

Equilibre mécanique et de forme de petits cristaux

Autor(en): **Ghez, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **41 (1968)**

Heft 3

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113891>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Equilibre mécanique et de forme de petits cristaux¹⁾

par **R. Ghez**

Laboratoire de Physique Technique
Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne, Lausanne, Suisse²⁾

(8 XI 67)

Abstract. The gibbsian model for surfaces is reformulated in order to account for stress and strain within quasi-ideal crystals and on their surface. Tensor calculus, extensively used, leads to an invariant formalism. The symbols appearing therein are given a physical interpretation. The Second Principle, applied to the crystal-crystalline surface-vapour system, yields necessary equilibrium conditions. Herring's formula for the chemical potential is derived as a special case. The validity of the usual assumptions relating to shape equilibria are investigated.

1. Introduction

Il est depuis longtemps reconnu que des effets spécifiques sont entraînés par l'existence, entre deux milieux, d'une surface de séparation douée de propriétés intrinsèques ou *interface* et que ces effets, dits *capillaires*, jouent un grand rôle dans certains processus physico-chimiques. En ce qui concerne les fluides, la théorie thermodynamique en a été élaborée par GIBBS [1], qui a proposé son célèbre *modèle-surface*. GIBBS a également étudié les effets d'adsorption provoqués par la surface de solides, qui, par exemple, sont importants en catalyse et dans les problèmes d'ultra-vide. Toutefois, les propriétés spécifiques du solide, en particulier sa structure cristalline et la migration d'atomes dans le réseau cristallin, propriétés alors inconnues, n'entraient pas dans ses considérations. De plus, le champ élastique possible, provoqué par la présence d'une surface n'était pas envisagé.

Les mathématiciens ont construit un outil bien adapté à l'étude des surfaces, la géométrie différentielle qui dans sa version tensorielle est d'une grande compacité. Il paraît alors étonnant que l'on n'ait pas songé à appliquer ces méthodes aux surfaces physiques, surtout dans l'étude des phénomènes élastiques où l'analyse tensorielle joue un rôle central.

C'est précisément ces techniques que nous nous proposons d'appliquer au cas de l'équilibre thermodynamique d'un cristal *quasi-idéal* dont la surface est munie de propriétés physiques intrinsèques. Le modèle de GIBBS sera ainsi étendu à des matériaux anisotropes. L'articulation de ce travail est la suivante. Les chapitres deux et trois sont d'indispensables préliminaires d'analyse et d'élasticité et renferment beaucoup de résultats classiques. Le quatrième aborde le problème des tensions; une attention particulière y est dévolue aux couples qui pourraient résulter d'une distri-

¹⁾ Thèse de doctorat présentée à l'Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne le 14 juillet 1967.

²⁾ Adresse actuelle: Department of Physics, University of Virginia, Charlottesville, Va. U.S.A.

bution de double couche. Le cinquième énonce les hypothèses physiques fondamentales et le sixième en déduit les conditions d'équilibre. Une analyse partielle des résultats est entreprise.

Quelques mots s'imposent au sujet des notations et conventions adoptées. Le domaine des indices latins est $\{1, 2, 3\}$; celui des indices grecs est $\{1, 2\}$; une virgule désigne la dérivée covariante et la convention sommatoire d'Einstein est partout respectée. En général nous supposons bijectives et suffisamment régulières (en général de classe C_2) les applications qui interviennent, sauf sur un nombre fini de surfaces, lignes ou points isolés. Une application constante sur un domaine est parfois appelée un champ homogène. Le bord (frontière) d'un domaine est désigné par ∂ et le signe d'identité, \equiv , exprime toujours une définition pour le nouveau symbole apparaissant à sa droite. Enfin, pour un être mathématique à deux indices T_{ik} , est employée la décomposition en partie symétrique et antisymétrique:

$$T_{ik} = T_{(ik)} + T_{[ik]}. \quad (1.1)$$

2. Rappels d'analyse tensoriel

Le but de ce chapitre est de rappeler un certain nombre de résultats classiques [2, 3] de l'analyse tensorielle et de la géométrie différentielle des surfaces plongées dans E^3 , résultats dont il est fait un usage constant par la suite. En particulier, suivant le lumineux exposé de SEDOV [4], une large place est réservée aux *vecteurs réciproques*, qui permettent de donner aux formules une forme symétrique bien commode.

Soit l'espace euclidien réel E^3 , partout rapporté à un repère orthonormé, (repère absolu du laboratoire), dont les vecteurs-lieu sont désignés par \mathbf{y} . Considérons le changement de coordonnées défini par les formules

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}(x^1, x^2, x^3) \equiv \mathbf{y}(x) \quad (2.1)$$

et les nouveaux vecteurs de base (repère du cristal)

$$\mathbf{g}_i(x) = \partial_i \mathbf{y}(x), \quad (2.2)$$

auxquels est associée la métrique

$$g_{ik} = \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_k. \quad (2.3)$$

Si g^{ik} est la matrice inverse de (2.3), on définit les vecteurs réciproques

$$\mathbf{g}^i = g^{ik} \mathbf{g}_k \quad (2.4)$$

qui satisfont aux relations

$$\mathbf{g}^i \cdot \mathbf{g}_k = \delta_k^i, \quad \mathbf{g}^i = \frac{1}{2} \eta^{ijk} \mathbf{g}_j \times \mathbf{g}_k, \quad (2.5)$$

où, g étant le déterminant associé à la matrice (2.3) et ε^{ijk} l'indicateur de la permutation $\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ i & j & k \end{pmatrix}$, le *tenseur volume*:

$$\eta^{ijk} = g^{-1/2} \varepsilon^{ijk}. \quad (2.6)$$

D'ailleurs, l'élément de volume s'écrit

$$dV = d^3y = g^{1/2} d^3x. \quad (2.7)$$

Un champ vectoriel admet les décompositions

$$\mathbf{v} = v^k \mathbf{g}_k = v_k \mathbf{g}^k, \quad (2.8)$$

dont les coefficients (composantes contravariantes et covariantes) sont donnés par

$$v^k = \mathbf{v} \mathbf{g}^k, \quad v_k = \mathbf{v} \mathbf{g}_k. \quad (2.9)$$

La dérivation des vecteurs de base (2.2) définit les symboles de Christoffel (symétriques)

$$\partial_k \mathbf{g}_i = \Gamma_{ki}^j \mathbf{g}_j = \Gamma_{kji} \mathbf{g}^j, \quad (2.10)$$

que l'on sait évaluer. En particulier,

$$\partial_k g_{ij} = \Gamma_{ijk} + \Gamma_{jik}, \quad (2.11)$$

$$g^{-1/2} \partial_k g^{1/2} = \Gamma_{ik}^i, \quad (2.12)$$

$$\partial_k \mathbf{g}^i = -\Gamma_{kj}^i \mathbf{g}^j. \quad (2.13)$$

Il en résulte que

$$\partial_k \mathbf{v} = (\partial_k v^j + \Gamma_{ki}^j v^i) \mathbf{g}_j \equiv v^j{}_{,k} \mathbf{g}_j = v_{j,k} \mathbf{g}^j. \quad (2.14)$$

Une surface Σ , variété à deux dimensions plongée dans E^3 , est définie par l'application

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}(x^i(u^1, u^2)) \equiv \mathbf{y}(x(u)). \quad (2.15)$$

Avec la notation habituelle

$$\partial_\alpha x^i \equiv x_\alpha^i, \quad (2.16)$$

les vecteurs de base induits sur Σ (repère de la superstructure cristalline de la surface) s'écrivent

$$\mathbf{a}_\alpha(x(u)) = \partial_\alpha \mathbf{y} = x_\alpha^i(u) \mathbf{g}_i \quad (2.17)$$

et la métrique induite

$$a_{\alpha\beta} = \mathbf{a}_\alpha \mathbf{a}_\beta = g_{ik} x_\alpha^i x_\beta^k. \quad (2.18)$$

Si a et $a^{\alpha\beta}$ sont le déterminant et la matrice inverse associés à la matrice (2.18), la normale unitaire en un point régulier de Σ et l'élément d'aire orientée sont

$$\mathbf{n} = a^{-1/2} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2, \quad dA = a^{1/2} d^2u \mathbf{n}. \quad (2.19)$$

La recherche des vecteurs réciproques du repère spatial $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{n})$ montre [5] que \mathbf{n} est réciproque à lui-même et que les vecteurs

$$\mathbf{a}^\alpha = a^{\alpha\beta} \mathbf{a}_\beta \quad (2.20)$$

satisfont à la relation

$$\mathbf{a}^\alpha = \eta^{\alpha\beta} \mathbf{a}_\beta \times \mathbf{n}, \quad (2.21)$$

où

$$\eta^{\alpha\beta} = a^{-1/2} \varepsilon^{\alpha\beta}, \quad (2.22)$$

$\varepsilon^{\alpha\beta}$ étant l'indicateur de la permutation $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ \alpha & \beta \end{pmatrix}$.

Les relations suivantes sont encore vraies :

$$\mathbf{a}^\alpha \mathbf{a}_\beta = \delta_\beta^\alpha, \quad \mathbf{n} \mathbf{a}_\alpha = \mathbf{n} \mathbf{a}^\alpha = 0, \quad \mathbf{n} \mathbf{n} = 1. \quad (2.23)$$

Un champ vectoriel défini sur Σ admet la décomposition normale et tangentielle suivante

$$\mathbf{v} = v^\alpha \mathbf{a}_\alpha + v \mathbf{n} = v_\alpha \mathbf{a}^\alpha + v \mathbf{n}, \quad (2.24)$$

dont les coefficients sont donnés par

$$v^\alpha = v \mathbf{a}^\alpha, \quad v_\alpha = v \mathbf{a}_\alpha, \quad v = v \mathbf{n}. \quad (2.25)$$

Pour la suite il sera utile d'introduire les symboles

$$\mathbf{a}^\alpha \mathbf{g}_i = a^{\alpha\beta} g_{ik} x_\beta^k \equiv x_i^\alpha. \quad (2.26)$$

La dérivation des vecteurs de base (2.17) définit les symboles de Christoffel de la surface ainsi que la deuxième forme quadratique fondamentale (les vecteurs dérivés ne sont généralement pas tangents à Σ):

$$\partial_\beta \mathbf{a}_\alpha = \Gamma_{\beta\alpha}^\lambda \mathbf{a}_\lambda + b_{\beta\alpha} \mathbf{n} = \Gamma_{\beta\lambda\alpha} \mathbf{a}^\lambda + b_{\beta\alpha} \mathbf{n}. \quad (2.27)$$

