# Chapitre B

# Diffusion Collective et Effets Non Linéaires

**La diffusion de particules browniennes, soumises à une force extérieure et à un potentiel périodique, est une situation qui apparaît dans plusieurs domaines scientifiques [1] : en physique des solides, physique des surfaces [2], physico-chimie et même en théorie des communications. C'est un phénomène désormais bien compris qui donne un exemple simple d'une transition de phase hors d'équilibre entre un état statique et un état mobile. Le cas où de nombreuses particules sont en interaction est encore plus intéressant, car les effets collectifs modifient de manière qualitative les résultats. On obtient une hiérarchie de transitions de phase dynamiques et, dans un certain domaine de paramètres, il existe un état dynamique très similaire à un embouteillage à l'échelle atomique. Nous avons expliqué ce comportement par une approche phénoménologique simple, qui décrit le système de particules interagissant fortement en termes de quasi-particules interagissant faiblement (kinks). La richesse du système fortement couplé ne disparaît cependant pas puisque, contrairement au cas d'une unique particule brownienne, le système a un comportement hystérétique même pour des températures nulles. Nous présenterons ici les résultats dans le contexte de la friction à l'état solide [3] car c'est un exemple typique de phénomène qui peut être testé expérimentalement ; cependant, les ingrédients de base nécessaires pour observer ce phénomène sont simples et peuvent être retrouvés dans de nombreux systèmes physiques.**

## B.1 Le cas simple de particules indépendantes

Dans le cas où les particules n'interagissent pas, le calcul de leur diffusion et de leur mobilité se réduit simplement à la diffusion d'une particule brownienne sur un potentiel périodique. La particule diffuse préférentiellement dans la direction de la force extérieure $F$ et, en moyenne, la vitesse de déplacement $\langle v\rangle$ dépend bien sûr de $F$. La mobilité $B$ est alors définie par $B(F) = \langle v\rangle/F$. Si, pour les forces les plus faibles, $B$ est indépendant de $F$ (régime de la réponse linéaire), ce n'est pas le cas en général et la question qui se pose est donc de calculer cette réponse non linéaire.

Le potentiel total subi par la particule brownienne est la somme du potentiel périodique et du potentiel $-Fx$ créé par la force extérieure ; c'est par conséquent un potentiel ondulé et incliné dont la pente moyenne est déterminée par $F$. Comme pour les petites forces le potentiel a des minima locaux, la particule est statique et sa mobilité est donc nulle. Pour les forces importantes, au contraire, il n'y a plus de positions stables et les particules glissent sur le potentiel ondulé : elles atteignent leur mobilité maximale $B_f = (m\eta)^{-1}$, où l'on note $m$ la masse de la particule et $\eta$ le coefficient de friction. Un calcul simple montre alors, qu'en notant $\varepsilon$ la hauteur du potentiel périodique, $a$ le pas du réseau et $c$ une constante qui dépend de la forme du potentiel, la force exacte pour laquelle les positions stables disparaissent est $F_r^0 = c\,\varepsilon/a$.

Dans le cas sous-amorti, cependant, le système peut aussi avoir une solution mobile bien que les minima du potentiel soient toujours présents. En effet, du fait de leur quantité de mouvement, les particules peuvent dépasser la prochaine barrière (plus basse à cause de la contribution $-Fx$ au potentiel) si le gain en énergie potentielle est supérieur à l'énergie dissipée pendant le mouvement. On montre que cette seconde force critique $F_\eta^0$ vaut $c'\eta\sqrt{m\varepsilon}$, où $c'$ est une constante qui dépend de la forme exacte du potentiel. La particule étant soit statique, soit mobile, selon sa vitesse initiale, le système est bistable et la transition entre les deux états a donc un comportement en hystérésis. Mais, *cette bistabilité disparaît en présence de bruit extérieur, quelle qu'en soit son importance*, car les fluctuations peuvent toujours faire passer la particule au dessus de la barrière par activation thermique. Par conséquent, le mouvement Brownien ne possède ce caractère hystérétique qu'à température nulle.

