

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 42 (1969)
Heft: 6

Artikel: Le saut de diffusion lacunaire
Autor: Paltenghi, J.-J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-114099>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 14.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Le saut de diffusion lacunaire¹⁾

par **J.-J. Paltenghi**

Laboratoire de Génie Atomique, EPF Lausanne

(30. IV. 69)

«La nature ne fait pas de sauts» Leibniz

Abstract. A phenomenological theory of the vacancy jump is presented. It is shown on one hand that diffusion of crystalline structure defects should be described as evolution of statistical distributions. On the other hand, a strong conceptual relation is noted between the states of a diffusive particle and of a particle in a fluid.

The crystal energy is then taken as a sum of interactions between pairs of atoms. Jaynes' generalization of Gibbs' statistical method is used. A self consistent field approximation gives a simple analytical expression for the jump rate, the migration energy and the migration volume of a vacancy. Numerical results agree clearly well with experimental data.

This theory may be considered as a connection between fluid and solid mechanisms of diffusion.

Introduction

L'idée qu'un nœud d'un réseau cristallin pouvait ne pas être un site atomique a été émise en 1926 par FRENKEL [1]. Ce défaut de structure cristalline, la lacune, est devenu depuis lors une réalité, grâce à de multiples expériences de résistivité électrique, de chaleur spécifique, de dilatation, ou grâce à des observations au microscope à effet de champ inventé par Müller (1951). L'intérêt d'étude des lacunes ne réside pas tant dans les modifications qu'elles apportent aux propriétés physiques d'un cristal que dans les effets indirects résultant de leur mobilité. Il s'avère en effet que la diffusion lacunaire contribue pour une grande part à la diffusion atomique dans un métal. Or il est bien connu que les processus métallurgiques sont pour la plupart régis par la diffusion atomique. On conçoit donc l'intérêt qu'il y a à maîtriser le phénomène de diffusion lacunaire. Malheureusement, aucune théorie fondamentale ne donne encore un réel contrôle des résultats expérimentaux.

La description du saut de diffusion matérielle dépend des relations de positions et de vitesses qu'entretiennent N corps d'un système. Aussi, ne devrait-elle pas différer essentiellement selon la phase (solide, liquide ou gazeuse) du système. Pour l'instant, les théories du mécanisme de diffusion traitent séparément chaque phase et sont étrangères les unes aux autres. Cette diversité pourrait bien être pléthorique.

Dans ce travail nous avons construit une théorie phénoménologique du saut lacunaire, qui relie les mécanismes de diffusion dans les cristaux et dans les fluides. Nous avons acquis durant cette étude la conviction que le saut de diffusion lacunaire

¹⁾ Travail subsidié par le Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique.

consiste en une instabilité locale du réseau cristallin, équivalente à l'instabilité globale qui apparaît lors de la fusion.

Cette théorie repose essentiellement sur une conception récente de la physique statistique, le principe de GIBBS-JAYNES [2], qui généralise la méthode de Gibbs à partir de la théorie de l'Information.

Le travail se divise en quatre parties. La première fait état du principe de Gibbs-Jaynes et de la relation phénoménologique que nous désirons établir. La deuxième partie expose la recherche des états du cristal dans une approximation de champs autoconsistants. La troisième partie consiste à déterminer la fréquence du saut lacunaire. L'épreuve expérimentale forme la dernière partie.

I. Les concepts

§1. Le système de particules

Considérons un système de N particules identiques, d'impulsions $\mathbf{p}_i$ et repérées par les vecteurs-lieu $\mathbf{q}_i$ ($i = 1 \dots N$)²⁾. La distribution statistique $\varrho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ caractéristique de l'état du cristal observé satisfait à la condition de normalisation :

$$N[\varrho] = \int \varrho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Gamma = 1. \quad (1)$$

Dans cette relation, $d\Gamma$ est un élément de l'espace de phase γ et l'intégration est portée dans tout le domaine accessible au système.

La prédiction d'une mesure $\langle G \rangle$ d'une grandeur physique $G(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ est alors donnée par l'espérance mathématique :

$$\langle G \rangle = \int G(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \varrho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Gamma. \quad (2)$$

Pour décrire les états d'équilibre statistique

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

il suffit de connaître l'énergie $E(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ du système. Il est naturel d'introduire un potentiel cristallin E_p qui soit la somme d'interactions de paires de particules, puisque le problème de diffusion est un problème de relations entre N corps :

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1, j=1}^{NN} U(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \quad (4)$$

Selon BLANDIN [3], cette forme est en particulier valable pour les métaux solides ou liquides, parfaits ou imparfaits, dont la surface de Fermi se rapproche de celle d'une sphère. L'énergie cinétique ainsi que l'énergie totale sont réductibles à une forme analogue :

$$E(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{ij}^N E_{ij} \quad (5)$$

avec

$$E_{ij} = \frac{1}{2} U(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) + \frac{1}{4NM} (\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j)^2. \quad (6)$$

²⁾ La notation de LANDAU [9] est reprise ici.

Grâce au principe d'égalité de l'action et de la réaction, $E_{ij} = E_{ji}$, extrayons le rôle de la particule 1 :

$$E(p\ q) = \sum_{i,j \neq 1}^N E_{ij} + 2 \sum_{j=1}^N E_{1j}. \quad (7)$$

Symbolisons les variables du sous-espace de phase γ_0 relatif aux $N - 1$ particules autres que 1 par le couple $(p_0\ q_0)$, et notons :

$$E_0(p_0\ q_0) = \sum_{i,j \neq 1}^N E_{ij}; \quad V(p\ q) = 2 \sum_{j=1}^N E_{1j}. \quad (8)$$

L'énergie cristalline prend la forme que nous utiliserons :

$$E(p\ q) = E_0(p_0\ q_0) + V(p\ q). \quad (9)$$

Le système de particules ainsi représenté est doué de propriétés physiques très différentes suivant la phase dans laquelle il se trouve. Dans la phase cristalline la densité des particules dans l'espace ordinaire n'est pas homogène. Les maxima de cette fonction sont les sites atomiques et coïncident avec les nœuds du réseau cristallin. Les propriétés physiques du système sont alors anisotropes et varient avec la symétrie du réseau.

Dans les phases fluides (liquide et gazeuse) la fonction de distribution à une particule est constante dans tout le volume accessible. La particule n'a donc plus de site. A moins de symétries internes de la particule (molécules orientées dans les cristaux liquides par ex.), le fluide est alors isotrope.

§2. L'entropie et le principe de Gibbs-Jaynes

A chaque état ϱ , on peut faire correspondre un nombre $S[\varrho]$, dit entropie statistique, dont la définition est :

$$S[\varrho] = - \int \varrho(p\ q) \log \varrho(p\ q) d\Gamma. \quad (10)$$

L'entropie statistique peut s'interpréter [4] comme une mesure de l'information que nous avons sur le système de particules.

Sur les bases de la théorie de l'Information, JAYNES [2] a récemment développé en mécanique statistique une généralisation de la théorie de Gibbs. Réduit à l'application que nous voulons en faire, l'énoncé de son principe variationnel est le suivant : La fonction de distribution ϱ qui donne la description la plus raisonnable du système physique est celle qui rend maximum son entropie

$$\delta S[\varrho] = 0 \quad \delta^2 S[\varrho] < 0 \quad (11)$$

sous les contraintes de normalisation (1) et d'information acquise par des mesures (2). La lettre δ désigne la dérivée fonctionnelle.