Il en découle que

$$\partial_\lambda a_{\alpha\beta} = \Gamma_{\alpha\beta\lambda} + \Gamma_{\beta\alpha\lambda}, \quad (2.28)$$

$$a^{-1/2} \partial_\lambda a^{1/2} = \Gamma_{\alpha\lambda}^\alpha, \quad (2.29)$$

et des formules (2.23) que

$$\partial_\beta \mathbf{n} = -b_{\beta\alpha} \mathbf{a}^\alpha, \quad \partial_\beta \mathbf{a}^\alpha = -\Gamma_{\beta\lambda}^\alpha \mathbf{a}^\lambda + a^{\alpha\lambda} b_{\lambda\beta} \mathbf{n}. \quad (2.30)$$

Les formules (2.27) et (2.30) permettent de dériver un champ vectoriel du type (2.24):

$$\begin{aligned} \partial_\beta \mathbf{v} &= (v^\lambda_{,\beta} - v a^{\lambda\mu} b_{\beta\mu}) \mathbf{a}_\lambda + (b_{\beta\alpha} v^\alpha + \partial_\beta v) \mathbf{n} \\ &= (v_{\lambda,\beta} - v b_{\beta\lambda}) \mathbf{a}^\lambda + (b_{\beta\lambda} a^{\lambda\alpha} v_\alpha + \partial_\beta v) \mathbf{n}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Par ailleurs, grâce à un célèbre lemme dû à Hadamard (réf. [6], p. 492) relatif à la dérivation de fonctions au voisinage d'une surface de discontinuité et sur laquelle les fonctions ne sont peut-être même pas définies, les vecteurs (2.2), (2.4), (2.8) et la métrique (2.3) peuvent être dérivés par rapport aux coordonnées de la surface; par exemple:

$$\partial_\alpha \mathbf{g}_i(x(u)) = \Gamma_{ki}^j(x(u)) x_\alpha^k(u) \mathbf{g}_j(x(u)). \quad (2.32)$$

Pour un champ vectoriel défini sur Σ ,

$$\partial_\alpha \mathbf{v} = (\partial_\alpha v^i + \Gamma_{kj}^i v^j x_\alpha^k) \mathbf{g}_i \equiv v^i_{,\alpha} \mathbf{g}_i \quad (2.33)$$

et si ce champ est défini ailleurs que sur Σ ,

$$\partial_\alpha \mathbf{v} = v^i_{,k} x_\alpha^k \mathbf{g}_i = v^i_{,\alpha} \mathbf{g}_i. \quad (2.34)$$

Enfin, il faut noter le théorème de Ricci: les dérivées covariantes des tenseurs métriques sont identiquement nulles.

3. Déplacements et déformations

Ce chapitre suit l'approche traditionnelle du problème de la déformation des milieux continus en faisant usage d'un champ de vecteurs déplacement. Cette méthode tend à être supplantée aujourd'hui [5-7] par celle des *gradients de déformation*, approche avantageuse lorsqu'on désire étudier théoriquement le comportement de matériaux divers (hypo- et hyper-élastiques, viscoélastiques, phénomènes de traînage et d'hystérèse), mais elle peut masquer le contenu géométrique simple des phénomènes *élastiques* qui sont étudiés ici. De plus, la formulation lagrangienne ou en *coordonnées immergées* admet une interprétation physique simple et commode.

Suivant SOKOLNIKOFF [3], considérons un domaine $\mathcal{D} \subset E^3$ et une famille mono-paramétrique d'applications définies sur \mathcal{D} et à valeurs dans E^3 :

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}(x, \theta), \quad (3.1)$$

où $\theta = 0$, respectivement 1 , spécifient l'état non déformé, respectivement déformé (d'ailleurs arbitraires). Il s'agit d'une description lagrangienne, les points de \mathcal{D} portant toujours la même étiquette (x) au cours de la déformation (3.1). Définissons l'opérateur de variation [22]

$$\delta = \delta\theta \frac{\partial}{\partial\theta}, \quad (3.2)$$

l'évaluation étant faite en $\theta = 1$. Celui-ci commute évidemment avec les variables indépendantes. Définissons aussi le champ de vecteurs déplacement:

$$\xi(x, \theta) = \mathbf{y}(x, \theta) - \mathbf{y}(x, 0), \quad (3.3)$$

d'où

$$\partial_i \xi = \mathbf{g}_i(x, \theta) - \mathbf{g}_i(x, 0), \quad (3.4)$$

$$\delta \xi = \delta\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \mathbf{y} \equiv \delta \xi^i(x) \mathbf{g}_i(x, 1). \quad (3.5)$$

Les grandeurs géométriques introduites au chapitre précédent sont maintenant fonction de θ et sont susceptibles d'être variées selon la règle (3.2):

$$\delta \mathbf{g}_i = \delta\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \partial_i \xi = \partial_i \delta \xi = \delta \xi^k{}_{,i} \mathbf{g}_k, \quad (3.6)$$

$$\delta g_{ik} = \delta \xi_{i,k} + \delta \xi_{k,i}, \quad (3.7)$$

$$g^{-1/2} \delta g^{1/2} = \delta \xi^i{}_{,i} = \text{div} \delta \xi = \frac{1}{2} g^{ik} \delta g_{ik}, \quad (3.8)$$

$$\delta g^i = -\delta \xi^i{}_{,k} g^k. \quad (3.9)$$

L'interprétation des composantes du tenseur de déformation

$$2 e_{ik}(x, \theta) = g_{ik}(x, \theta) - g_{ik}(x, 0) \quad (3.10)$$

est connue, ainsi que son expression non-linéaire en fonction du vecteur déplacement ξ . Mais, de (3.10) et (3.7) nous avons:

$$2 \delta e_{ik} = \delta g_{ik} = 2 \delta \xi_{(i,k)}. \quad (3.11)$$

Considérons maintenant une surface Σ , frontière (ou une partie de celle-ci) du domaine \mathcal{D} . Nous exigeons que la famille d'applications (3.1) soient définies non seulement dans \mathcal{D} , mais aussi sur Σ . De plus, nous exigeons qu'elles soient, sur $\mathcal{D} \cup \Sigma$, de classe C_1 au moins afin d'éviter que le champ de déplacements qui sera défini ne soit discontinu sur Σ . Le contraire signifierait que la surface se *découpe* du volume; le formalisme exclut donc la formation de cavités. Soit la famille d'applications définies sur Σ :

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}(x(u), \theta). \quad (3.12)$$

Définissons aussi le champ de vecteurs déplacement:

$$\xi(x(u), \theta) = \mathbf{y}(x(u), \theta) - \mathbf{y}(x(u), 0), \quad (3.13)$$

d'où

$$\partial_\alpha \xi = \mathbf{a}_\alpha(x(u), \theta) - \mathbf{a}_\alpha(x(u), 0). \quad (3.14)$$

Il est maintenant essentiel de remarquer que

$$\delta x_\alpha^i = 0, \quad (3.15)$$

car la fonction $x(u)$ ne contient pas la variable variationnelle θ ; nous en verrons une interprétation physique. La variation des grandeurs géométriques définies sur Σ est aisée. De (2.17), (3.15), (3.6) et (2.34)

$$\delta \mathbf{a}_\alpha = \delta \xi_{,\alpha}^i \mathbf{g}_i = \partial_\alpha \delta \xi. \quad (3.16)$$

De (2.18), (2.31) et (3.15)

$$\delta a_{\alpha\beta} = \mathbf{a}_\alpha \partial_\beta \delta \xi + \mathbf{a}_\beta \partial_\alpha \delta \xi = x_\alpha^i x_\beta^k \delta g_{ik} = 2 (\delta \xi_{(\alpha,\beta)} - b_{\alpha\beta} \delta \xi), \quad (3.17)$$

d'où

$$a^{-1/2} \delta a^{1/2} = \delta \xi_{,\alpha}^\alpha - 2 H \delta \xi = \frac{1}{2} a^{\alpha\beta} \delta a_{\alpha\beta}, \quad (3.18)$$

$2H = a^{\alpha\beta} b_{\alpha\beta}$ étant la courbure moyenne [8, 9]. Des conditions (2.23), il est possible de calculer

$$\delta \mathbf{n} = -(\mathbf{n} \partial_\alpha \delta \xi) \mathbf{a}^\alpha, \quad (3.19)$$

$$\delta \mathbf{a}^\alpha = -(\mathbf{a}^\alpha \partial_\beta \delta \xi) \mathbf{a}^\beta + a^{\alpha\beta} (\mathbf{n} \partial_\beta \delta \xi) \mathbf{n}. \quad (3.20)$$

Définissons alors un tenseur des déformations *induit* sur Σ :

$$2 e_{\alpha\beta}(x(u), \theta) = a_{\alpha\beta}(x(u), \theta) - a_{\alpha\beta}(x(u), 0), \quad (3.21)$$

qui, grâce à (2.18) et (3.21) obéit aux relations:

$$e_{\alpha\beta} = e_{ik} x_\alpha^i x_\beta^k, \quad 2 \delta e_{\alpha\beta} = \delta a_{\alpha\beta}. \quad (3.22)$$

En réalité, $e_{\alpha\beta}$ pourrait ne pas être une spécification suffisante de la déformation de Σ étant donné qu'il ne décrit que la déformation dans le plan tangent. Or, il est possible de calculer la variation de la seconde forme quadratique et des symboles de Christoffel. Par exemple:

$$\delta b_{\alpha\beta} = n^i \delta \xi_{i,\alpha\beta}. \quad (3.23)$$

Ces variations sont liées aux dérivées *secondes* du vecteur déplacement, et nous verrons que ces dernières n'apparaîtront pas dans le travail virtuel des forces, car les équations

différentielles d'équilibre sont du premier ordre. Cette « justification » est analogue à celles qui sont faites dans la théorie des coques et des membranes élastiques [5].