## B.2 La chaîne de particules couplées

Considérons maintenant une chaîne de particules couplées par des ressorts harmoniques dont la distance à l'équilibre correspond à la distance entre les minima du potentiel : cet état est appelé une phase commensurable. Son état fondamental est atteint lorsque toutes les particules se retrouvent dans les minima du potentiel. La situation est alors comparable au cas de la particule unique : le mouvement induit par une force extérieure ne commencera que lorsque les minima du potentiel total (qui inclut le terme dû à la force) disparaissent. Si l'on introduit un défaut dans la chaîne, la situation devient très intéressante car elle équivaut à créer une dislocation dans le cristal. Considérons, par exemple, le cas où il ne manque qu'une seule particule : on a donc créé un défaut (un soliton, ou plus précisément un kink, dans la terminologie de la physique non linéaire) au niveau des positions des particules. Au voisinage de ce défaut, les particules sont déplacées par rapport aux minima du potentiel à cause de la compétition entre l'énergie élastique et l'énergie potentielle de substrat. En présence d'une force extérieure, les particules près du défaut sont par conséquent plus faciles à déplacer que celles situées au fond d'un puits.

Lorsque la constante de couplage entre les particules est très *forte*, le défaut est étendu ; le déplacement des particules varie très progressivement de zéro à un pas de réseau. Il existe donc des particules à n'importe quel niveau du potentiel de substrat, y compris sur le maximum. Dans cette situation quasi-continue, il est donc facile de comprendre pourquoi le défaut peut se déplacer librement. Pour pouvoir se déplacer, quelques particules doivent grimper sur le potentiel, mais simultanément d'autres en descendent, et finalement le déplacement coopératif ne demande pas d'énergie. Dans un modèle continu, le système est invariant par n'importe quelle translation et le mouvement libre du soliton n'est que la simple manifestation de cette symétrie de translation (c'est le mode de Goldstone).

Dans la situation *faiblement couplée* qui nous intéresse plus particulièrement ici, le défaut est très fortement localisé et, même si quelques particules s'écartent des minima du potentiel, les ressorts ne sont pas suffisamment forts pour maintenir les particules sur le haut du potentiel de substrat. Pour déplacer le défaut, il est par conséquent nécessaire de faire passer quelques particules sur le potentiel : il y a donc une barrière en énergie à franchir. Dans ce cas, le défaut se déplace comme une *excitation collective* sur un *potentiel effectif* (appelé potentiel de

Peierls-Nabarro (PN) dans la théorie des dislocations) qui a la même période que le réseau, mais une amplitude beaucoup plus faible que celle du potentiel de substrat. Le cas faiblement couplé apparaît donc comme un intermédiaire naturel entre les particules indépendantes qui doivent gravir tout le potentiel de substrat et le cas continu où le soliton est totalement libre de se déplacer.

Le cas où les atomes sont adsorbés sur une surface atomique est encore plus intéressant car généralement la distance d'équilibre entre les atomes n'est pas commensurable avec la période du cristal. La couche atomique minimise donc le nombre de discommensurations qui sont très similaires aux défauts isolés décrits dans le cas commensurable. L'unique différence est que selon le rapport de commensurabilité, il existe une hiérarchie de défauts de formes différentes et de barrières énergétiques différentes. Dans le cas plus général, on ne détecte aucun mouvement si les forces sont très faibles ; puis, les kinks géométriques (les discommensurations dues à la concentration de particules) commencent à bouger alors que les atomes restent statiques. Pour des forces extérieures plus importantes, des défauts supplémentaires (paires de kink-antikinks) sont créés, augmentant la mobilité. Finalement, pour des forces suffisamment fortes, tous les atomes sont en mouvement avec la mobilité $B_f$. Dans le cas intéressant mais peu physique, où le rapport est irrationnel, cette hiérarchie est complète : appliquer une force extérieure à une chaîne d'atomes va produire une *hiérarchie de transitions de dépiégeage* [4]. Par ailleurs, comme certains défauts ont une barrière de PN nulle, si le couplage n'est pas trop faible [5], une force extérieure infime pourra donc créer un transport de masse dans le système, même si le réseau est discret.

En définitive, la concentration atomique $\theta$, que l'on définit comme le rapport entre le nombre de particules $N$ et le nombre de sites disponibles $M$, est donc l'un des paramètres importants. Pour $\theta = 1/q$ (avec $q$=1,2,...), le système a un état fondamental trivial avec une particule au fond du potentiel de substrat tous les $q$ puits. Dans ce cas là, toutes les particules bougeront simultanément. Comme nous l'avons vu auparavant, ces cas sont précisément les plus difficiles à mettre en mouvement. Lorsque $\theta = p/q$ est un nombre rationnel avec un numérateur plus grand que 1 ($\theta = 2/3$, $\theta = 3/4$,...), l'état fondamental comporte plusieurs défauts et le mouvement coopératif commence pour des forces plus faibles que dans le cas où les particules sont indépendantes.