Dans ce principe, la distribution statistique s'établit donc directement à partir de l'information acquise. Après JAYNES, nous admettrons qu'elle décrit un *état de connaissance*.

Notons encore que dans sa forme générale le principe de Gibbs-Jaynes est susceptible de traiter des phénomènes dissipatifs. Il est en effet facile d'introduire des contraintes et des distributions qui dépendent du temps.

§3. Le saut lacunaire

Considérons dans un cristal une particule baptisée 1 voisine d'une lacune 0 et oscillant autour de son site I . L'expérience montre que la particule peut changer de localisation, faisant du nœud 0, vacant jusqu'alors, son nouveau site. Le mécanisme est dit «saut lacunaire», puisque selon toute apparence la lacune s'est comportée comme une pseudo-particule se transportant en sens inverse de la particule diffusante.

Admettons d'une part que les effets de surface du cristal ou d'interactions entre la lacune et d'autres défauts cristallins soient négligeables, et d'autre part que les particules non diffusantes 2, 3, ... N soient indiscernables. Les deux états cristallins antérieur et postérieur au saut lacunaire sont alors équivalents, au déplacement près du cristal qui ramène le site de la particule marquée du nœud 0 au nœud I :

$$\{1(I)\} \rightleftharpoons \{1(0)\}. \quad (12)$$

Les concepts de lacune, de site atomique, et plus généralement de défaut de structure cristalline, sont de nature statistique comme le concept de réseau cristallin dont ils dérivent. Nous entendons par là qu'ils ne sont définis qu'à partir de la distribution statistique ϱ . Il s'ensuit la conséquence très importante que *la diffusion des défauts de structure cristalline ne peut être décrite que par l'évolution de distributions statistiques*. Le manquement à cette règle, largement répandu actuellement³⁾, entraîne une inadéquation conceptuelle de la théorie à l'expérience [6].

L'observation expérimentale ne recueille que les traces du saut de diffusion. Aussi concevons nous un état de transition entre les états initial et final (12), par lequel passe et doit passer le système de particules durant le saut de diffusion. Cet état de transition diffère de l'état activé familier [8] en ce qu'il n'est pas état d'équilibre thermodynamique total. On verra dans le paragraphe suivant comment nous avons construit l'état de transition associé au saut lacunaire.

§4. L'état de transition

L'état du cristal étant représenté par la distribution ϱ , nous en tirons l'état ϱ_1 de la particule 1:

$$\varrho_1(p_1 q_1) = \int_{\gamma_0} \varrho(p q) d\Gamma_0. \quad (13)$$

L'intégration d'élément $d\Gamma_0$ est portée dans le sous-espace γ_0 de γ relatif aux $N - 1$ particules restantes. La notation $p_1 q_1$ symbolise les variables $\mathbf{p}_1 \mathbf{q}_1$. Si nous intégrons la fonction $\varrho_1(p_1 q_1)$ sur les impulsions, nous obtenons la distribution spatiale $\varrho_{1,q}(q_1)$.

Nous avons vu que cette distribution $\varrho_{1,q}$ réduite présentait un maximum au site I dans l'état antérieur, puis au site 0 dans l'état postérieur au saut. Le phénomène (12) du saut lacunaire est logiquement décomposé par l'introduction d'un état de transition dans lequel la particule diffusante n'a déjà plus de site en I , et pas encore de site en 0. Le schéma du phénomène est alors la succession logique:

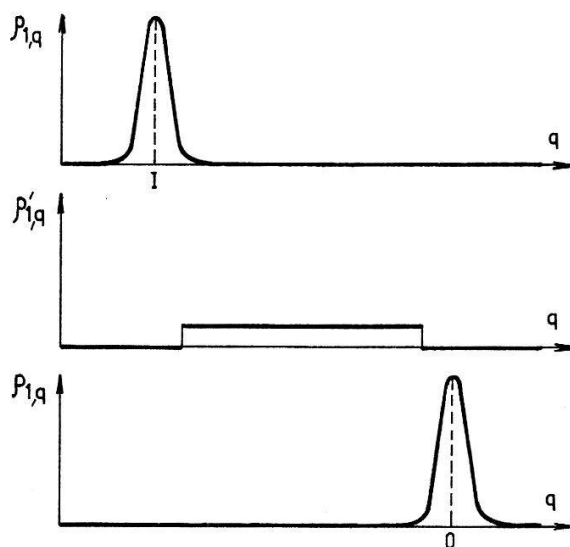
$$\{1(I)\} \xrightarrow[\text{du site } I]{\text{annihilation}} \{1(\)\} \xrightarrow[\text{du site } 0]{\text{création}} \{1(0)\} \quad (14)$$

³⁾ Par exemple dans les théories [5], [50], [51], [52]. Rappelons que le site est par définition un *maximum* de la fonction de distribution spatiale à une particule.

Appelons $\varrho'(p, q)$ l'état de transition du cristal. La particule diffusante sera délocalisée quand la distribution réduite $\varrho'_{1,q}$ ne présentera pas de maximum. Cette condition est satisfaite le plus simplement par la fonction plate dans le volume accessible :

$$\varrho'_{1,q}(q_1) = \text{cte.} \quad (15)$$

Or cette distribution est précisément celle qui représente une particule au sein d'une phase fluide (§1). Le saut lacunaire est donc lié conceptuellement à la fusion, comme une destruction locale est apparentée conceptuellement à la destruction totale du réseau cristallin (Figure).



Représentation symbolique de la succession des états réduits durant le saut lacunaire.

La relation notée entre la fusion et la diffusion lacunaire confère un grand intérêt à l'analyse de l'autodiffusion dans les fluides. Pendant très longtemps, les physiciens ont cru que l'autodiffusion dans les liquides procédait par une activation thermique analogue à celle qui a lieu dans les solides. Aussi la vitesse de diffusion était-elle présentée dans des coordonnées d'Arrhénius et les résultats rapportaient des énergies d'activation. Au cours de ces dernières années, des observations ont été établies, qui montrent que le coefficient d'autodiffusion est approximativement proportionnel à la température. Ce résultat conduit à rompre avec le point de vue traditionnel. Suivant NACHTRIEB [7], l'autodiffusion dans un liquide est un processus coopératif, chaque atome effectuant de petits mouvements de diffusion dans un temps comparable à une période de vibration. Dans les liquides, comme dans les gaz, le concept d'état de transition (ou d'état activé au sens particulier de la «Rate process theory» [8]) est alors dépourvu d'utilité, puisque le fluide est toujours dans un état de transition. Il s'ensuit le résultat important qu'un fluide est un système de particules en état d'autodiffusion permanent et généralisé.

Dans l'introduction de ce travail, nous avons signalé qu'une description de la diffusion matérielle ne devait pas différer essentiellement selon la phase physique du système. Nous avons maintenant suffisamment d'informations qui doivent nous permettre de relier la diffusion lacunaire, cristalline, à la diffusion dans les fluides :

Tout état fluide étant un état de transition pour la diffusion, nous postulons que dans l'état de transition associé au saut lacunaire, la particule diffusante est dans un état fluide:

$$\varrho'_1(p_1 q_1) = \varrho_1^*(p_1 q_1) . \quad (16)$$

La distribution ϱ_1^* représente l'état d'une particule dans la phase fluide ϱ^* du système. Cette relation doit être considérée comme une relation phénoménologique, c'est à dire comme une liaison conceptuelle entre le phénomène de fusion et le phénomène de diffusion lacunaire.