A part les déplacements virtuels $\delta\xi$, la surface Σ peut se déplacer dans l'espace indépendamment d'une pure déformation du cristal sous-jacent. Il s'agit là d'effets cinétiques de croissance et de dissolution: diffusion de surface et de volume, évaporation et condensation. La surface ne doit plus être considérée comme étant constituée d'atomes *marqués*, mais comme une structure géométrique susceptible de se déplacer dans l'espace, non seulement à cause des champs de déformation, mais aussi grâce aux effets cinétiques mentionnés qui peuvent provoquer une variation de matière contenue dans \mathcal{D} . Ces considérations seront reprises au chapitre cinq et pour le moment il suffit de considérer la famille d'applications

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}(x(u, \theta)), \quad (3.24)$$

le changement de coordonnées $\mathbf{y}(x)$, (formule 2.1), étant indépendant de θ . Ce n'est rien d'autre qu'une description cinématique de Σ se déplaçant dans E^3 rapporté à un système de coordonnées curvilignes (x). Une telle description est depuis longtemps courante dans l'étude des surfaces de discontinuité et ondes de choc [6, 10], le paramètre θ étant habituellement le temps. La description est aussi lagrangienne, l'étiquette (u) étant invariable au cours du mouvement. Nous définissons le champ des déplacements virtuels (que l'on pourrait appeler déplacements *cinétiques*):

$$\delta\mathbf{x}(x(u)) = \delta\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \mathbf{y} = \delta\theta \partial_i \mathbf{y} \frac{\partial}{\partial\theta} x^i \equiv \delta x^i(u) \mathbf{g}_i(x(u, 1)) \quad (3.25)$$

et nous apprécions la différence avec la définition (3.13) où

$$\delta\xi^i = \delta\xi^i(x(u)).$$

La variation des grandeurs géométriques se fait aisément:

$$\delta\mathbf{g}_i = \Gamma_{ki}^j \mathbf{g}_j \delta x^k, \quad \delta g_{ij} = (\Gamma_{ijk} + \Gamma_{jik}) \delta x^k, \text{ etc.} \quad (3.26)$$

Mais, grâce à la définition (3.25)

$$\delta x_\alpha^i = \delta\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \partial_\alpha x^i = \partial_\alpha \delta x^i, \quad (3.27)$$

de sorte que

$$\delta\mathbf{a}_\alpha = \delta x_\alpha^i \mathbf{g}_i + x_\alpha^i \delta\mathbf{g}_i = \partial_\alpha \delta\mathbf{x}. \quad (3.28)$$

Cette formule a la même forme que (3.16), mais tandis qu'alors toute la variation était portée par les vecteurs de base \mathbf{g}_i , nous avons ici une contribution due à x_α^i . Il en résulte que les formules (3.17–20) sont formellement les mêmes en y substituant $\delta\mathbf{x}$ pour $\delta\xi$.

Enfin, le mouvement complet de Σ est représentable par la famille d'applications

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}(x(u, \theta), \theta), \quad (3.29)$$

de sorte que

$$\delta\mathbf{y} = \delta\xi + \delta\mathbf{x}. \quad (3.30)$$

Ce n'est rien d'autre qu'une loi de « composition de vitesses »; $\delta\xi$ étant une « vitesse d'entraînement » du réseau curviligne (x) et $\delta\mathbf{x}$ une « vitesse relative » par rapport à

celui-ci. A nouveau, les formules (3.17–20) se transcrivent formellement en y remplaçant $\delta\xi$ par $\delta\xi + \delta\mathbf{x}$. Les autres formules relatives aux grandeurs définies sur \mathcal{D} se transcrivent en additionnant les diverses contributions déjà calculées.

4. Forces et énergie potentielle mécanique

Dorénavant, les régions $\mathcal{D} \cup \Sigma$ sont occupées par une matière possédant des propriétés élastiques anisotropes. Les tensions mécaniques de contact en des points intérieurs sont décrites par des tenseurs des tensions appropriés. Ceux-ci obéissent à des équations différentielles d'équilibre et il est facile de trouver l'expression du travail mécanique lors d'une déformation virtuelle. Cette expression est une généralisation du résultat rapporté par DEFAY et PRIGOGINE [12].

En tout point de \mathcal{D} , les forces intérieures de contact par unité de surface sont représentables par la forme linéaire [3, 4, 6]

$$t^i = t^{ik} n_k, \quad (4.1)$$

où $t dA$ est la force agissant sur l'élément de surface dA , orienté par sa normale unitaire \mathbf{n} , qui sera toujours extérieure si la surface est fermée. Par convention, \mathbf{t} représente l'action de la matière du côté \mathbf{n} positif sur celle du côté \mathbf{n} négatif. Si \mathbf{f} est la densité de force extérieure et c^{ik} la densité de couple, les équations d'équilibre sont [3, 4, 6]:

$$t^{ik}_{,k} + f^i = 0, \quad (4.2)$$

$$2 t^{[ik]} = c^{ik}. \quad (4.3)$$

De façon analogue, dans Σ , les forces intérieures de contact peuvent être représentées par un tenseur [8, 9]. Les équations qui vont suivre sont formellement analogues à celles qui apparaissent dans les théories, dites *directes*, des coques et membranes élastiques (réf. [6], p. 556). Toutefois, l'interprétation physique en est complètement différente. Soient une ligne arbitraire \mathcal{L} tracée sur Σ et \mathbf{v} le vecteur unitaire tangent à Σ , perpendiculaire à \mathcal{L} , orienté vers l'extérieur si \mathcal{L} est fermée. Soit σds la force (non nécessairement tangente à Σ) agissant sur l'élément linéaire ds de \mathcal{L} . Par convention, σ représente l'action de la matière (attribuée à Σ) du côté \mathbf{v} positif sur celle du côté \mathbf{v} négatif.

En exprimant l'équilibre d'un triangle curviligne infinitésimal sur Σ , nous voyons [6, 8, 9] que ces forces admettent la décomposition:

$$\sigma^i = (\sigma^\beta n^i + \sigma^{\alpha\beta} x_\alpha^i) \nu_\beta \equiv \sigma^{i\beta} \nu_\beta = \sigma^{i\beta} x_\beta^k \nu_k \equiv \sigma^{ik} \nu_k. \quad (4.4)$$

Si f_A est la densité de force extérieure des éléments de masse de Σ et c_A^{ik} la densité de couple sur Σ , nous savons aussi [6, 8, 9] que les équations d'équilibre sont:

$$\sigma^{i\beta}_{,\beta} + f_A^i + [t^i] = 0, \quad (4.5)$$

$$2 \sigma^{[ik]} = c_A^{ik}. \quad (4.6)$$

Le crochet $[q]$ désigne la discontinuité, $q_2 - q_1$, d'une grandeur q au travers de Σ et par convention, les indices 1 et 2 désignent les deux côtés de Σ , la normale \mathbf{n} étant dirigée du côté 1 vers le côté 2. Les équations (4.5–6) forment une partie des conditions aux limites pour la résolution du système (4.2–3). Dans les théories directes de struc-

tures élastiques à deux dimensions, il est possible d'inclure des « couples internes » par unité de ligne [6] qui compliquent les formules (4.6). Ceci est nécessaire pour tenir compte de la rigidité, effet qui ne sera pas considéré ici.

L'équation (4.3) montre que t^{ik} est symétrique si et seulement si c^{ik} est nul. Un résultat analogue peut être démontré pour le tenseur σ^{ik} . Spécifiquement, PALTENGI [13] a montré que si \mathbf{c}_A désigne le vecteur adjoint [14] du tenseur antisymétrique c_A^{ik} , les relations suivantes sont vraies:

$$2 \sigma^{[\alpha\beta]} = \mathbf{c}_A \mathbf{n} \eta^{\alpha\beta}, \quad (4.7)$$

$$\sigma^\beta = \mathbf{c}_A \mathbf{a}_\alpha \eta^{\beta\alpha}. \quad (4.8)$$

Elles complètent un résultat partiel trouvé antérieurement [11] et permettent d'énoncer: le tenseur $\sigma^{\alpha\beta}$ est symétrique et $\boldsymbol{\sigma} \mathbf{n}$ n'a pas de composante normale si et seulement si c_A^{ik} est nul.

Considérons une surface Σ de séparation de deux milieux élastiques et isolons une région arbitraire telle que celle représentée sur la figure 1.

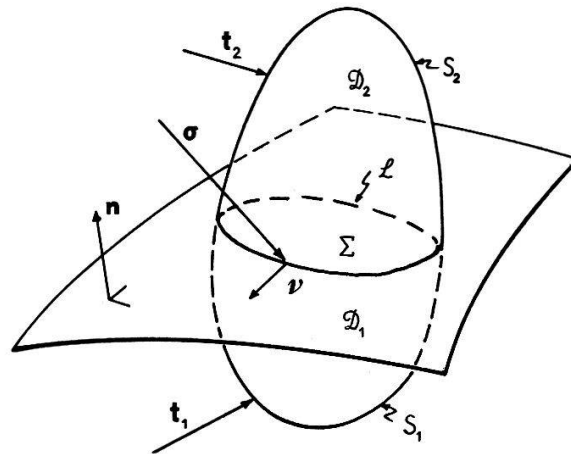


Figure 1

Schéma des domaines et des forces.

Le travail virtuel des forces appliquées est par définition:

$$\begin{aligned} \delta W = & \int_{S_1} \mathbf{t}_1 \delta \boldsymbol{\xi} dA + \int_{S_2} \mathbf{t}_2 \delta \boldsymbol{\xi} dA + \oint_L \boldsymbol{\sigma} \delta \boldsymbol{\xi} ds + \int_{D_1} \mathbf{f}_1 \delta \boldsymbol{\xi} dV + \int_{D_2} \mathbf{f}_2 \delta \boldsymbol{\xi} dV \\ & + \int_{\Sigma} \mathbf{f}_A \delta \boldsymbol{\xi} dA + \int_{D_1} \mathbf{c}_1 \delta \boldsymbol{\omega} dV + \int_{D_2} \mathbf{c}_2 \delta \boldsymbol{\omega} dV + \int_{\Sigma} \mathbf{c}_A \delta \boldsymbol{\omega} dA, \end{aligned} \quad (4.9)$$

les $\delta \boldsymbol{\omega}$ étant les rotations infinitésimales nécessaires pour faire travailler les couples. Grâce aux décompositions (4.1), (4.4), aux formules de la divergence à deux et trois dimensions [2, 3] et aux équations d'équilibre (4.2), (4.5), nous obtenons:

$$\delta W = \int_{D_1} (t_1^{ik} \delta \xi_{i,k} + \mathbf{c}_1 \delta \boldsymbol{\omega}) dV + \int_{D_2} (t_2^{ik} \delta \xi_{i,k} + \mathbf{c}_2 \delta \boldsymbol{\omega}) dV + \int_{\Sigma} (\sigma^{i\beta} \delta \xi_{i,\beta} + \mathbf{c}_A \delta \boldsymbol{\omega}) dA.$$

Or, d'après (3.11) et (4.3)

$$t^{ik} \delta \xi_{i,k} = t^{(ik)} \delta e_{ik} + \frac{1}{2} c^{ik} \delta \xi_{[i,k]},$$

dont le deuxième terme du membre de droite compense exactement $\mathbf{c} \cdot \delta\boldsymbol{\omega}$ (voir l'appendice A.3). De même, d'après (3.17), (3.22)₂, (4.7) et (4.8),

$$\begin{aligned} \sigma^{i\beta} \delta\xi_{i,\beta} &= (\sigma^\beta n^i + \sigma^{\alpha\beta} x_\alpha^i) \delta\xi_{i,\beta} = (\sigma^\beta \mathbf{n} + \sigma^{\alpha\beta} \mathbf{a}_\alpha) \partial_\beta \delta\xi \\ &= \sigma^{(\alpha\beta)} \delta e_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} (\mathbf{c}_A \mathbf{n}) \eta^{\alpha\beta} (\mathbf{a}_\alpha \partial_\beta \delta\xi) + (\mathbf{c}_A \mathbf{a}_\alpha) \eta^{\beta\alpha} (\mathbf{n} \partial_\beta \delta\xi), \end{aligned}$$

dont les deux derniers termes compensent exactement $\mathbf{c}_A \cdot \delta\boldsymbol{\omega}$ (voir A.5).