## B.3 La hiérarchie de transitions

Bien qu'encore trop simplifié, le modèle généralisé de Frenkel-Kontorova que nous considérons donne une description complète d'une couche d'atomes adsorbés sur une surface cristalline lorsque le mouvement vertical est autorisé. Nous avons proposé ce modèle [6] pour expliquer les résultats expérimentaux étonnants, obtenus lorsque l'on étudie la dépendance du coefficient de diffusion des adatomes en fonction de la concentration (les paramètres ont été choisis en fonction du système adsorbé Na-W(112)).

Considérons ici le cas $\theta = 21/41$. Pour cette concentration, proche de $\theta = 1/2$ mais ne correspondant pas à un rapport simple $1/q$ (où $q$ est un entier), l'état fondamental se résume à de grandes régions, où la concentration effective est $1/2$, séparées par des zones de compression [6]. Comme ces zones sont appelées kinks (ou antikinks dans le cas d'expansions localisées) dans le modèle de Frenkel-Kontorova standard, nous utilisons également cette terminologie. Le nombre de kinks est proportionnel à la différence entre $\theta$ et la valeur $1/q$ la plus proche [7]. Tous les paramètres tels que la masse du kink, le potentiel de Peierls-Nabarro

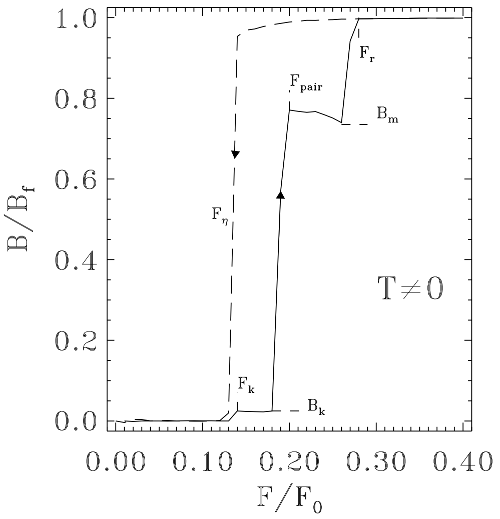


FIG. B.1 - *Mobilité en fonction de la force pour une concentration* $\theta = 21/41$. *La ligne continue correspond au cas où la force augmente alors que la courbe en pointillé, au cas où la force décroît.*

et l'énergie de création des paires de kink-antikink, peuvent être facilement évalués [6]. Malgré les différences évidentes avec la description mathématique des solutions solitons des équations aux dérivées partielles non linéaires, nous avons montré qu'il existe de surprenantes similarités et qu'elles permettent d'expliquer *qualitativement* et *quantitativement* le comportement du système de manière simple.

Une évolution standard de la mobilité en fonction de la force extérieure est présentée dans la figure B.1. On remarque tout d'abord l'hystérésis et l'on distingue quatre régions différentes lorsque l'on augmente la force. Dans le régime des forces faibles, la mobilité est nulle. Au dessus d'une force critique $F_k$, la mobilité saute sur un premier plateau $B_k$. Puis il y a un deuxième plateau autour de $B_m$ lorsque la force extérieure est strictement supérieure à une force critique $F_{pair}$, et finalement pour une force supérieure à $F_r$, le système atteint la mobilité maximale $B_f$. Lorsque l'on diminue la force, le système saute directement dans l'état statique pour des forces plus petites qu'une force critique, notée $F_\eta$. Expliquons ces différentes régions.

Dans la première région, la force est trop faible et ni les kinks ni les atomes individuels ne peuvent se déplacer puisqu'ils sont bloqués dans leur puits de potentiel : le système est dans *l'état statique*. Lorsque la force atteint la valeur critique $F_k$, la mobilité saute à la valeur non nulle $B_k$. Cet état correspond à l'état où les kinks bougent. Une étude attentive des positions des atomes montre en effet clairement que les zones de compression se déplacent mais pas les atomes (si ce n'est lorsqu'un kink passe précisément sur ce site). Une analogie simple avec le mouvement d'une particule dans un potentiel périodique permet de calculer cette force critique : le kink est piégé jusqu'à la disparition du dernier état stable du potentiel de PN,