Nous verrons par la suite comment le principe de Gibbs-Jaynes permet d'obtenir à partir de cette relation (16) l'état de transition complet ϱ' du cristal. L'épreuve expérimentale du chapitre IV permettra d'apprécier la validité de la relation phénoménologique.

II. Le procédé des champs auto-consistants

§5. L'état d'équilibre total

Les états antérieur et postérieur au saut sont dits d'équilibre total. Aucune information spécifique à des parties du système n'est alors connue. Nous n'avons dans ces états qu'un renseignement global sur l'énergie thermodynamique $\langle E \rangle$ du cristal:

$$\langle E \rangle = \int \varrho(p q) E(p q) d\Gamma . \quad (17)$$

Cette unique information détermine la distribution ϱ d'équilibre total, grâce au principe de Gibbs-Jaynes. Ainsi, le problème variationnel

$$\delta S[\varrho] = 0 , \quad N[\varrho] = 1 , \quad \int \varrho(p q) E(p q) d\Gamma = \langle E \rangle , \quad (18)$$

conduit par la méthode de Lagrange à la relation nécessaire:

$$\int \delta \varrho [\log \varrho + 1 + \alpha + \beta E(p q)] d\Gamma = 0 \quad (19)$$

où α et β sont les deux multiplicateurs de Lagrange associés aux contraintes (1) et (17). La distribution solution est alors la distribution canonique (Gibbs, 1901) bien connue:

$$\varrho(p q) = \exp \beta [F - E(p q)] . \quad (20)$$

Le paramètre de Lagrange β est lié à la température thermodynamique T par la constante de Boltzman:

$$\beta = \frac{1}{k T} . \quad (21)$$

L'énergie libre F est une constante précisée par la condition de normalisation:

$$\exp - \beta F = \int \exp - \beta E(p q) d\Gamma . \quad (22)$$

L'ignorance que nous avons des forces interatomiques dans les métaux nous mène pour le calcul de F à une impasse. Nous allons rechercher une solution approchée au problème précédent, en nous inspirant de la méthode des champs auto-consistants (Fok, 1930).

Considérons les distributions de la forme particulière:

$$\varrho(p, q) = \varrho_0(p_0, q_0) \varrho_1(p_1, q_1). \quad (23)$$

La meilleure approximation de ce type⁴⁾ à la distribution canonique exacte est solution du problème variationnel (18):

$$\int \delta \varrho_0 [\log(\text{cte } \varrho_0) + \beta \int E(p, q) \varrho_1 d\Gamma_1] d\Gamma_0 = 0, \quad (24)$$

$$\int \delta \varrho_1 [\log(\text{cte } \varrho_1) + \beta \int E(p, q) \varrho_0 d\Gamma_0] d\Gamma_1 = 0. \quad (25)$$

où $d\Gamma = d\Gamma_0 d\Gamma_1$. En faisant varier $\delta \varrho_0$ et $\delta \varrho_1$ séparément, nous obtenons des conditions d'extremum (24, 25) les distributions cherchées:

$$\varrho_0(p_0, q_0) = \frac{1}{C_0} \exp - \beta [E_0(p_0, q_0) + \hat{V}(p_0, q_0)], \quad (26)$$

$$\varrho_1(p_1, q_1) = \frac{1}{C_1} \exp - \beta \bar{V}(p_1, q_1) \quad (27)$$

où

$$\bar{V}(p_1, q_1) = \int V(p, q) \varrho_0(p_0, q_0) d\Gamma_0 \quad (28)$$

est le champ moyen exercé par les particules 2 ... N dans lequel se meut la particule 1, et

$$\hat{V}(p_0, q_0) = \int V(p, q) \varrho_1(p_1, q_1) d\Gamma_1 \quad (29)$$

le champ moyen exercé par la particule 1 sur le reste du cristal. C_0 et C_1 sont deux constantes.

Les distributions (26) et (27) ne sont pas des solutions exactes, mais sont les meilleures distributions à variables séparées qui puissent représenter l'état d'équilibre total du cristal. Dans l'appendice III, nous examinerons les conditions qui valident cette approximation.

Afin d'évaluer l'entropie de l'état d'équilibre total, nous devons normaliser les distributions (26) et (27).

Il est commode de représenter l'état de la particule 1 par la forme:

$$\varrho_1(p_1, q_1) = \exp \beta [F_1 - \bar{V}(p_1, q_1)], \quad (30)$$

F_1 est une constante précisée par la normalisation de ϱ_1 :

$$\exp - \beta F_1 = \int \exp - \beta \bar{V}(p_1, q_1) d\Gamma_1. \quad (31)$$

La constante de normalisation C_0 de la distribution (26)

$$C_0 = \int \exp - \beta [E_0(p_0, q_0) + \hat{V}(p_0, q_0)] d\Gamma_0 \quad (32)$$

⁴⁾ La restriction de la distribution à cette classe de fonctions n'implique pas l'indépendance statistique de la particule 1 vis à vis des particules 2 ... N. En effet, l'état de la particule 1 continue à dépendre de l'état des autres particules ainsi que nous le constaterons.

peut, elle, être évaluée par une méthode de perturbation [Peierls, 1932]. Le calcul détaillé est donné dans l'appendice I. Il vient :

$$\varrho_0(p_0 q_0) = \exp \beta [F_0 + \langle V \rangle - \beta/2 \overline{(\hat{V} - \langle V \rangle)^2} - E_0(p_0 q_0) - \hat{V}(p_0 q_0)] \quad (33)$$

avec la définition de la constante F_0 suivante :

$$\exp - \beta F_0 = \int \exp - \beta E_0(p_0 q_0) d\Gamma_0. \quad (34)$$

Le crochet $\langle \rangle$, la barre $\overline{}$ et le cintre $\widehat{}$ symbolisent les moyennes prises sur les distributions ϱ , ϱ_0 et ϱ_1 respectivement. Les termes $\langle V \rangle$ et $\beta/2 \overline{(\hat{V} - \langle V \rangle)^2}$ sont dans l'ordre les perturbations du premier et second ordre à l'énergie libre F_0 de la distribution ϱ_0 non perturbée par la présence de la particule 1.

L'entropie statistique S du cristal dans l'état d'équilibre total se calcule immédiatement avec la définition (10) :

$$S[\varrho] = S_0[\varrho_0] + S_1[\varrho_1] \quad (35)$$

avec

$$S_0 = -\log \varrho_0 = \beta [\langle E_0 \rangle - F_0 + \beta/2 \overline{(\hat{V} - \langle V \rangle)^2} \dots] \quad (36)$$

et

$$S_1 = -\log \varrho_1 = \beta [\langle V \rangle - F_1]. \quad (37)$$

Introduisons l'énergie thermodynamique

$$\langle E \rangle = \langle E_0 \rangle + \langle V \rangle \quad (38)$$

et négligeons les termes d'ordre supérieur au premier (voir appendice II). Il vient :

$$S = \beta [\langle E \rangle - \langle V \rangle - F_0] + S_1. \quad (39)$$

§6. L'état d'équilibre partiel

L'état de transition peut être considéré comme un état d'équilibre partiel. Cet état de connaissance est de durée brève, relativement à celle de l'état d'équilibre total.