Ainsi :

$$\delta W = \int_{\mathcal{D}_1} t_1^{(ik)} \delta e^{ik} dV + \int_{\mathcal{D}_2} t_2^{(ik)} \delta e^{ik} dV + \int_{\Sigma} \sigma^{(\alpha\beta)} \delta e_{\alpha\beta} dA, \tag{4.10}$$

qui est une forme linéaire en les composantes des tenseurs de déformation, ce qui était prévisible a priori étant donné que les équations d'équilibre expriment l'équilibre de translation et de rotation. Cette formule est une généralisation directe de celles utilisées en thermodynamique [1, 12] puisque, pour un régime homogène et isotrope de forces

$$t^{ik} = -p g^{ik}, \quad \sigma^{\alpha\beta} = \sigma a^{\alpha\beta}, \quad (p \text{ et } \sigma \geq 0), \tag{4.11}$$

et grâce aux relations (3.8), (3.18), il vient :

$$\delta W = -p_1 \delta V_1 - p_2 \delta V_2 + \sigma \delta A. \tag{4.12}$$

5. Hypothèses physiques fondamentales

Par souci de concision, considérons un cristal à *un seul* constituant ; la généralisation à plusieurs ne modifierait pas l'argumentation. Celui-ci est supposé contenu dans une enceinte de volume fini et de ce fait est entouré de sa vapeur. Il est aussi supposé *quasi-idéal*, c'est à dire que les seuls défauts de structure envisagés sont des lacunes et des interstitiels. Le but de ce chapitre est de formuler un ensemble d'hypothèses permettant la description macroscopique de l'équilibre des trois phases en présence, cristal, surface cristalline et vapeur.

Attachons-nous, tout d'abord, à l'interprétation physique des diverses formules figurant dans les chapitres précédents. Les applications (3.1) et (3.29) sont schématisées dans la figure 2, où nous considérons le cas d'une surface cristalline Σ fermée, le cristal occupant tout le domaine \mathcal{D}_1 . La figure 1 représente le cas d'une partie ouverte de Σ et les domaines \mathcal{D}_1 et \mathcal{D}_2 s'étendant dans le cristal et sa vapeur.

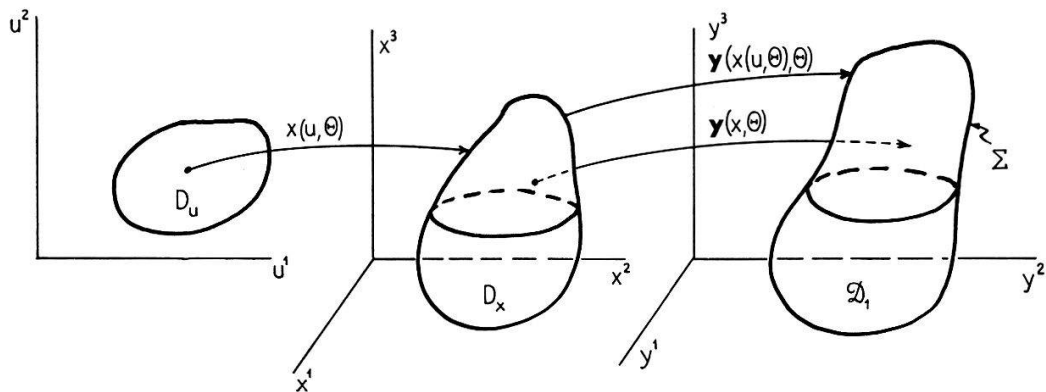


Figure 2

Schéma des applications.

Le développement de Taylor des applications (3.1) et (3.29), arrêté au premier ordre, fournit des applications linéaires, dites *applications différentielles*. Ces dernières appliquent $dx^i = 1$ et $du^\alpha = 1$ sur g_i et a_α . Nous choisissons maintenant les g_i de sorte qu'ils représentent les vecteurs de base primitifs du réseau de Bravais du cristal. C'est ici que nous supposons un cristal libre de dislocations ou de plus graves défauts, car on sait [15] que la description de ces derniers nécessite l'emploi de symboles de Christoffel non-symétriques (connexions avec torsion). De même, les a_α représentent la superstructure [35] cristalline de la surface. Nous voyons ainsi que les points à coordonnées entières de D_x , respectivement D_u , ont pour image les nœuds du réseau de Bravais de \mathcal{D}_1 , respectivement ceux de la superstructure cristalline de Σ . Il suit que $g^{1/2}$ et $a^{1/2}$ sont les volumes des mailles de Bravais et de surface, que le volume de D_x et l'aire de D_u sont des mesures du nombre de nœuds (ou de cellules primitives) de ces réseaux. Nous voyons immédiatement que le nombre de nœuds de Σ est *supposé* constant, (D_u a un bord fixe), tandis que $x(u, \theta)$ peut entraîner une variation du nombre de nœuds du réseau de Bravais. Ainsi, le formalisme peut décrire une variation du nombre de sites et le déplacement concomitant de Σ grâce à des flux de matière (ou lacunes), ce qui traduit une croissance ou une dissolution du cristal. L'état *non-déformé* est arbitraire, mais l'interprétation précédente du système de coordonnées (x), suggère que celui-ci soit tel, que les lignes coordonnées soient *rectilignes* et que la métrique $g_{ik}(x, 0)$, *constante*, soit celle du *type* cristallographique. Dans un réseau rectiligne, l'orientation cristallographique est décrite par les indices de Miller. Il est clair qu'il faut trouver une mesure de cette orientation, même si le réseau est déformé. Or, d'après (3.15), les grandeurs x_α^i , composantes contravariantes des vecteurs a_α dans la base g_i du réseau de Bravais sont invariantes par la déformation. Elles spécifient entièrement les plans tangents et sont donc des mesures bien adaptées de l'orientation cristallographique. Remarquons qu'elles sont du type des «gradients de déformation».

La théorie thermodynamique des surfaces repose sur le modèle proposé par GIBBS [1], dans lequel il est supposé que:

a) toute grandeur *extensive*, Q , (grandeur relative au système entier), peut être décomposée en la somme de trois contributions:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_A, \quad (5.1)$$

attribuées, respectivement, à \mathcal{D}_1 (cristal), \mathcal{D}_2 (vapeur) et à Σ (surface cristalline). En tant que grandeurs extensives, ces trois contributions sont exprimables comme intégrales de densités.

b) les relations entre grandeurs *intensives* (champs définis sur \mathcal{D}_1 , \mathcal{D}_2 , Σ), vraies pour les phases isolées, restent vraies en tout point intérieur de ces domaines.

Cette formulation [11], légèrement différente de celle de GIBBS, évite la supposition de *phases homogènes* a priori, ce qui serait particulièrement gênant dans une discussion de phénomènes élastiques.

Il faut maintenant discuter la façon dont il convient d'exprimer les trois contributions (5.1); cela revient à savoir quel est le système thermodynamique infinitésimal qui est considéré [6]. La description du gaz dans sa phase hydrodynamique est régie par l'équation de BOLTZMANN [16-18]. L'étude de cette équation montre que les grandeurs macroscopiques sont représentables par des moyennes sur la fonction de distri-

bution monoparticulaire $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Il suit que si ϱ_2 est la densité numérique des particules, il est raisonnable de considérer une représentation de Q_2 de la forme:

$$Q_2 = \int_{D_2} \varrho_2(y) q_2(y) d^3y. \quad (5.2)$$

Les grandeurs intensives q_2 sont donc définies par particule, (ou par unité de masse), qui joue le rôle de système thermodynamique élémentaire pour le gaz. Une telle représentation est souvent utilisée pour les solides, mais alors elle masque complètement la structure cristalline et les défauts de structure concomitants. Il semble préférable de choisir la *maille primitive* comme système thermodynamique élémentaire. Etant donné la signification de $g^{1/2}$ et $a^{1/2}$, leurs inverses sont les densités numériques des nœuds (ou sites, pour des solides à un constituant) des réseaux. Ainsi, nous écrirons:

$$Q_1 = \int_{D_1} g^{-1/2} q_1 d^3y = \int_{D_x} q_1(x, \theta) d^3x, \quad (5.3)$$

$$Q_A = \int_{\Sigma} a^{-1/2} q_A dA = \int_{D_u} q_A(u, \theta) d^2u. \quad (5.4)$$

Ce point de vue n'est pas entièrement nouveau, puisque CABRERA [19, 20] a utilisé implicitement une représentation de ce type en coordonnées cartésiennes pour discuter les propriétés de l'énergie de surface. Dans ce qui suit, les diverses grandeurs extensives Q seront des scalaires. Or $dV = d^3y$ et dA sont de vrais scalaires, mais les multivecteurs d^3x et d^2u sont des *capacités* scalaires [32], de sorte que q_2 est un vrai scalaire et q_1, q_A ont le caractère tensoriel de *densités* scalaires.

Le système physique est supposé décrit par les grandeurs extensives suivantes: énergies internes U (densités u), entropies S (densités s) et nombres de particules N (densités ϱ) de l'espèce chimique envisagée. Pour simplifier l'exposé, mais ce n'est pas essentiel, nous supposons le système dans un champ extérieur nul et au repos dans le repère absolu du laboratoire. De simples modifications des calculs qui vont suivre permettent de lever ces restrictions. En effet, il est connu [23] qu'à l'équilibre, les seuls mouvements d'ensemble possibles sont des mouvements hélicoïdaux uniformes et que le champ extérieur modifie les équations mécaniques d'équilibre et le potentiel chimique par l'adjonction d'un second membre. Quant aux mouvements de diffusion, il s'agit de phénomènes *irréversibles* donnant lieu à une source d'entropie et qui ne seront pas discutés ici (voir réf. [18] et [11]). Ainsi le système total est bien caractérisé par une énergie *interne*, puisqu'il ne possède, ni énergies cinétiques, ni énergie potentielle. Contrairement à la plupart des exposés de la mécanique du continu, nous spécifions le *nombre* de particules au lieu de la masse. Ceci a l'avantage de permettre une description des lacunes, quasi-particules sans masse et de rapprocher l'exposé de ceux de la mécanique statistique où la même image discrète est utilisée. Pour le cristal et sa surface, il est évident que le nombre de sites moins le nombre d'atomes est une mesure du nombre de défauts. Les densités (par nœud du réseau) de ces défauts, $\varrho_1^{(d)}$ et $\varrho_A^{(d)}$, positives s'il s'agit de lacunes, négatives dans le cas des interstitiels, obéissent aux relations:

$$\varrho_1 + \varrho_1^{(d)} = 1, \quad \varrho_A + \varrho_A^{(d)} = 1. \quad (5.5)$$

Nous voyons encore ici l'avantage du choix de la cellule primitive en tant que système thermodynamique élémentaire.