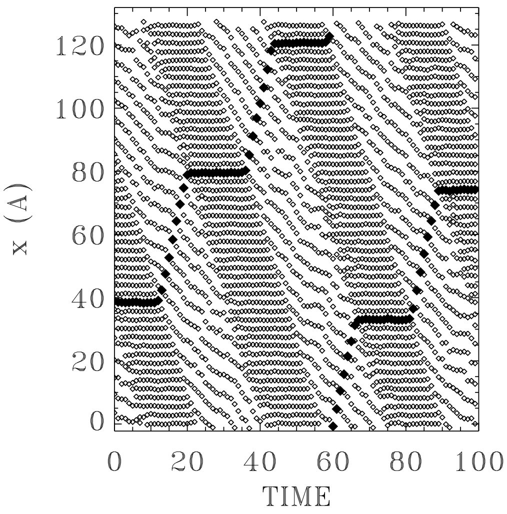


FIG. B.2 - *Trajectoires des atomes dans l'un des canaux d'un système bidimensionnel :* $\theta = 34/47$ *et* $F = 0.24$*. Les losanges foncés mettent en évidence la trajectoire d'un atome.*

c'est à dire lorsque $F_k$ vaut $cE_k/a$. Comme nous connaissons par ailleurs le nombre de kinks $\theta_k$ dans le système, nous pouvons en déduire la mobilité dans cet état : $B_k = \theta_k B_f$. Cette approche est une réussite comme le montre la Fig. B.1, où sont précisées les valeurs de $B_k$ et $F_k$.

Dans le domaine où les kinks se déplacent, les atomes sont statiques contrairement aux kinks, puisque la barrière d'énergie à franchir $\varepsilon$ est toujours supérieure à la barrière de Peierls-Nabarro $E_k$. Ceci signifie tout simplement qu'il est plus facile de déplacer une dislocation de manière cohérente que de mettre tous les atomes en mouvement. Une étude plus poussée montre également une diminution de la distance relative entre les kinks : ceux-ci ont donc tendance à se regrouper comme les cyclistes dans un peloton. La raison vraisemblable est que les kinks ne sont pas des solutions exactes du système et ont donc tendance à rayonner des ondes ; la queue oscillante d'un kink peut alors aider celui qui le suit à passer une barrière de Peierls plus rapidement et donc à rattraper le premier kink. Un deuxième élément à noter est que le mouvement des kinks a également un hystérésis pour des températures non nulles. Si l'on fait décroître la force lorsque le premier plateau est atteint, le système retourne dans l'état piégé pour une force critique plus faible que $F_k$. Ceci met en évidence que les kinks ont un comportement plus complexe qu'une simple particule brownienne, bien que le premier plateau soit bien prédit par le modèle de la particule unique.

Dans le régime des forces correspondant au second plateau, des kinks et des antikinks supplémentaires peuvent être créés lorsque la force extérieure $F$ est supérieur à $F_{\text{pair}}$ puisque la barrière d'énergie pour la nucléation de nouvelles paires s'annule. Nous devons donc tenir compte non seulement des kinks géométriques (état fondamental), mais aussi de ceux qui sont excités par la force [7]. La figure B.2 présente la dépendance temporelle de la position de tous les atomes. On peut distinguer deux régions différentes : les mobiles et les immobiles. Un effet stroboscopique donne une fausse impression sur les trajectoires atomiques ; pour mettre en évidence une seule trajectoire, nous avons donc utilisé des losanges foncés pour l'une des particules, alors que les autres sont blancs. La figure met en évidence de fortes ressemblances avec un embouteillage. La particule est piégée dans une zone immobile jusqu'à ce qu'elle soit la première de cette région ; elle se déplace de manière balistique jusqu'à la prochaine zone de haute densité, où elle est à nouveau stoppée. La distribution des vitesses confirme que c'est un *régime de coexistence*.

Un examen attentif de la dépendance de $B(F)$ dans ce domaine de force montre que la mobilité décroît légèrement lorsque la force augmente. Après le seuil de nucléation de paires de kink-antikink $F_{pair}$, les kinks ont tendance à se regrouper en groupes compacts, comme c'est le cas dans les jonctions Josephson [8]. Une théorie phénoménologique conduit à un résultat en très bon accord avec les résultats numériques [4]. Le sous-système mobile correspond à un groupe d'antikinks, alors que l'immobile correspond à un groupe de kinks. Enfin, après le régime de coexistence, tous les atomes glissent sur le potentiel périodique et la mobilité atteint sa valeur maximale $B_f$. Lorsque l'on réduit la force, la description de la dynamique en terme de kinks perd son sens puisqu'aucune organisation spéciale ne subsiste. Le système rejoint donc directement l'état piégé pour la valeur critique $F_\eta$.

