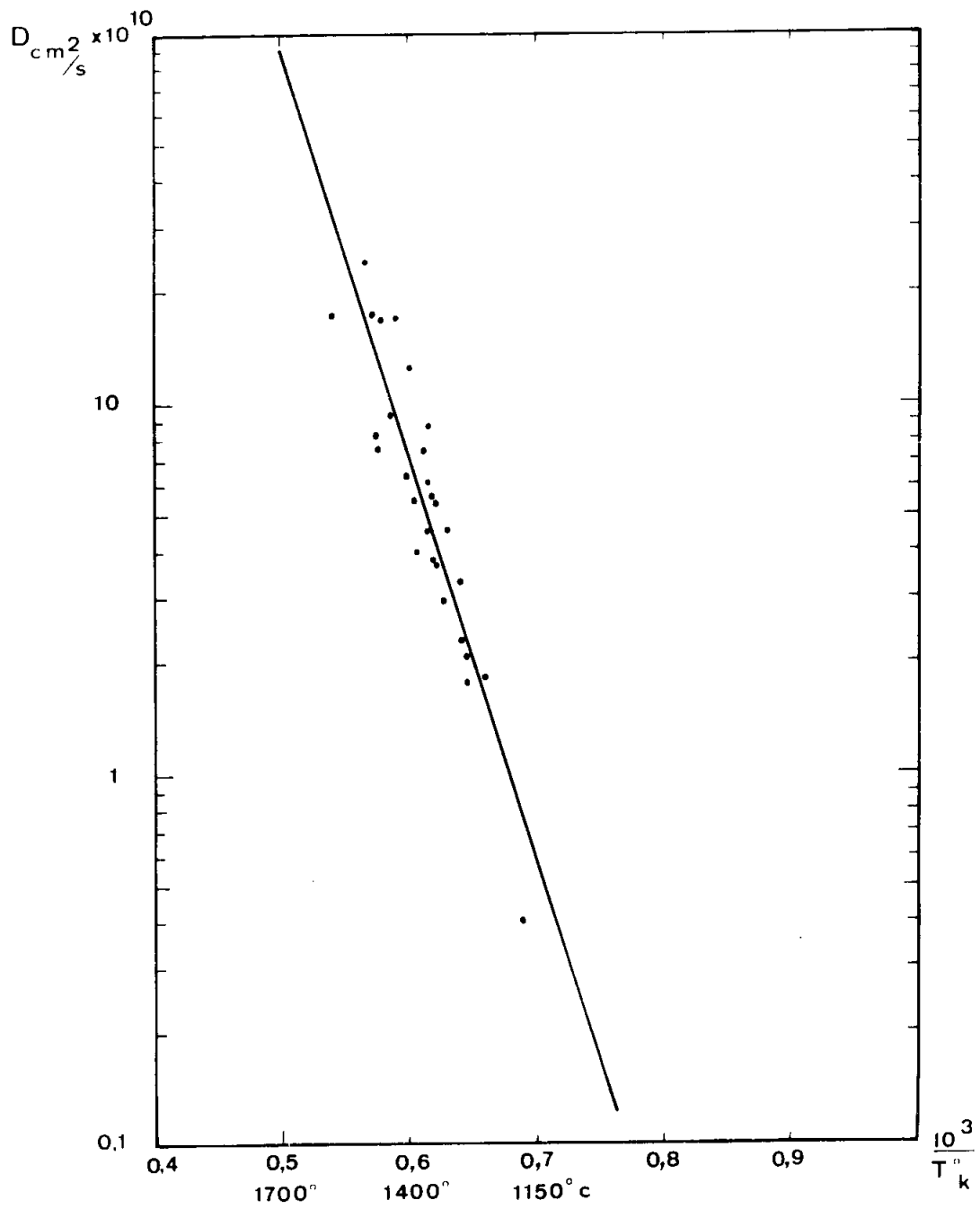


Fig. 31 : Dépendance d'Arrhénus pour la diffusion de Li dans Pt.

Le calcul de la pente de cette droite par la méthode des moindres carrés permet de déterminer le coefficient de diffusion connaissant l'épaisseur du ruban $2l$. Ces calculs sont effectués rapidement à l'aide d'un programme écrit pour la CAB 500.

Donnons l'exemple de la diffusion du ^6Li et ^7Li dans Pt à 1430°C (filament PJc).