Le Second Principe exprime que l'état d'équilibre thermodynamique réalise un maximum de l'entropie totale du système sous les contraintes suivantes: l'énergie E totale et le nombre N total de particules est constant. Les conditions *suffisantes* font partie de l'étude de la stabilité de l'équilibre, étude qui dépasse le cadre de ce travail; nous nous restreignons aux conditions *nécessaires* livrées par l'exigence de la stationarité. Alors, si T et μ sont deux multiplicateurs de Lagrange (indépendants du lieu), le principe variationnel s'écrit:

$$\delta E - T \delta S - \mu \delta N = 0. \quad (5.6)$$

L'équation précédente montre la nécessité de trouver des formules de variation pour les intégrales (5.2-4). Tout d'abord, pour le solide, puisque le bord ∂D_x est variable, la variation de Q_1 peut être déduite du résultat classique [21, 22]:

$$\frac{\partial Q_1}{\partial \theta} = \int_{D_x} \frac{\partial q_1}{\partial \theta} d^3x + \oint_{\partial D_x} q_1 J \left(\frac{x_1 \ x_2 \ x_3}{u_1 \ u_2 \ \theta} \right) d^2u,$$

où J est le jacobien de la transformation $x(u, \theta)$. En calculant le produit mixte $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \delta \mathbf{x})$, il est facile de voir que $J \delta \theta = (a/g)^{1/2} \mathbf{n} \cdot \delta \mathbf{x}$ et nous obtenons alors:

$$\delta Q_1 = \int_{D_1} g^{-1/2} \delta q_1 d^3y + \oint_{\Sigma} g^{-1/2} q_1 \delta \mathbf{x} dA. \quad (5.7)$$

Le cas de la surface est plus simple puisque ∂D_u était supposé fixe:

$$\delta Q_A = \int_{D_u} \delta q_A d^2u = \oint_{\Sigma} a^{-1/2} \delta q_A dA. \quad (5.8)$$

Enfin, pour la vapeur, nous transformons les variables eulériennes \mathbf{y} en des variables lagrangiennes par l'introduction d'une famille d'applications $\mathbf{y}' = \mathbf{y}'(\mathbf{y}, \theta)$, avec la condition initiale $\mathbf{y}'(\mathbf{y}, 1) = \mathbf{y}$. La formule (5.2) obtenue en y remplaçant \mathbf{y} par \mathbf{y}' est alors fonction de θ . Avec la notation

$$\delta \mathbf{y} = \delta \theta \left. \frac{\partial \mathbf{y}'}{\partial \theta} \right|_{\theta=1},$$

nous obtenons [22]:

$$\delta Q_2 = \int_{D_2} \{ \varrho_2 \delta q_3 + q_2 (\delta \varrho_2 + \varrho_2 \operatorname{div} \delta \mathbf{y}) \} d^3y. \quad (5.9)$$

Nous allons maintenant appliquer le principe variationnel (5.6) à une région telle que celle représentée sur la figure 1, où la ligne \mathcal{L} entoure un petit domaine Σ . Ceci traduit le postulat souvent discuté [24-26] de l'équilibre *local* de la surface, l'équilibre *total* n'étant pas nécessairement réalisé. Chaque élément de surface est en équilibre avec les phases adjacentes, la région $D_1 \cup D_2 \cup \Sigma$ étant isolée au sens de la thermodynamique. Ainsi, pour ce sous-système isolé, δE contient les δU et en outre les travaux

virtuels de forces de liaison \mathbf{t}_1 , \mathbf{t}_2 , $\boldsymbol{\sigma}$, nécessaires pour l'isoler mécaniquement. Grâce à (5.1–4) et (5.7–9), la condition (5.6) s'écrit :

$$\begin{aligned}
0 = & \int_{D_2} \{ \varrho_2 (\delta u_2 - T \delta s_2) + (\delta \varrho_2 + \varrho_2 \operatorname{div} \delta \mathbf{y}) (u_2 - T s_2 - \mu) \} d^3y \\
& + \int_{D_1} g^{-1/2} (\delta u_1 - T \delta s_1 - \mu \delta \varrho_1) d^3y + \int_{\Sigma} g^{-1/2} (u_1 - T s_1 - \mu \varrho_1) \delta \mathcal{K} dA \\
& + \int_{\Sigma} a^{-1/2} (\delta u_A - T \delta s_A - \mu \delta \varrho_A) dA \\
& + \int_{S_1} \mathbf{t}_1 \delta \boldsymbol{\xi} dA + \int_{S_2} \mathbf{t}_2 \delta \mathbf{y} dA + \oint_L \boldsymbol{\sigma} \delta \mathbf{y} ds.
\end{aligned} \tag{5.10}$$

Il est généralement reconnu que la thermodynamique ne livre des résultats que si nous sommes en mesure de formuler des hypothèses physiques décrivant le comportement de la substance envisagée. D'après l'hypothèse fondamentale b), il s'agit de chercher les relations qui peuvent exister entre les champs définis jusqu'ici.

Le cas du gaz est le plus facile à justifier, car nous savons que dans la « première approximation d'Enskog » [17, 18], la thermodynamique dans la phase hydrodynamique est justifiée. En particulier, on montre qu'il existe une relation fonctionnelle

$$u_2 = u_2(s_2, 1/\varrho_2), \tag{5.11}$$

dont la différentielle définit la température T_2 et la pression p dans le gaz :

$$\delta u_2 = T_2 \delta s_2 - p \delta 1/\varrho_2. \tag{5.12}$$

Le potentiel chimique n'apparaît pas car u_2 est défini par particule. (Voir toutefois l'appendice B).

Pour le solide cristallin, nous nous inspirons de l'expression (4.10) du travail mécanique et postulons une relation fonctionnelle de la forme :

$$u_1 = u_1(s_1, e_{ik}, \varrho_1), \tag{5.13}$$

de sorte que u_1 ne dépend de (x) qu'à travers l'argument de (5.13). La différentielle définit la température T_1 , tensions $t^{(ik)}$, potentiel chimique μ_1 :

$$\delta u_1 = T_1 \delta s_1 + g^{1/2} t^{(ik)} \delta e_{ik} + \mu_1 \delta \varrho_1. \tag{5.14}$$

Puisque u_1 est une densité scalaire, l'adjonction du facteur $g^{1/2}$ est nécessaire pour que $t^{(ik)}$ soit un tenseur vrai. Nous constatons que seul un tenseur *symétrique* est défini par (5.14), fait bien connu en thermodynamique [6, 7]. Enfin, on appréciera, qu'étant donné la relation (5.5), μ_1 est le potentiel chimique $\mu_{\text{substance}} - \mu_{\text{défauts}}$.

Le cas de la surface est plus complexe, car, les expériences et les calculs montrent [30, 31] que l'orientation cristalline est un paramètre crucial. Donc, outre les champs figurant dans (5.13), (ϱ_A étant l'adsorption), il faut considérer la variable d'orientation x_α^i :

$$u_A = u_A(s_A, e_{\alpha\beta}, \varrho_A, x_\alpha^i), \tag{5.15}$$

dont la différentielle définit les grandeurs T_A , $\sigma^{(\alpha\beta)}$, μ_A , au sujet desquelles nous pouvons faire les mêmes remarques que précédemment. Elle définit aussi la grandeur conjuguée à x_α^i :

$$X_i^\alpha = \left. \frac{\partial u_A}{\partial x_\alpha^i} \right|_{S_A, e_{\alpha\beta}, \varrho_A} \quad (5.16)$$

dont il est facile de vérifier le caractère de densité tensorielle, contravariante en les variables de surface, covariante en celles d'espace. Nous avons alors:

$$\delta u_A = T_A \delta s_A + a^{1/2} \sigma^{(\alpha\beta)} \delta e_{\alpha\beta} + \mu_A \delta \varrho_A + X_i^\alpha \delta x_\alpha^i. \quad (5.17)$$

Les relations (5.11), (5.13) et (5.15) ne sont rien d'autre que des hypothèses d'équilibre local. Elles expriment le Premier Principe appliqué aux systèmes élémentaires: les différentielles totales (5.12), (5.14) et (5.17) sont intégrables.

Des relations (5.14) et (5.17) nous pouvons déduire les relations habituelles *tensions-densités d'énergie*. Si, par une lettre *surlignée* nous désignons une densité, c'est à dire un champ défini par unité de volume ou de surface, les densités d'énergie sont:

$$\bar{u}_1 = g^{-1/2} u_1, \quad \bar{u}_A = a^{-1/2} u_A \quad (5.18)$$

et sont de vrais scalaires. En vertu de (5.14), (3.10) et de la règle de dérivation d'un déterminant par rapport à ses éléments, nous pouvons écrire la suite d'égalités:

$$\frac{\partial u_1}{\partial e_{ik}} = 2 \frac{\partial u_1}{\partial g_{ik}} = g^{-1/2} \frac{\partial g}{\partial g_{ik}} \bar{u}_1 + g^{1/2} \frac{\partial \bar{u}_1}{\partial e_{ik}} = g^{1/2} \left(\bar{u}_1 g^{ik} + \frac{\partial \bar{u}_1}{\partial e_{ik}} \right)$$

Ainsi

$$t^{(ik)} = \bar{u}_1 g^{ik} + \left. \frac{\partial \bar{u}_1}{\partial e_{ik}} \right|_{S_1, e_1} \quad (5.19)$$

De façon analogue, nous trouvons aussi:

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = \bar{u}_A a^{\alpha\beta} + \left. \frac{\partial \bar{u}_A}{\partial e_{\alpha\beta}} \right|_{S_A, \varrho_A, x_\alpha^i} \quad (5.20)$$

Ces formules ont été déjà rapportées dans la littérature [20, 24, 25] (du moins en coordonnées cartésiennes) et montrent que les densités d'énergie sont de nature fondamentalement différente des tensions, même dans un régime isotrope de celles-ci.