L'état d'une particule dans la phase fluide est donné par la distribution d'équilibre total (30) :

$$\varrho_1^*(p_1 q_1) = \exp \beta^* [F_1^* - \bar{V}^*(p_1 q_1)]. \quad (40)$$

L'astérisque indique les paramètres et distributions du système de particules en phase fluide. Si T_F est la température de fusion du cristal, T^* doit être supérieure à T_F ($\beta^* < \beta_F$).

La relation phénoménologique (16) détermine alors l'état de transition de la particule diffusante :

$$\varrho_1'(p_1 q_1) = \exp \beta^* [F_1^* - \bar{V}^*(p_1 q_1)]. \quad (41)$$

L'espérance mathématique $\langle V \rangle'$ de l'énergie V dans l'état de transition est (3) :

$$\langle V \rangle' = \langle V \rangle^* = \int \bar{V}^*(p_1 q_1) \varrho_1^*(p_1 q_1) d\Gamma_1. \quad (42)$$

Le principe de Gibbs-Jaynes détermine l'état de transition complet ϱ' . Toujours dans l'approximation des champs auto-consistants, la distribution $\varrho'_0(p_0 q_0)$ qui donne la description la plus raisonnable du système de particules $2 \dots N$ dans l'état de transition est solution du problème variationnel:

$$\delta S'_0[\varrho'_0] = 0, \quad N[\varrho'_0] = 1. \quad (43)$$

L'énergie thermodynamique $\langle E \rangle = \langle E_0 \rangle' + \langle V \rangle^*$ n'a d'autre part pas changé:

$$\int \varrho'_0(p_0 q_0) E_0(p_0 q_0) = \langle E_0 \rangle'. \quad (44)$$

A ces conditions générales (43) et (44) s'ajoute la contrainte spécifique:

$$\int \varrho'_0(p_0 q_0) \hat{V}^*(p_0 q_0) d\Gamma_0 = \langle V \rangle^*. \quad (45)$$

En effet, le champ auto-consistant

$$\hat{V}^*(p_0 q_0) = \int V(p q) \varrho_1^*(p_1 q_1) d\Gamma_1 \quad (46)$$

doit être compatible avec l'information (42). La méthode de Lagrange conduit à nouveau à la relation variationnelle:

$$\int \delta \varrho'_0 [\log \varrho'_0 + 1 + \text{cte} + \beta_1 E_0(p_0 q_0) + \beta_2 \hat{V}^*] d\Gamma_0 = 0 \quad (47)$$

dont la solution est:

$$\varrho'_0(p_0 q_0) = \text{cte} \exp - \beta_1 E_0(p_0 q_0) - \beta_2 \hat{V}^*(p_0 q_0) \quad (48)$$

β_1 et β_2 sont les multiplicateurs de Lagrange associés aux contraintes (44) et (45) respectivement. Le terme $\beta_2 \hat{V}^*$ représente la perturbation des particules $2 \dots N$ du bain due à l'excitation de la particule diffusante.

La température statistique β_1 de la partie non perturbée de la distribution ϱ'_0 n'a changé qu'infinitésimalement par rapport à la valeur qu'elle avait dans l'état d'équilibre total⁵⁾:

$$\beta_1 = \beta. \quad (49)$$

Les conditions de convergence d'un développement de perturbation pour le calcul de la constante de proportionnalité dans (48) n'ont pas changé par rapport à celles qui légitimaient l'approximation des champs auto-consistants dans le paragraphe 5. Aussi:

$$\varrho'_0(p_0 q_0) = \exp \beta [F_0 - E_0(p_0 q_0)] \exp \beta_2 [\langle V \rangle^* - \hat{V}^*(p_0 q_0)]. \quad (50)$$

L'entropie statistique S' du cristal dans l'état de transition se calcule alors facilement jusqu'au premier ordre:

$$S'[\varrho'] = S'_0[\varrho'_0] + S'_1[\varrho'_1] \quad (51)$$

avec

$$S'_0 = \beta [\langle E \rangle - \langle V \rangle^* - F_0] \quad (52)$$

⁵⁾ L'énergie moyenne $\langle E_0 \rangle' / N - 1$ dans la contrainte (44) ne s'est modifiée qu'infinitésimalement par rapport à sa valeur $\langle E_0 \rangle / N - 1$ dans l'état d'équilibre total.

et

$$S'_1 = S_1^* = \beta^* [\langle V \rangle^* - F_1^*]. \quad (53)$$

Il vient finalement :

$$S' = \beta [\langle E \rangle - \langle V \rangle^* - F_0] + S_1^*. \quad (54)$$

III. Les fluctuations thermodynamiques hétérophases

§7. La correspondance thermodynamique

La forme symétrique des interactions de paires (6) va nous permettre de faire correspondre les états du chapitre II à des états thermodynamiques bien connus, moyennant l'hypothèse que l'effet de la lacune sur l'état de la particule diffusante soit négligeable. Cette hypothèse est d'autant plus facilement admissible qu'elle coïncide avec la condition de convergence (98) qui légitime le procédé des champs auto-consistants (voir appendice III).

Dans l'état d'équilibre total, la moyenne $\langle E_i \rangle = \langle \sum_{j=i}^N E_{ij} \rangle$ ne dépend pas de l'indice de référence i :

$$\langle E_i \rangle = \int \sum_{j=1}^N E_{ij} \exp \beta \left[F - \sum_{ij}^N E_{ij} \right] d\Gamma. \quad (55)$$

De ce fait :

$$\langle E_i \rangle = \frac{\langle E \rangle}{N}. \quad (56)$$

L'espérance mathématique $\langle V \rangle$ du champ $V(p, q)$ s'exprime (8) ainsi très simplement en fonction de l'énergie thermodynamique du cristal :

$$\langle V \rangle = \frac{2 \langle E \rangle}{N}. \quad (57)$$

De même (38),

$$\langle E_0 \rangle = \frac{N-2}{N} \langle E \rangle. \quad (58)$$

D'autre part, l'entropie statistique S est liée à l'énergie thermodynamique par la relation différentielle bien connue :

$$dS = \beta d \langle E \rangle. \quad (59)$$

Chacune des distributions partielles ϱ_0 et ϱ_1 induisent la même relation :

$$dS_0 = \beta d \langle E_0 \rangle, \quad dS_1 = \beta d \langle V \rangle. \quad (60)$$

Soit

$$dS_0 = \frac{N-2}{N} dS, \quad dS_1 = \frac{2}{N} dS. \quad (61)$$

L'entropie est une forme définie positive; elle obéit au principe de Nernst. Aussi a-t-on les relations intégrales :

$$S_0 = \frac{N-2}{N} S \quad \text{et} \quad S_1 = \frac{2}{N} S. \quad (62)$$

La diminution ΔS d'entropie statistique du cristal consécutive au passage de l'état d'équilibre total à l'état de transition s'écrit donc (39), (54)

$$\Delta S = S' - S = - \frac{2}{N} \left[\frac{\langle E \rangle^* - \langle E \rangle}{k T} - S^* - S \right]. \quad (63)$$

Ce résultat est important. Il montre que la description du saut lacunaire dans les cristaux monoatomiques ne requiert pas la connaissance des forces interatomiques. Les renseignements globaux donnés par les expériences de calorimétrie (énergie, entropie thermostatiques) suffisent. Il n'y a rien de surprenant à cela lorsque nous nous souvenons que la méthode de Gibbs-Jaynes consiste en une généralisation de celle de Gibbs. L'état de transition associé au saut lacunaire peut être considéré heuristique-ment comme une fluctuation thermodynamique hétérophase. La variation d'entropie (63) correspond, taille du système fluctuant mise à part, à la formule donnée par la théorie classique des fluctuations thermodynamiques [9]. Il est évident cependant que seule la théorie de Gibbs-Jaynes permet de traiter de cette façon un système microscopique en forte interaction avec un bain.