Les équations obtenus pour les droites sont :

$$y = 11,86_7 - 0,106 x \quad \left(\sqrt{(\Delta y)^2} = 0,027 \right) \quad \text{pour } ^7\text{Li}.$$

$$y = 11,43_4 - 0,108 x \quad \left(\sqrt{(\Delta y)^2} = 0,020 \right) \quad \text{pour } ^6\text{Li}$$

On voit que les pentes des deux droites sont égales (à la précision des mesures), et il semble donc que ^6Li et ^7Li diffusent également vite. Si λ est la pente de la droite, on a :

$$D = \lambda \frac{4l^2}{\pi^2} / U$$

U étant l'unité de temps (72 secondes dans notre exemple).

On obtient donc, dans ce cas : $D = 9,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$

En effectuant ces déterminations pour différentes températures, et en portant $\text{Log } D = f(1/T)$, on constate que la loi d'Arrhénus est correctement suivie (fig. 31). On peut ainsi déterminer D_0 et Q qui sont donnés dans le tableau suivant pour divers cas.

	Li dans Pt	Na dans Pt	Li dans Ta
$D_0 \text{ cm}^2/\text{s}$	$5 \cdot 10^{-3}$	(0,1)	$2 \cdot 10^{-5}$
Q e.v	2,3	3	1,5
$D \text{ cm}^2/\text{s}$ 1500°C	$21 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$12 \cdot 10^{-10}$

La diffusion du Na dans le Platine est, à température égale, dix fois plus lente environ que celle du Li comme nous l'avons déjà fait remarquer au chapitre III.

Finalement, il nous semble intéressant d'insister sur le fait qu'il ne semble pas y avoir de discrimination isotopique dans nos conditions expérimentales entre la diffusion de ${}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}$ (ou en tous cas une discrimination $\leq 2\%$). Ceci semble en contradiction avec certaines observations de LOVE et Mc CRACKEN⁽⁶⁸⁾, qui ont trouvé une discrimination isotopique de l'ordre de 8 % (racine carrée du rapport des masses).

S'il existait une telle discrimination, les rapports isotopiques que nous mesurons en seraient affectés.

• On a, en effet, d'après (4) :

$$R = \frac{i_7}{i_6} = \frac{M_7}{M_6} \frac{D_7}{D_6} e^{-\frac{\pi^2}{4L^2} (D_7 - D_6) t} \quad (5)$$

D'après l'équation (5), on devrait ainsi observer une évolution systématique des rapports au cours du temps. Au cours de très nombreuses mesures, nous n'avons jamais observé une telle évolution. La figure (32) résume la situation et nous permet d'affirmer que la discrimination observée n'est certainement pas supérieure à 2 %.

III - EQUATION DE DIFFUSION GENERALISEE - CALCUL DE LA CORRECTION DUE A LA DECROISSANCE RADIOACTIVE AU COURS DE LA DIFFUSION

Dans le cas où, en même temps que la diffusion, on a production d'un nuclide par réaction nucléaire et destruction par décroissance radioactive, il est nécessaire d'écrire l'équation de diffusion sous une forme plus générale.