6. Les conditions nécessaires d'équilibre thermodynamique

Nous insérons les relations (5.12), (5.14) et (5.17) dans la condition (5.10). Les conditions nécessaires d'équilibre sont alors obtenues en annulant les coefficients des variations indépendantes. Nous allons esquisser les réductions successives. Coefficients des δs :

$$T_A = T_1 = T_2 = T \text{ sur } \Sigma, \text{ dans } \mathcal{D}_1 \text{ et } \mathcal{D}_1. \quad (6.1)$$

Coefficients de $\delta \varrho_1$ et $\delta \varrho_A$:

$$\mu_1 = \mu_A = \mu \text{ dans } \mathcal{D}_1 \text{ et sur } \Sigma. \quad (6.2)$$

Coefficient de $\delta \varrho_2$:

$$u_2 - T s_2 - \mu + p/\varrho_2 \text{ dans } \mathcal{D}_2. \quad (6.3)$$

L'expression résiduelle peut être transformée par parties comme au chapitre 4. Rappelons que sur Σ nous avons la relation (3.30) et que la normale y est orientée de la phase (1) vers la phase (2). En annulant les coefficients de δy dans $\mathcal{D}_2 \cup S_2$ et ceux de $\delta \xi$ ailleurs, il vient :

$$t_2 = p \mathbf{n} \text{ sur } S_2, \quad (6.4)$$

$$t_1^i = -t^{(ik)} n_k \text{ sur } S_1, \quad (6.5)$$

$$\sigma^i = -\sigma^{(\alpha\beta)} x_\alpha^i \nu_\beta \text{ sur } \mathcal{L}, \quad (6.6)$$

$$\text{grad } p = 0 \text{ dans } \mathcal{D}_2, \quad (6.7)$$

$$t^{(ik)},_k = 0 \text{ dans } \mathcal{D}_1, \quad (6.8)$$

$$(\sigma^{(\alpha\beta)} x_\alpha^i),_\beta - p n^i - t^{(ik)} n_k = 0 \text{ sur } \Sigma. \quad (6.9)$$

L'expression résiduelle s'écrit alors :

$$0 = \int_{\Sigma} p \delta \mathbf{x} dA + \int_{\Sigma} g^{-1/2} (u_1 - T s_1 - \mu \rho_1) \delta \mathbf{x} dA + \int_{\Sigma} a^{-1/2} X_i^\alpha \delta x_\alpha^i dA + \oint_{\mathcal{L}} \boldsymbol{\sigma} \delta \mathbf{x} ds.$$

La troisième intégrale va nous fournir une «équation d'Euler» non dégénérée puisqu'elle contient effectivement la variation d'une dérivée première. Ainsi qu'il est facile de s'en convaincre, $a^{-1/2} X_i^\alpha \delta x_\alpha^i$ est un vecteur contravariant de surface, de sorte qu'en utilisant (3.27) et (2.29) nous pouvons écrire :

$$a^{-1/2} X_i^\alpha \delta x_\alpha^i = (a^{-1/2} X_i^\alpha \delta x^i),_\alpha - a^{-1/2} \delta x^i \partial_\alpha X_i^\alpha.$$

L'expression résiduelle s'intègre par parties et les coefficients des composantes normales et tangentielles de $\delta \mathbf{x}$ sont :

$$\sigma_i + a^{-1/2} X_i^\alpha \nu_\alpha = 0 \text{ sur } \mathcal{L}, \quad (6.10)$$

$$p + g^{-1/2} (u_1 - T s_1 - \mu \rho_1) - a^{-1/2} n^i \partial_\alpha X_i^\alpha = 0 \text{ sur } \Sigma, \quad (6.11)$$

$$a^{-1/2} x_\lambda^i \partial_\alpha X_i^\alpha = 0 \text{ sur } \Sigma. \quad (6.12)$$

Les équations (6.1) expriment *l'équilibre thermique* : Les températures ont même valeur dans les trois phases et leurs gradients sont nuls. Il en est de même des équations (6.2) (B. 7), qui expriment *l'équilibre chimique*. La condition (6.3) est analysée dans l'appendice B ; elle apparaît comme une condition d'homogénéité locale. Nous apprécions le fait qu'il n'y a pas de relation analogue pour \mathcal{D}_1 ou Σ , qui eux, peuvent être inhomogènes, ce qui est conforme à ce que l'on sait, par exemple, de la densité d'énergie dans un solide élastique déformé.

Les équations (6.4–6) expriment la troisième loi de Newton et que les membres de droite se comportent comme des forces. Nous constatons que t_2 est une pression et que $\boldsymbol{\sigma}$ est tangent à Σ . Cette dernière constatation n'a rien d'étonnant, puisque nous avons vu que les couples n'entraient pas dans le schéma du chapitre 5. Quant aux équations (6.7–9), il est facile de vérifier qu'elles sont les équations différentielles d'équilibre à champ extérieur nul (comparer à (4.2) et (4.5)). Elles expriment donc *l'équilibre mécanique*.

Les trois dernières relations (6.10–12), coefficients de δx , expriment l'équilibre de croissance et de dissolution. Afin de les analyser, il est commode d'introduire les grands potentiels qui interviennent dans la fonction de partition des grands ensembles canoniques:

$$\psi_1 = u_1 - T_1 s_1 - \mu_1 \varrho_1, \quad (6.13)$$

$$\psi_2 = u_2 - T_2 s_2 - \mu_2, \quad (6.14)$$

$$\psi_A = u_A - T_A s_A - \mu_A \varrho_A, \quad (6.15)$$

dont les différentielles sont:

$$\delta\psi_1 = -s_1 \delta T_1 - \varrho_1 \delta\mu_1 + g^{1/2} t^{(ik)} \delta e_{ik}, \quad (6.16)$$

$$\delta\psi_2 = -s_2 \delta T_2 - \delta\mu_2 - p \delta 1/\varrho_2, \quad (6.17)$$

$$\delta\psi_A = -s_A \delta T_A - \varrho_A \delta\mu_A + a^{1/2} \sigma^{(\alpha\beta)} \delta e_{\alpha\beta} + X_i^\alpha \delta x_\alpha^i. \quad (6.18)$$

D'après (B.6) nous voyons que:

$$\varrho_2 \psi_2 = -p. \quad (6.19)$$

Afin de retrouver certaines relations usuelles, nous définissons le grand potentiel par unité de surface, noté γ [25]:

$$\psi_A = a^{1/2} \bar{\psi}_A \equiv a^{1/2} \gamma \quad (6.20)$$

et constatons qu'à température, potentiel chimique et orientation constantes, les formules (5.19–20) s'expriment formellement de la même façon en y substituant $\bar{\psi}_1$ et γ pour \bar{u}_1 et \bar{u}_A .

Nous allons maintenant esquisser quelques calculs intermédiaires. Tout d'abord, en vertu de (6.19), (6.13), (6.1–2), les deux premiers termes de (6.11) ne sont autre que la discontinuité $\bar{\psi}_1 - \bar{\psi}_2$ des grands potentiels volumiques au travers de Σ . Ensuite, de (2.18) et (2.26) nous avons:

$$a^{-1/2} \left. \frac{\partial a^{1/2}}{\partial x_\alpha^i} \right|_{e_{\alpha\beta}} = x_i^\alpha, \quad (6.21)$$

de sorte que de (6.20):

$$X_i^\alpha = \left. \frac{\partial \psi_A}{\partial x_\alpha^i} \right|_{T_A, \mu_A, e_{\alpha\beta}} = a^{1/2} \left(\gamma x_i^\alpha + \frac{\partial \gamma}{\partial x_\alpha^i} \right). \quad (6.22)$$

Grâce à (2.30)₂ et (2.10), nous évaluons:

$$\partial_\alpha x_i^\alpha = -\Gamma_{\beta\lambda}^\beta x_i^\lambda + 2H n_i + \Gamma_{ki}^j x_\alpha^k x_j^\alpha, \quad (6.23)$$

d'où:

$$a^{-1/2} \partial_\alpha X_i^\alpha = \Gamma_{\beta\alpha}^\beta \frac{\partial \gamma}{\partial x_\alpha^i} + x_i^\alpha \partial_\alpha \gamma + \partial_\alpha \frac{\partial \gamma}{\partial x_\alpha^i} + \gamma (2H n_i + \Gamma_{ki}^j x_\alpha^k x_j^\alpha) \quad (6.24)$$

En insérant (6.22) et (6.24) dans (6.10–12) il vient:

$$-\sigma = \gamma \nu + \frac{\partial \gamma}{\partial x_\alpha^i} \nu_\alpha g^i \text{ sur } \mathcal{L}, \quad (6.25)$$

$$-[\bar{\psi}] = \gamma 2H + n^i \left(\gamma \Gamma_{ki}^j x_j^\alpha x_\alpha^k + \Gamma_{\beta\alpha}^\beta \frac{\partial \gamma}{\partial x_\alpha^i} + \partial_\alpha \frac{\partial \gamma}{\partial x_\alpha^i} \right) \text{ dans } \Sigma, \quad (6.26)$$

$$\partial_\lambda \gamma + x_\lambda^i \left(\gamma \Gamma_{ki}^j x_j^\alpha x_\alpha^k + \Gamma_{\beta\alpha}^\beta \frac{\partial \gamma}{\partial x_\alpha^i} + \partial_\alpha \frac{\partial \gamma}{\partial x_\alpha^i} \right) = 0 \text{ dans } \Sigma. \quad (6.27)$$

Nous sommes maintenant en mesure d'analyser les trois dernières relations. La première, (6.25), montre que le membre de droite se comporte comme une force sur \mathcal{L} . Le problème est généralisable à plusieurs arêtes, par exemple à l'intersection de joints de grains et livre une formule due à HERRING [24] qui a relevé que le deuxième terme du membre de droite agit comme un couple. Les deux autres, (6.26–27), sont des généralisations de formules du type de «Gibbs-Thomson», c'est à dire l'influence de la courbure et de l'orientation sur les potentiels chimiques, pressions de vapeur, chaleurs de vaporisation, etc. Nous constatons que la déformation est couplée à des effets d'orientation au travers les symboles de Christoffel, non-nuls lorsque g_{ik} , donc e_{ik} ne sont pas des champs constants. Comme cas particulier, nous allons retrouver une deuxième formule due à HERRING [24] pour le potentiel chimique. Les hypothèses nécessaires à sa déduction sont les suivantes:

a) considérons des processus δ qui varient l'orientation, sans pour autant induire une déformation ni une variation de température. Le choix du système de coordonnées étant alors indifférent, nous imposons $\Gamma_{ik}^j = 0$.

b) la densité ρ_1 est constante dans ce processus.

c) toutes choses étant égales par ailleurs, le potentiel γ ne dépend explicitement que de l'orientation et non du point courant (u). En d'autres termes, pour une orientation donnée, γ est un champ constant.