§8. *L'effet de volume*

Nous n'avons pas tenu compte encore des effets d'un champ extérieur sur les propriétés statistiques du cristal. Or la pression qui s'exerce sur notre système peut être modifiée indépendamment de la température dans l'expérience. L'entropie du cristal est alors fonction du volume considéré comme un champ extérieur variable agissant sur la distribution par l'intermédiaire d'une part des limites accessibles aux variables de position et d'autre part de la forme du potentiel cristallin [10]. La pression P et la température T déterminent la variation d'entropie due à une modification infinitésimale du volume cristallin v :

$$\frac{\partial S}{\partial v} (\langle E \rangle, v) = \frac{P}{k T}. \quad (64)$$

Comme l'énergie thermodynamique $\langle E \rangle$, le volume v du cristal ne doit pas changer entre l'état d'équilibre total et l'état d'équilibre partiel. Cependant, si dans l'état de transition le volume des particules $2 \dots N$ du bain est modifié, tel un champ extérieur, la fluctuation d'entropie (63) est diminuée du terme⁶⁾

$$- \frac{2}{N} \frac{(v^* - v)}{k T} P \quad (65)$$

représentant la variation conséquente d'entropie du bain. Le terme $-(2/N) (v^* - v)$ définit une fluctuation de volume.

Quand nous avons postulé la relation phénoménologique (16), nous avons identifié l'état de la particule diffusante à l'un des états qui caractérisaient une particule dans un fluide, sans préciser le rôle d'un champ extérieur. Faut-il admettre que la phase fluide sus-dite ait même volume que le cristal, ou plutôt qu'elle soit soumise à la même pression ou encore qu'elle n'ait ni corrélation de pression ou de volume avec la phase cristalline? Nous admettrons dans la suite l'hypothèse d'une fluctuation de pression négligeable. L'arbitraire n'est pas considérable, car l'effet de volume est relativement faible devant l'effet de l'énergie sur les propriétés de diffusion. Le rapport des chaleurs spécifiques à volume C_v et à pression C_p constants donne une évaluation de l'écart qu'on peut introduire ce faisant.

Les grandeurs auxquelles nous nous intéressons sont désormais définies d'un point de vue thermodynamique. Convenons de supprimer les crochets de moyenne pour

⁶⁾ La formule (65) est une conséquence directe de la définition (64).

l'énergie thermodynamique, et d'exprimer l'entropie en unités thermodynamiques grâce à la constante de Boltzman. La différence d'entropie entre les états d'équilibre total et d'équilibre partiel peut s'écrire alors (63), (65) :

$$\Delta S = - \frac{2}{N T} [E^* - E + P (v^* - v) - T (S^* - S)] . \quad (66)$$

§9. La distribution de fluctuation⁷⁾

La distribution $\omega_E(E^* v^*)$ des états de transition $[E^*, E^* + dE^*]$, $[v^*, v^* + dv^*]$ est donnée par l'entropie rapportée à la constante de Boltzman [9] :

$$\omega_E(E^* v^*) = A \exp \frac{\Delta S}{k} \quad (67)$$

A est une constante. Il est plus commode cependant d'utiliser la distribution $\omega(T^* v^*)$ qui donne la probabilité infinitésimale d'observer une fluctuation $[T^*, T^* + dT^*]$, $[v^*, v^* + dv^*]$. Les deux distributions sont liées par le Jacobien de la transformation :

$$\omega(T^* v^*) = \omega_E(E^* v^*) \left| \frac{\partial(E^* v^*)}{\partial(T^* v^*)} \right| . \quad (68)$$

Par conséquent :

$$\omega(T^* v^*) = \text{cte } C_v \exp \frac{\Delta S}{k} . \quad (69)$$

Baptisons $\Delta\Omega$ la fonction suivante :

$$\Delta\Omega(T^* v^*) = (E^* - E) + P (v^* - v) - T (S^* - S) \quad (70)$$

dans laquelle l'énergie E^* et l'entropie S^* sont des fonctions de la température T^* et du volume v^* . La distribution (68) s'écrit :

$$\omega(T^* v^*) = A C_v \exp - \frac{2}{N k T} \Delta\Omega(T^* v^*) . \quad (71)$$

La constante A est déterminée par la normalisation⁸⁾ :

$$A^{-1} = \int_0^\infty \int_0^\infty C_v \exp - \frac{2}{N k T} \Delta\Omega(T^* v^*) dT^* dv^* . \quad (72)$$

Cette intégrale converge rapidement loin de la valeur minimale $\Delta\Omega(T v)$ de $\Delta\Omega(T^* v^*)$. Aussi pour la normalisation (72) nous bornons nous à considérer les petites fluctuations voisines de l'état d'équilibre total :

$$\begin{aligned} \Delta\Omega(T^* v^*) = & \frac{1}{2} (T^* - T)^2 \frac{\partial^2 \Delta\Omega}{\partial T^2} (T v) + \frac{1}{2} (v^* - v)^2 \frac{\partial^2 \Delta\Omega}{\partial v^2} (T v) \\ & + (T^* - T) (v^* - v) \frac{\partial^2 \Delta\Omega}{\partial T \partial v} (T v) + \dots \end{aligned} \quad (73)$$

Or, si κ est le coefficient de compressibilité isotherme,

$$\frac{\partial^2 \Delta\Omega}{\partial T^2} (T v) = \frac{C_v}{T} \quad \frac{\partial^2 \Delta\Omega}{\partial v^2} (T v) = \frac{1}{\kappa v} \quad \frac{\partial^2 \Delta\Omega}{\partial T \partial v} (T v) = 0 . \quad (74)$$

⁷⁾ Pour un calcul détaillé, voir [11].

⁸⁾ Dans ce §, le domaine de variation de T^* et v^* doit naturellement être étendu à tout le domaine possible, de 0 à l'infini.

La distribution (71) peut donc être approchée par une distribution doublement Gaussienne. Les variables T^* et v^* sont statistiquement indépendantes:

$$\omega(T^* v^*) \approx A C_v \exp - \frac{C_o (T^* - T)^2}{N k T^2} \exp - \frac{(v^* - v)^2}{N k T \kappa v}. \quad (75)$$

Les écarts quadratiques moyens de température et de volume sont:

$$\overline{(T^* - T)^2} = \frac{N k T^2}{2 C_v} \quad \overline{(v^* - v)^2} = \frac{\kappa v N k T}{2} \quad (76)$$

L'intégration de (72) à l'aide de l'approximation (75) donne:

$$A^{-1} = (\pi N k T)^{-1} (C_v T \kappa v)^{-1/2}. \quad (77)$$

La distribution de fluctuation (71) est alors complète:

$$\omega(T^* v^*) = \frac{1}{T^{3/2}} \frac{1}{\pi N k} C_v^{1/2} (\kappa v)^{-1/2} \exp - \frac{2}{N k T} \Delta \Omega(T^* v^*). \quad (78)$$

§10. La fréquence du saut lacunaire

La probabilité p d'observer l'état de transition associé au saut lacunaire s'écrit:

$$p = \int_{T_F}^{\infty} \int_{v_a}^{\infty} \omega(T^* v^*) dT^* dv^* \quad (79)$$

v_a est un volume d'activation, déterminé par la condition du §8 sur la fluctuation de pression.