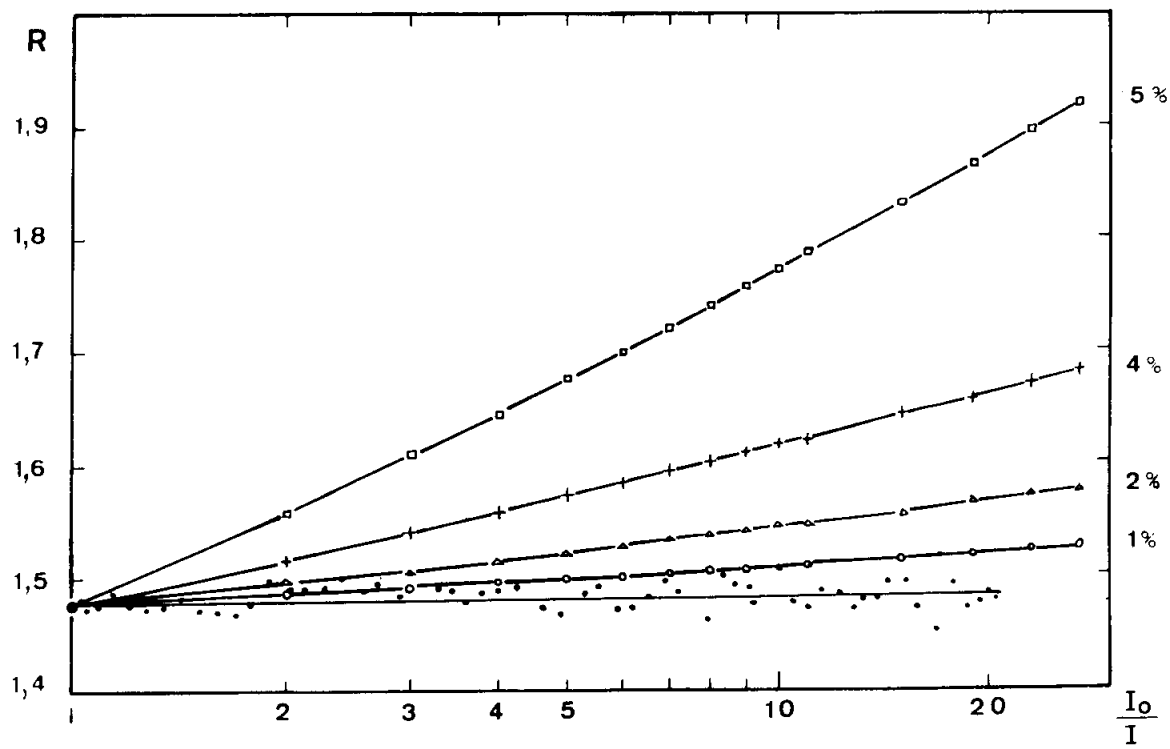


Fig. 32 : Influence d'une discrimination isotopique éventuelle sur la variation du rapport isotopique mesuré au cours de l'épuisement d'un filament.

Soit une cible d'épaisseur $2l$, de densité atomique

$$\rho_0 = \rho \frac{N}{A}$$

bombardée par n protons par seconde. Il se forme un nuclide $[A_1, Z]$ de constante radioactive λ avec une section efficace σ .

Nous raisonnons comme précédemment en admettant que la diffusion est uni-dimensionnelle.

Le bilan de matière dans la tranche $x, x + dx$ résulte de l'équilibre de trois facteurs :

1°) création :

$$\frac{\partial(\Delta n)}{\partial t} = n \sigma \rho_a dx$$

2°) décroissance :

$$\frac{\partial(\Delta n)}{\partial t} = - \lambda \Delta n$$

3°) diffusion à travers les 2 plans x et $x + dx$ suivant la loi de Fick :

$$\frac{\partial(\Delta n)}{\partial t} = - D \frac{\partial c}{\partial x} + D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x+dx} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Si on exprime tout en fonction de la concentration :

$$\Delta n = c \Delta x$$

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = n \sigma \rho_a - \lambda c + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}}$$

qui est l'équation cherchée.

Si le temps d'irradiation est long par rapport aux temps caractéristiques de diffusion et de décroissance, on va atteindre un équilibre, les concentrations comme le courant observé ne dépendront plus du temps.

Alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

et la solution de l'équation sera :

$$c = \frac{n \sigma p_a}{\lambda} + c_1 e^{x \sqrt{\lambda/D}} + c_2 e^{-x \sqrt{\lambda/D}}$$

Les conditions aux limites sont $c = 0$ pour $x = \pm \ell$, ce qui

donne :

$$c = \frac{n \sigma p_a}{\lambda} \left[1 - \frac{\text{ch } x \sqrt{\lambda/D}}{\text{ch } \ell \sqrt{\lambda/D}} \right]$$

Le courant sortant par les 2 faces de la cible sera :

$$i = \frac{\partial M}{\partial t} = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=\ell} + D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=-\ell} = 2 n \sigma p_a \sqrt{\frac{D}{\lambda}} \text{th} (\ell \sqrt{\lambda/D})$$

Pour un nuclide stable, l'équilibre exprime, bien entendu, le fait que ce qui est formé à chaque instant sort. Donc :

$$i_{\text{stable}} = 2 \ell n \sigma p_a$$

D'où le facteur de correction pour un nuclide de constante radioactive :

$$\gamma = \frac{i}{i_{\text{stable}}} = \frac{1}{\ell} \sqrt{D/\lambda} \text{th} \ell \sqrt{\lambda/D}$$

Si l'on introduit le temps caractéristique de diffusion :

$$T_D = \frac{4\ell^2}{\pi^2 D}$$

$$\gamma = \frac{1}{\frac{\pi}{2} \sqrt{\lambda T_D}} \text{th} \frac{\pi}{2} \sqrt{\lambda T_D}$$

soit, en posant :

$$U = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{T_d}{T}}$$

$$\gamma = \frac{\text{th } U}{U}$$

formule que nous avons utilisée au chapitre IV.