Des hypothèses a), b) et de (6.16), il découle que

$$\psi_1 = -\rho_1 (\mu_1 - \mu_0), \quad (6.28)$$

où μ_0 est une constante d'intégration, représentant la valeur de μ_1 pour un interface plan. Les relations (6.26–27) deviennent alors:

$$g^{-1/2} \rho_1 (\mu_1 - \mu_0) = -\gamma 2 H - n^i \left(\Gamma_{\beta\alpha}^\beta \frac{\partial\gamma}{\partial x_\alpha^i} + \partial_\alpha \frac{\partial\gamma}{\partial x_\alpha^i} \right) + p, \quad (6.29)$$

$$\frac{\partial\gamma}{\partial x_\alpha^i} \frac{\partial x_\alpha^i}{\partial u^\lambda} + x_\lambda^i \left(\Gamma_{\beta\alpha}^\beta \frac{\partial\gamma}{\partial x_\alpha^i} + \partial_\alpha \frac{\partial\gamma}{\partial x_\alpha^i} \right) = 0. \quad (6.30)$$

Afin d'en donner une interprétation géométrique, il convient d'introduire un repère local placé au point courant $M \in \Sigma$. Celui-ci est choisi orthonormé, les deux premiers vecteurs de base, \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 , sont tangents aux lignes de courbure en M , le troisième est naturellement la normale \mathbf{n} . Nous appelons (x, y, z) les coordonnées d'un point quelconque de E^3 et nous donnons une représentation de Σ , au voisinage de M , sous la forme cartésienne, $z = z(x, y)$.

Avec les notations usuelles:

$$p = \frac{\partial z}{\partial x}, \quad q = \frac{\partial z}{\partial y}, \quad r = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}, \quad s = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}, \quad t = \frac{\partial^2 z}{\partial y^2},$$

les formules du chapitre 2 permettent de calculer les grandeurs:

$$\mathbf{a}_1 = (1, 0, p), \quad \mathbf{a}_2 = (0, 1, q), \quad \mathbf{n} = a^{-1/2}(-p, -q, 1),$$

$$a_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 1 + p^2 & pq \\ pq & 1 + q^2 \end{pmatrix}, \quad b_{\alpha\beta} = a^{-1/2} \begin{pmatrix} r & s \\ s & t \end{pmatrix},$$

$$\Gamma_{\beta\alpha}^\beta = a^{-1} (p r + q s, p s + q t).$$

En M , nous avons évidemment: $p = q = b_{12} = 0$. Aussi, les courbures principales, valeurs propres de $b_{\alpha\beta}$ par rapport à $a_{\alpha\beta}$, y sont données par: $1/R_\alpha = (r, t)$. D'après l'hypothèse c), γ ne dépend, dans ce système de coordonnées, que des pentes indépendantes $x_1^3 = p$ et $x_2^3 = q$. En remplaçant les dérivations par rapport à p et q par des dérivations selon les angles θ_α , formés par $\mathbf{n}(M)$ et les normales le long des sections principales, $x = 0$ et $y = 0$, la condition (6.29) devient:

$$g^{-1/2} \varrho_1 (\mu_1 - \mu_0) = - \sum_{\alpha=1,2} \frac{1}{R_\alpha} \left(\gamma + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta_\alpha^2} \right) + p. \quad (6.31)$$

C'est la formule de Herring, car $\bar{\varrho}_1 = 1/\Omega$, où Ω est le *volume atomique*. Les signes du membre de droite proviennent de la convention généralement admise en géométrie différentielle: les courbures sont négatives pour des indicatrices elliptiques du tenseur $b_{\alpha\beta}$. La condition (6.30) se réduit à:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial p} \frac{1}{R_1} = 0, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial q} \frac{1}{R_2} = 0. \quad (6.32)$$

Ceci est conforme à ce que nous savons du diagramme polaire de γ : lorsque l'élément de surface en M est plan, (les courbures sont alors nulles), la dérivée de γ par rapport à l'orientation est indéterminée (*cusp*), tandis que pour des courbures non-nulles, γ est stationnaire par rapport aux variations de l'orientation.

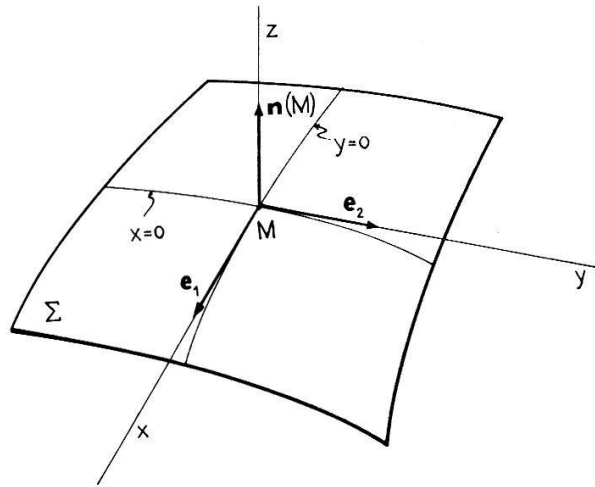


Figure 3

Système de coordonnées locales.

Au cas où un calcul, tenant compte des effets élastiques de la surface, était réalisable, il faudrait prévoir une complication certaine des formules (6.31–32), car y entreraient les valeurs des symboles de Christoffel ainsi que les premières dérivées de γ par rapport à l'orientation. Aussi, l'hypothèse c) serait insoutenable, car les effets élastiques rendraient γ non-constant. Toutefois la formule de Herring semble être en accord avec les expériences de frittage et de *thermal etch*. [26].

Jusqu'ici, seul l'équilibre local du système a été envisagé. Dans l'hypothèse de l'équilibre total de *tout* le cristal avec sa vapeur, \mathcal{D}_1 est occupé par le cristal entier, \mathcal{D}_2 par toute sa vapeur, ($\mathcal{D}_1 \subset \mathcal{D}_2$) et $\Sigma = \partial \mathcal{D}_1$ est une surface fermée. Les conditions

d'équilibre précédentes sont alors partout valables. En particulier, μ_1 est constant et (6.31) est une équation aux dérivées partielles donnant la *forme d'équilibre* du cristal lorsque les effets élastiques sont négligés. Cette forme, dite forme de Wulff, est construite à partir du diagramme polaire de γ [23, 25]. Réciproquement, la forme d'équilibre offre des renseignements utiles sur la dépendance en orientation de γ [33]. CHERNOV [27] et JOHNSON [28] ont montré que (6.31) est équivalente à la construction de Wulff. La stabilité de l'équilibre a été étudiée par JOHNSON *et al* [29]. Des calculs détaillés pour la dépendance en orientation de γ ont été entrepris, entre autres, par LANDAU [30], HERRING [31] et MACKENZIE *et al* [34].

7. Conclusions

Résumons brièvement les points essentiels de cette analyse. Nous avons reformulé le modèle-surface de Gibbs afin de tenir compte des déformations et des tensions, ce que CABRERA [20] a appelé le problème de *l'équilibre microscopique*. Cette formulation est essentiellement invariante puisque l'analyse tensorielle y joue le rôle qui lui revient. Nous apprécions le fait qu'aucune hypothèse d'homogénéité n'a été nécessaire et que le choix de la cellule primitive en tant que système thermodynamique permettait de décrire les lacunes et interstitiels de façon naturelle. Le Second Principe, sous une forme variationnelle, appliqué au système cristal-surface-vapeur, livrait alors les conditions nécessaires d'équilibre auxquelles on pouvait s'attendre. Des relations connues ont été retrouvées et le dernier chapitre explicitait les hypothèses nécessaires à la déduction de la formule de HERRING pour le potentiel d'un élément de surface et dont découle la construction de Wulff pour la forme d'équilibre. Il a été signalé qu'un raffinement de cette formule nécessite la résolution simultanée du problème élastique.

Il n'est peut-être pas inutile de revenir sur l'hypothèse *d'autonomie locale* [12] de la phase superficielle. Celle-ci s'exprimait analytiquement par le postulat (5.15), où u_A ne dépendait que de variables définies sur Σ . Cette hypothèse exclut évidemment les potentiels chimiques *latéraux* [12], mais il est facile de se convaincre que la non-autonomie est liée à des phénomènes irréversibles. Par exemple, ces potentiels chimiques latéraux disparaissent lors d'une réaction d'adsorption d'équilibre et sont, par conséquent, parties intégrantes d'une thermodynamique des processus irréversibles de la phase superficielle. Dans un précédent article [11], nous avons signalé que le bilan de masse faisait intervenir une source due, précisément, à cette réaction d'adsorption. Cette dernière apparaissait aussi dans la source d'entropie de la phase superficielle.

Remerciements

Je remercie mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur J.-P. BOREL, d'avoir suscité mon intérêt dans la physique des surfaces et de m'avoir assuré de son soutien constant. A mon collègue et ami, Monsieur F. PIUZ je dois une reconnaissance profonde pour les nombreuses discussions dont ce travail a été l'objet pendant ces années de communauté d'intérêt. Je remercie mon collègue et ami, Monsieur J.-J. PALTENGI, de m'avoir permis de faire état de résultats tirés de son travail de diplôme.

Ce travail a été possible grâce aux subsides N^{os} 3298, 3680, 4215 du Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique.

Appendice A

Rotations infinitésimales induites par le champ des déplacements $\delta\xi$

Sous l'action d'une rotation infinitésimale $\delta\omega$, un vecteur arbitraire \mathbf{v} subit la variation

$$\delta\mathbf{v} = \delta\omega \times \mathbf{v}. \quad (\text{A.1})$$

En particulier, grâce à (3.6)

$$\delta\mathbf{g}_i = \delta\omega \times \mathbf{g}_i = \partial_i \delta\xi, \quad (\text{A.2})$$

ce qui entraîne les relations

$$\delta g_{ik} = \delta a_{\alpha\beta} = \delta g = \delta a = 0,$$

ainsi que les équations de Killing, comme il se doit.

Multipliant scalairement la deuxième égalité de (A.2) par \mathbf{g}_j , et utilisant (2.5)₂, il vient

$$\delta\omega = \frac{1}{2} \eta^{ijk} \delta\xi_{j,i} \mathbf{g}_k = \frac{1}{2} \text{rot } \delta\xi, \quad (\text{A.3})$$

qui est donc l'opposé du vecteur adjoint au tenseur antisymétrique $\delta\xi_{[j,i]}$.