Nous avons dit que la durée de vie τ de l'état de transition était brève. Ce temps de relaxation ne peut être donné⁹⁾ que par une théorie cinétique que nous n'aborderons pas dans ce travail. τ dépend certainement de la température T^* et du volume v^* caractéristiques d'une fluctuation élémentaire, car l'énergie nécessaire à la formation de l'état de transition doit être résorbée dans le cristal suivant un processus à plusieurs phonons. Pour nos préoccupations cependant, il est à présumer que ce temps de relaxation, comme la conductibilité thermique ou la chaleur spécifique, varie peu avec la température ou le volume.

La fréquence Γ de saut d'une lacune est alors:

$$\Gamma = \frac{z}{2} \int_{T_F}^{\infty} \int_{v_a}^{\infty} \frac{1}{\tau} \omega(T^* v^*) dT^* dv^*. \quad (80)$$

La coordonnée z donne le nombre de chemins possibles pour le saut lacunaire, et le facteur $1/2$ traduit la possibilité, équiprobable au saut, d'un retour de la particule diffusante au voisinage du site primaire en corrélation avec la fluctuation hétérophase.

Les fluctuations comptées dans (80) sont larges devant la fluctuation moyenne (76). Aussi évaluons nous Γ avec l'approximation habituelle dans le calcul des

⁹⁾ Nous avons pu estimer l'ordre de grandeur de τ à 10^3 périodes de Debye.

fluctuations [12]¹⁰⁾. Les relations de thermodynamique usuelle ainsi que la définition (70) permettent de calculer les expressions

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Delta \Omega}{\partial T} (T_F v_a) &= C_v \left(1 - \frac{T}{T_F}\right) \\ \frac{\partial \Delta \Omega}{\partial v} (T_F v_a) &= \frac{(C_P - C_v)^{1/2}}{(v T \kappa)^{1/2}} (T_F - T) + (P - P_a)\end{aligned}\quad (81)$$

dans lesquelles $P - P_a$ représente la fluctuation de pression que nous négligerons. Il vient :

$$\Gamma = \frac{z}{8 \pi \delta} \frac{T_F T}{(T_F - T)^2} \frac{N k}{C_v^{1/2} (C_P - C_v)^{1/2}} \exp - \frac{2}{N k T} \Delta \Omega(T_F). \quad (82)$$

Différencions d'autre part la fonction $\Delta \Omega(T^* v^*)$. A pression constante, la variation de (70) se réduit à :

$$d\Delta \Omega(T^*) = C_p \left(1 - \frac{T}{T^*}\right) dT^*. \quad (83)$$

En notant que $\Delta \Omega(T)$ est nulle, nous obtenons par intégration :

$$\Delta \Omega(T_F) = \int_T^{T_F} \left(1 - \frac{T}{T^*}\right) C_P(T^*) dT^* + (T_F - T) \Delta S_F \quad (84)$$

ΔS_F est l'entropie de fusion du cristal. La fréquence du saut lacunaire s'écrit finalement :

$$\begin{aligned}\Gamma &= \frac{z}{8 \pi \delta} \frac{T_F T}{(T_F - T)^2} \frac{N k}{C_v^{1/2} (C_P - C_v)^{1/2}} \\ &\times \exp - \frac{2}{N k T} \int_T^{T_F} \left(1 - \frac{T}{T^*}\right) C_P(T^*) dT^* + (T_F - T) \Delta S_F.\end{aligned}\quad (85)$$

Si les chaleurs spécifiques, ainsi que l'entropie de fusion sont données molaires, alors le nombre N de particules du cristal doit être le nombre d'Avogadro.

IV. L'épreuve expérimentale

§ 11. L'énergie de migration

Le comportement des lacunes est analysé dans l'expérience par l'intermédiaire de propriétés physiques sensibles à leur disparition. Le nombre de puits lacunaires variable d'un cristal à l'autre modifie la cinétique d'annihilation de telle sorte qu'il n'est pas possible d'obtenir une mesure directe de la fréquence de saut lacunaire. Cependant, des paramètres de diffusion caractérisant la dépendance en température ou en pression de la fréquence de saut peuvent être extraits de l'observation d'une

¹⁰⁾ La condition qui valide cette approximation est :

$$T_F - T \gg (T^* - T)^2 \kappa^{1/2}.$$

Avec l'évaluation $3 N k$ de la chaleur spécifique C_v dans la formule (76), il vient la condition :

$$T \ll 0,7 T_F.$$

façon reproductible [13]. Ils constituent les bases des confrontations directes entre mesures et théories.

Le paramètre le plus important est l'énergie E_L^M de migration¹¹⁾. Il traduit la dépendance thermique de la fréquence de saut :

$$E_L^M = - \left(\frac{\partial}{\partial 1/kT} \right)_{P=0} \ln \Gamma. \quad (86)$$

T est la température de recuit du cristal. La variation prépondérante de Γ est donnée par la variation de la fonction exponentielle qui y figure :

$$E_L^M = \frac{2}{N} \left[\int_T^{T_F} C_P dT^* + \Delta H_F \right] (P = 0). \quad (87)$$

ΔH_F est l'enthalpie de fusion du cristal. La table I donne pour différents éléments quelques valeurs de l'énergie de migration (87) calculée à 0,01 eV près.

Cette théorie prévoit donc que l'énergie de migration dépend de la température de recuit. La diminution de ce paramètre est d'environ $5 \cdot 10^{-2}$ eV par 100°K. De plus, l'énergie de migration doit présenter des discontinuités réelles dans les transitions de phase de première espèce, et apparentes dans les transitions de deuxième espèce (points de Curie).

Table I

Energies de migration (87) théoriques d'une lacune en eV pour différentes températures de recuit T

Elément	$T = 0^\circ\text{K}$	200°K	300°K	400°K	500°K
Li	0,28	0,20	0,15	0,09	—
Na	0,25	0,15	0,10	—	—
K	0,23	0,13	0,07	—	—
Al	0,74	0,65	0,60	0,55	0,49
Cu	1,03	0,93	0,88	0,83	0,77
Ag	0,94	0,84	0,79	0,74	0,68
Au	1,01	0,91	0,86	0,80	0,75
Ni	1,49	1,41	1,36	1,30	1,24
Pt	1,72	1,61	1,56	1,51	1,45
Pb	0,43	0,33	0,28	0,22	0,16
Fe	1,63	1,54	1,50	1,44	1,38
Mg	0,70	0,60	0,55	0,50	0,44
Zn	0,52	0,43	0,37	0,32	0,27
Cd	0,45	0,35	0,30	0,24	0,18
Te	0,77	0,68	0,63	0,58	0,52
Bi	0,51	0,42	0,37	0,32	0,26
Ge	1,37	1,26	1,22	1,17	1,11
Ga	0,25	0,17	0,12	—	—
Si	1,95	1,83	1,79	1,75	1,70
W	3,00	2,89	2,84	2,80	2,74
U	1,48	1,39	1,34	1,28	1,22
Λ	0,05	—	—	—	—

¹¹⁾ Ce nom ne traduit évidemment plus le sens qu'a donné la « Rate Process Theory » à ce paramètre.