Le comportement de la version unidimensionnelle de ce problème est presque identique au cas bidimensionnel. L'unique différence que nous avons notée se situe dans la transition vers l'état final glissant. La force critique dépend légèrement des conditions extérieures, ce qui signifie que les transitions n'ont pas lieu simultanément dans tous les canaux. Un examen attentif des comportements dans les différents canaux montre également que lorsqu'un canal est dans l'état mobile, la probabilité pour que les canaux voisins passent également dans cet état est augmentée : c'est une conséquence des interactions interatomiques. Ce premier canal correspond par conséquent à une nucléation. La largeur des "rivières" croît en effet plus vite que le nombre de rivières indépendantes.

## B.4 Conclusions

En conclusion, l'étude d'un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur anisotrope a révélé plusieurs transitions dynamiques que l'on peut expliquer avec succès par une hiérarchie de dépiégeages (une étude détaillée de cette étude est présentée dans l'article (Braun, Dauxois, Paliy & Peyrard, *Physical Review E* **55**, 3598-3612 (1997)), reproduit à la suite. Ce comportement est non seulement beaucoup plus riche que celui d'une particule brownienne, mais il illustre aussi les propriétés intéressantes des systèmes complexes. Leur comportement complexe ne disparaît cependant pas, puisqu'après la transition vers l'état totalement mobile, l'organisation collective est totalement détruite et la transition opposée n'est absolument pas identique à la transition vers le haut. Cela explique pourquoi l'hystérésis persiste pour des températures non nulles, au contraire de ce qui se passe dans le cas d'une seule particule brownienne. Le rôle du coefficient de friction (Paliy, Braun, Dauxois & Hu, *Physical Review E* **56**, 4025-4030 (1997)), ainsi que des études préliminaires d'application de ces concepts aux problèmes de friction solide, ont également donné des résultats qualitatifs encourageants (Braun, Dauxois & Peyrard, *Physical Review B* **56**, 4987-4995 (1997)). Nous avons enfin construit une expérience très simple mettant en évidence certains de ces effets (Laroche, Dauxois & Peyrard, soumis (1998)).

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à d'autres processus de diffusion de particules. Des simulations numériques récentes de dynamique moléculaire, où des atomes isolés sont superposés à une monocouche, ont mis en évidence une diffusion anormale de ces atomes. Nous avons dans un premier temps modélisé cet effet en montrant que, sous l'effet d'une activation thermique, des atomes peuvent passer dans la première couche pour y former un *défaut étendu* très mobile, d'où une diffusion anormale. Notre modèle permet de rendre compte de la structure et de l'énergie de formation de ce défaut et d'étudier le mécanisme de sa mobilité (Braun, Dauxois & Peyrard, *Physical Review B* **54**, 313-320 (1996)). Par la suite, nous nous sommes intéressés aux variations de la mobilité et de la diffusivité en fonction du taux de couverture de la surface. Ces études mettent en évidence le rôle important joué par les valeurs commensurables simples du taux de couverture (Braun, Dauxois, Paliy & Peyrard, *Physical Review B* **54**, 321-332 (1996)).

## Références


[1] H. Risken, *"The Fokker-Planck Equation"*, Springer, Berlin, (1984).

[2] J. Villain & A. Pimpinelli, *"Physique de la Croissance Cristalline"*, Eyrolles, Paris (1995).

[3] B. Bhushan, J. N. Israelachvili, & U. Landman, Nanotribology-friction, wear and lubrification at the atomic scale, Nature **374**, 607-616 (1995).

[4] O. M. Braun, T. Dauxois, M. V. Paliy, & M. Peyrard, Nonlinear mobility of the generalized Frenkel-Kontorova model, Physical Review E **55**, 3598-3612 (1997).

[5] S. Aubry, The twist map, the extended map Frenkel-Kontorova model and the devil's staircase, Physica D **7**, 240-258 (1983).

[6] O. M. Braun, T. Dauxois, M. V. Paliy, & M. Peyrard, Mobility and diffusivity in a generalized Frenkel-Kontorova model, Physical Review B **54**, 321-332 (1996).

[7] O. M. Braun & Yu. S. Kivshar, Concentration of the conductivity and diffusivity in one-dimensional anharmonic lattices, Physical Review B **50**, 13388-13400 (1994).

[8] A. V. Ustinov et al, Trapping of several solitons in annular Josephson junctions, Europhysics Letters **19**, 63-68 (1992).