De façon analogue sur Σ ,

$$\delta\mathbf{a}_\alpha = \delta\omega \times \mathbf{a}_\alpha = \partial_\alpha \delta\xi. \quad (\text{A.4})$$

En décomposant $\delta\omega$ en partie normale et tangentielle (2.24) et utilisant la relation (2.21), il vient:

$$\delta\omega = \frac{1}{2} \eta^{\alpha\beta} \partial_\alpha \delta\xi \mathbf{a}_\beta, \quad \delta\omega^\beta = \eta^{\beta\alpha} \partial_\alpha \delta\xi \mathbf{n}. \quad (\text{A.5})$$

Appendice B

Discussion de l'équilibre du fluide.

Résumons les relations postulées et déduites aux chapitres 5 et 6. Dans \mathcal{D}_2 nous avons:

$$u_2 = u_2(s_2, 1/\rho_2), \quad (\text{B.1})$$

$$\delta u_2 = T_2 \delta s_2 - p \delta 1/\rho_2, \quad (\text{B.2})$$

$$T_2(s_2, 1/\rho_2) = T, \quad (\text{B.3})$$

$$\text{grad } p(s_2, 1/\rho_2) = 0, \quad (\text{B.4})$$

$$u_2 - T s_2 + p/\rho_2 - \mu = 0. \quad (\text{B.5})$$

Nous définissons alors le potentiel chimique par particule

$$\mu_2 = u_2 - T_2 s_2 + p/\rho_2 = \mu_2(s_2, 1/\rho_2), \quad (\text{B.6})$$

qui n'est rien d'autre que l'énergie libre de Gibbs par particule.

Grâce à (B.5) et (B.3) nous obtenons la condition d'équilibre:

$$\mu_2(s_2, 1/\rho_2) = \mu \quad (\text{B.7})$$

et la condition d'homogénéité:

$$u_2 = T_2 s_2 - p/\rho_2 + \mu_2. \quad (\text{B.8})$$

En variant (B.8) et comparant à (B.2), nous obtenons la relation de Gibbs-Duhem:

$$s_2 \delta T_2 - 1/\rho_2 \delta p + \delta \mu_2 = 0. \quad (\text{B.9})$$

Puisque T_2, p, μ_2 , sont des champs constants sur \mathcal{D}_2 , nous pouvons intégrer (B.8–9) :

$$S_2 \delta T_2 - V_2 \delta p + N_2 \delta \mu_2 = 0, \quad (\text{B.10})$$

$$U_2 = T_2 S_2 - p V_2 + \mu_2 N_2, \quad (\text{B.11})$$

dont nous tirons la relation thermodynamique usuelle :

$$\delta U_2 = T_2 \delta S_2 - p \delta V_2 + \mu_2 \delta N_2. \quad (\text{B.12})$$

Puisque l'énergie est définie à une constante près, deux *quelconques* des relations (B.2), (B.8–9) entraînent la troisième. La même remarque vaut pour les relations (B.10–12).

Dans ce contexte il faut remarquer qu'aucun usage d'une hypothèse d'homogénéité de u_2, s_2, ϱ_2 , n'a été faite (par exemple, les relations d'Euler sur les fonctions homogènes) et que les relations (B.10–12) sont *fausses* dans des systèmes soumis à un champ extérieur ou à une accélération puisqu'alors, ni la pression, ni le potentiel chimique ne sont des champs constants. Toutefois, si nous supposons que chaque élément thermodynamique est en équilibre *stable*, c'est à dire que u_2 réalise un *minimum* de l'énergie totale, il est possible de montrer que u_2, s_2, ϱ_2 , sont effectivement homogènes. En effet, il suffit alors que la forme quadratique

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \delta s^2 + 2 \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial 1/\varrho} \delta s \delta 1/\varrho + \frac{\partial^2 u}{\partial 1/\varrho^2} \delta 1/\varrho^2$$

soit définie positive [23]. Afin de ne pas alourdir l'écriture, nous avons supprimé l'indice (2). Le discriminant

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \frac{\partial^2 u}{\partial 1/\varrho^2} - \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial 1/\varrho} \right)^2 \quad (\text{B.13})$$

doit alors être strictement positif. Or, grâce à (B.3–4) et (B.7) :

$$\left. \begin{aligned} \text{grad } T = 0 &= \frac{\partial T}{\partial s} \text{ grad } s + \frac{\partial T}{\partial 1/\varrho} \text{ grad } 1/\varrho \\ \text{grad } p = 0 &= \frac{\partial p}{\partial s} \text{ grad } s + \frac{\partial p}{\partial 1/\varrho} \text{ grad } 1/\varrho \\ \text{grad } \mu = 0 &= \frac{\partial \mu}{\partial s} \text{ grad } s + \frac{\partial \mu}{\partial 1/\varrho} \text{ grad } 1/\varrho \end{aligned} \right\} (\text{B.14})$$

système dont la troisième équation est linéairement dépendante des deux premières en vertu de (B.9). Ces deux équations forment un système linéaire et homogène en $\text{grad } s$ et $\text{grad } 1/\varrho$, dont le déterminant est de signe inverse de (B.13) et donc non-nul.

Ainsi :

$$\text{grad } s_2 = \text{grad } 1/\varrho_2 = 0 \quad (\text{B.15})$$

et puisque les variations δ peuvent être du type $\delta \mathbf{y} \cdot \text{grad}$, il résulte de (B.2) que

$$\text{grad } u_2 = 0. \quad (\text{B.16})$$

A nouveau, ces résultats ne sont plus vrais pour des systèmes au voisinage d'un point critique (u_2 réalise seulement un *extremum*), ni pour des systèmes soumis à un champ extérieur ou à une accélération.

Bibliographie

- [1] J. W. GIBBS, *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, in, Scientific Papers, vol. I (Dover, New York).
- [2] A. J. McCONNEL, *Applications of Tensor Analysis* (Dover, New York).
- [3] I. S. SOKOLNIKOFF, *Tensor Analysis* (J. Wiley, New York, 1964).
- [4] L. I. SEDOV, *Introduction to the Mechanics of a Continuous Media* (Addison-Wesley, New York, 1965).
- [5] P. M. NAGHDI, *Foundations of Elastic Shell Theory*, in, Progress in Solid Mechanics, vol. IV (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1963).
- [6] C. TRUESDELL and R. TOUPIN, *The Classical Field Theories*, in, Handbuch der Physik III/1 (Springer Verlag, Berlin, 1960).
- [7] A. C. ERINGEN, *Nonlinear Theory of Continuous Media* (McGraw Hill, New York, 1962).
- [8] R. GHEZ and F. PIUZ, *A Generalized Surface Stress*, Phys. Lett. 4, 275 (1963).
- [9] R. GHEZ, *Un modèle|surface de Gibbs généralisé* (Rapport interne du laboratoire, EPUL, fév. 1964).
- [10] T. Y. THOMAS, *Extended Compatibility Conditions for the Study of Surfaces of Discontinuity in Continuum Mechanics*, J. Math. Mech. 6, 311 (1957).
- [11] R. GHEZ, *A Generalized Gibbsian Surface*, Surf. Sci. 4, 125 (1966).
- [12] R. DEFAY et I. PRIGOGINE, *Tension superficielle et adsorption*, (Desoer, Liège, 1951).
- [13] J. J. PALTENGI, *Elasticité de la surface de Gibbs*, (Diplôme EPUL, 1966).
- [14] A. LICHNEROWICZ, *Elements de calcul tensoriel*, (A. Colin, Paris, 1960).
- [15] B. A. BILBY, *Continuous Distributions of Dislocations*, in, Progress in Solid Mechanics, vol. I (North-Holland Publishing Co, Amsterdam, 1964).
- [16] E. G. D. COHEN, *The Boltzmann Equation and its Generalization to Higher Densities*, NUFFIC, Summer Course 1961 (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1962).
- [17] S. CHAPMAN and T. G. COWLING, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases* (Cambridge University Press, 1952).
- [18] S. R. DE GROOT and P. MAZUR, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1962).
- [19] N. CABRERA, *On the Stability of Structure of Crystal Surfaces*, in, Symposium on the Properties of Surfaces (A.S.T.M. Publ. N. 340, 1962).
- [20] N. CABRERA, *The Equilibrium of Crystal Surfaces*, Surf. Sci. 2, 320 (1964).
- [21] S. L. SOBOLEV, *Partial Differential Equations of Mathematical Physics* (Pergamon Press, London, 1964).
- [22] R. COURANT and D. HILBERT, *Methods of Mathematical Physics*, vol. I (Interscience Publishers Inc., New York, 1953).
- [23] L. D. LANDAU and E. M. LIFSCHITZ, *Statistical Physics*, (Pergamon Press, London, 1959).
- [24] C. HERRING, *Surface Tension as a Motivation for Sintering*, in, Physics of Powder Metallurgy, (McGraw Hill, New York 1951, ed. W. Kingston).
- [25] C. HERRING, *The Use of Classical Macroscopic Concepts in Surface-Energy Problems*, in, Structure and Properties of Solid Surfaces (University of Chicago Press, 1953).
- [26] W. W. MULLINS, *Solid Surface Morphologies Governed by Capillarity*, in Metal Surfaces (S.A.M. Seminar 1963).
- [27] A. A. CHERNOV, *Surface Tension in Crystals*, Sov. Phys. Cryst. 3, 225 (1958).
- [28] C. A. JOHNSON, *Generalization of the Gibbs-Thomson Equation*, Surf. Sci. 3, 429 (1965).
- [29] C. A. JOHNSON and G. D. CHAKERIAN, *On the Proof and Uniqueness of Wulff's Construction of the Shape of Minimum Surface Free Energy*, J. Math. Phys. 6, 1403 (1965).
- [30] L. D. LANDAU, *On the Equilibrium Form of Crystals*, in, Collected Papers, p. 540 (Pergamon Press, London, 1965).
- [31] C. HERRING, *Some Theorems on the Free Energies of Crystal Surfaces*, Phys. Rev. 82, 87 (1950).
- [32] L. BRILLOUIN, *Les Tenseurs en mécanique et en élasticité* (Masson, Paris, 1949).
- [33] B. E. SUNDQUIST, *A Direct Determination of the Anisotropy of the Surface Free Energy of Solid Gold, Silver, Copper, Nickel, and Alfa and Gamma Iron*, Acta. Met. 12, 67 (1964).
- [34] J. K. MACKENZIE et al, *Bonds Broken at Atomically Flat Surfaces*, Physics Chem. Solids 23, 185 (1962).
- [35] E. A. WOOD, *Vocabulary of Surface Crystallography*, J. Appl. Phys. 35, 1306 (1964).