Table II
Epreuve expérimentale pour le calcul des énergies de migration des lacunes

Métal	Temp. moy. de recuit	E_M exp.	E_M calc.	Traitement	Mesure	Réf.
Au	292°K	0,83 eV	0,86 eV	Trempe	Dilatation	[14]
	322	0,82	0,84	Trempe	Rés. élec.	[15]
	328	0,83	0,84	Trempe	Rés. élec.	[16]
	333	0,82	0,84	Trempe	Rés. élec.	[17]
	370	0,87	0,83	Trempe	Rés. élec.	[18]
Ag	300	0,78	0,79	Ecrouis.	Mod. élas., Rés. élec., Frot. int.	[19]
	390	0,83	0,75	Trempe	Rés. élec.	[20]
	351	0,83	0,76	Trempe	Thermo-élec.	[21]
Al	220	0,62	0,64	Trempe	Rés. élec.	[22]
	300	0,58	0,60	Trempe	Rés. élec.	[23]
Cu	300	0,80	0,88	Trempe	Rés. élec.	[24]
	390	0,85	0,84	Trempe	Rés. élec.	[25]
Ni	540	1,4	1,22	Trempe	Rés. élec.	[26]
	520	1,35	1,23	Ecrouis.	Calor.	[27]
Pt	688	1,38	1,35	Trempe	Rés. élec.	[28]
	612	1,30	1,39	Trempe	Thermo-élec.	[29]
	550	1,42	1,42	Ecrouis.	Rés. élec.	[30]
Fe	568	1,2	1,35	Ecrouis.	Rés. élec.	[31]
Mg	293	0,52	0,55	Ecrouis.	Rés. élec.	[32]
Na	320	(0,03)	(0,09)	D'après l'auto-diffus. et les mesures d'équil. dans le sodium		[33]

Les déterminations expérimentales des énergies de migration des lacunes sont encore rares et controversées. En table II, les valeurs rassemblées sont données avec les températures moyennes de recuit auxquelles elles ont été mesurées, et sont comparées avec les énergies prédites (87). On note en général une excellente concordance, qui semble aller jusqu'en la variation du paramètre avec la température.

Qu'aucune diminution de l'énergie de migration des lacunes n'ait été observée sur les graphiques expérimentaux s'explique simplement: afin que les temps de recuit ne soient ni géologiques, ni d'une fraction de seconde, et qu'ainsi des mesures puissent être entreprises, la température de recuit doit appartenir à un intervalle qui ne saurait excéder 100°K pour la diffusion des lacunes. Or dans cet intervalle de température, la variation prévue de l'énergie de migration (0,05 eV) n'est pas suffisante pour être décelée actuellement.

§12. *Le volume de migration*

Le paramètre qui donne la variation de la fréquence de saut en fonction de la pression est le volume de migration V_L^M . Sa définition expérimentale est:

$$V_L^M = -k T \left(\frac{\partial}{\partial P} \right)_T \ln \Gamma. \quad (88)$$

Avec la relation de Clapeyron

$$\frac{dT_F}{dP} = \frac{\Delta V_F}{\Delta S_F} \quad (89)$$

dans laquelle ΔV_F est le volume de fusion du cristal, il vient :

$$V_L^M = \frac{2}{N} \Delta V_F \left[1 + \frac{C_P(T_F)}{\Delta S_F} \left(1 - \frac{T}{T_F} \right) \right]. \quad (90)$$

Quelques valeurs du volume de migration (90) rapportées au volume atomique V_{at} , à pression nulle et température ambiante, sont données dans la table III.

Table III

Volume de migration (90) des lacunes, pour $P = 0$ et $T = 300^\circ\text{K}$

Elément (V_L^M/V_{at}) :	Au(0,36)	Al(0,35)	Pt(0,35)	Fe(0,31)	Ni(0,30)
	Mg(0,28)	Ag(0,26)	Cu(0,25)	Zn(0,21)	Pb(0,19)
	Cd(0,19)	Na(0,09)	Li(0,08)	K(0,07)	Te(0,07)
	Ga(-0,06)	Bi(-0,12)	Ge(-0,18)		

Il est intéressant de remarquer que pour les cristaux covalents dont le point de fusion est abaissé par une élévation de pression, le volume de migration théorique est négatif. Ceci s'accorde avec l'idée identique émise précédemment par NACHTRIEB [34, p. 99]. La migration des lacunes dans ces cristaux serait favorisée à haute pression.

Pour les éléments qui nous intéressent, une seule valeur du volume de migration est rapportée par l'expérience à ce jour. EMRICK [35] a mesuré dans l'or un volume $V_L^M = 0,15 V_{at}$ à 350°C . Aucune conclusion ne peut être tirée de cette unique valeur. Accordons nous seulement à écrire que les résultats de la table III sont de l'ordre de grandeur des valeurs du volume de migration lacunaire que laissent prévoir les expériences d'autodiffusion et d'équilibre (formation de lacunes) sous pression [36].

Résumé

Dans le saut lacunaire, l'analyse montre qu'entre deux états où la particule diffusante est chaque fois localisée au voisinage d'un site atomique, il est logique d'introduire un état de transition dans lequel la particule diffusante est délocalisée. Or une particule d'un fluide est précisément délocalisée au sens que nous avons donné à ce terme. De plus, il s'avère qu'un fluide est un système de particules en état d'autodiffusion permanent et généralisé. Ces indices nous conduisent à postuler comme relation phénoménologique que l'état de transition de la particule diffusante est un état fluide.

Nous admettons alors pour l'énergie du cristal une forme d'interactions de paires de particules. Le principe de Gibbs-Jaynes généralisant la méthode de Gibbs nous permet de déterminer l'état de transition complet du cristal, puis, dans une approximation de champs auto-consistants, de calculer son entropie. Grâce à la symétrie des interactions de paires, nous pouvons ensuite identifier les grandeurs statistiques obtenues à des grandeurs thermodynamiques bien connues. Le traitement conduit à une expression analytique simple de la fréquence du saut lacunaire, de laquelle nous tirons les paramètres expérimentaux de la diffusion lacunaire. Les énergies et volumes de migration calculés correspondent bien aux valeurs de l'expérience.

Cette théorie est valable pour des réseaux monoatomiques, et ce d'autant mieux que les forces entre particules agissent à grande distance et que la coordinence est grande. Les formules des paramètres de migration obtenues ne sont valables que dans le domaine des températures de recuit inférieures à $0,7 T_F$, domaine suffisant cependant pour traiter le processus de diffusion lacunaire qui a lieu entre $0,2$ et $0,3 T_F$.

Comme résultats directs, la théorie prévoit une diminution de l'énergie de migration en fonction de la température de recuit de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4} \text{ eV/}^\circ\text{K}$. De plus ce même paramètre doit présenter des discontinuités réelles lors de transitions de phase de première espèce, et apparentes dans les transitions de deuxième espèce. Il semble d'autre part que pour quelques cristaux covalents, le volume de migration doive être négatif.

Conclusion

La théorie exposée est loin d'être complète. Elle ne s'applique en effet qu'aux cristaux monoatomiques, et laisse indéterminé le facteur préexponentiel de la fréquence de saut. Les résultats qu'elle fournit sont cependant excellents comparés à ceux produits par d'autres descriptions (appendice IV). La découverte de l'anomalie de Curie du coefficient de diffusion atomique [37, 38] laisse en plus bien augurer de la possibilité d'observer les discontinuités prévues des paramètres de migration.

Deux idées essentielles peuvent être tirées de cette contribution :

1) Le concept de défaut de structure cristalline est un concept statistique, comme le concept de réseau cristallin dont il dérive. Ceci a pour conséquence que la diffusion de ces défauts doit être décrite par l'évolution de distributions statistiques. Le saut de diffusion est alors un processus hors équilibre thermodynamique total dans le cristal.

2) Le phénomène du saut lacunaire est fortement relié au phénomène de la fusion. Dans un cas comme dans l'autre, un ou des sites atomiques ne sont plus définis. Dans le saut lacunaire, cette condition est instable et locale; dans un fluide, elle est permanente et généralisée. Parallèlement, la diffusion matérielle est un processus local et discontinu dans les solides, global et continu dans les fluides.

Concluons par deux brèves perspectives. D'une part, les études de diffusion atomique devraient amener une meilleure compréhension du mécanisme de la cristallisation. D'autre part, le phénomène de croissance des grains durant la recristallisation pourrait bien être dirigé par le mécanisme de fluctuation hétérophase locale [39]. En effet, il s'avère que la température à laquelle la fluctuation hétérophase devient de l'ordre de la fluctuation moyenne ($0,7 T_F$) est curieusement voisine de la température de recristallisation. En tous les cas, l'idée qu'une particule passe d'un réseau cristallin à un autre par une libération analogue à celle que nous avons décrite n'est pas incompatible avec le processus de croissance d'un grain au dépend d'un autre.

Remerciements

Je remercie chaleureusement Monsieur le Professeur B. VITTOZ, en particulier pour la confiance qu'il m'a témoignée. Je lui suis reconnaissant, ainsi qu'à Monsieur le Professeur J.-P. BOREL, de m'avoir transmis le goût de la physique.

Ma gratitude va également à mon collègue Monsieur J. ZAHND. Qu'il soit remercié pour sa disponibilité et pour l'aide qu'il m'a apportée.

Appendice I

Normalisation par la méthode des perturbations

Nous devons évaluer la constante de normalisation (32):

$$C_0 = \int \exp - \beta [E_0(p_0 q_0) + \hat{V}(p_0 q_0)] d\Gamma_0.$$

Développons l'exponentielle en série suivant le champ $\hat{V}$ considéré comme une perturbation à l'énergie E_0 :

$$\exp - \beta \hat{V} = 1 - \beta \hat{V} + \frac{1}{2} \beta^2 \hat{V}^2 \dots \quad (91)$$

Avec la définition (34) de F_0 , il vient:

$$C_0 = \exp - \beta F_0 \left\{ 1 - \beta \int \hat{V} \exp \beta [F_0 - E_0] d\Gamma_0 + \frac{1}{2} \beta^2 \int \hat{V}^2 \exp \beta [F_0 - E_0] d\Gamma_0 \dots \right\}. \quad (92)$$

Les intégrations dans cette expression peuvent être considérées comme les moyennes des champs $\hat{V}$ et $\hat{V}^2$ sur la distribution ϱ_0 :

$$C_0 = \exp - \beta F_0 \left[1 - \beta \bar{\hat{V}} + \frac{1}{2} \beta^2 \bar{\hat{V}^2} \dots \right]. \quad (93)$$

Cette expression ne converge que lentement. Aussi prenons en le logarithme et développons à nouveau en série. Il vient:

$$C_0 = \exp - \beta \left[F_0 + \langle V \rangle - \frac{1}{2} \beta \overline{(\hat{V} - \langle V \rangle)^2} \dots \right]. \quad (94)$$

Cette forme, avec (26), détermine la distribution (33).

Appendice II

La convergence de la méthode des perturbations

La convergence du développement (36) est rapide, et l'expression (39) de l'entropie du cristal est justifiée si le terme du second ordre est négligeable par rapport au terme du premier ordre:

$$\beta \langle V \rangle \gg \frac{1}{2} \beta^2 \overline{(\hat{V} - \langle V \rangle)^2}. \quad (95)$$

Or, tant la valeur moyenne que le carré moyen de l'écart sont proportionnels au nombre de particules n touchées par la perturbation dans l'espace γ_0 [9]:

$$\langle V \rangle = \bar{\hat{V}} = a n; \quad \overline{(\hat{V} - \langle V \rangle)^2} = \overline{(\hat{V} - \bar{\hat{V}})^2} = b n. \quad (96)$$

La fluctuation d'énergie par particule est approximativement de l'ordre de la moitié de l'énergie par particule: $b^{1/2} = 1/2 a$. La condition de convergence rapide (95) peut alors s'écrire:

$$\beta \langle V \rangle \ll 8 n. \quad (97)$$

Mais l'énergie $\langle V \rangle$ est égale à $2/N \langle E \rangle$ (57). Avec le principe d'équipartition, nous pouvons attribuer à l'énergie totale $\langle E \rangle$ la valeur approximative de $3 N k T$. La condition de convergence rapide se réduit à :

$$n \gg 1. \quad (98)$$

Le nombre n de particules atteintes par la perturbation due à la particule 1 dans l'ensemble des particules du bain $2 \dots N$ doit être grand par rapport à l'unité. Cette condition est bien réalisée lorsque les forces interatomiques agissent à grande distance, et que le nombre de plus proches voisins, la coordinence, est grand. C'est le cas des métaux, en particulier.

Appendice III

La légitimité du procédé des champs auto-consistants

Pour légitimer le procédé des champs auto-consistants, il faut montrer que l'entropie approximative, donnée par le procédé,

$$S = \beta [\langle E \rangle - F_0 - F_1] \quad (99)$$

ne diffère que très peu de l'entropie exacte

$$S = \beta [\langle E \rangle - F] \quad (100)$$

donnée par la distribution canonique (20).

A cette fin, explicitons l'énergie libre F (22) :

$$\exp - \beta F = \int \exp - \beta [E_0(p_0 q_0) + V(p q)] d\Gamma_0 d\Gamma_1. \quad (101)$$

Un calcul de perturbation identique à celui de l'appendice I conduit à :

$$\exp - \beta F = \exp - \beta F_0 \int d\Gamma_1 \exp - \beta \left[\bar{V}(p_1 q_1) - \frac{1}{2} \beta \overline{(V - \bar{V})^2} \dots \right] \quad (102)$$

Les mêmes considérations de convergence qu'en appendice II font que nous pouvons traiter le terme du deuxième ordre dans (102) comme une perturbation au terme du premier ordre. Après avoir rappelé la définition (31) de F_1 , nous obtenons :

$$F = F_0 + F_1 - \frac{1}{2} \beta \langle (V - \bar{V})^2 \rangle \dots \quad (103)$$

L'entropie exacte du cristal (100) s'écrit donc suivant le développement :

$$S = \beta \left[\langle E \rangle - F_0 - F_1 + \frac{1}{2} \beta \langle (V - \bar{V})^2 \rangle \dots \right] \quad (104)$$

Les entropies exacte (104) et approchée (99) ne diffèrent donc que par un terme du deuxième ordre, négligeable si la condition (98) est satisfaite, ce qui légitime le procédé des champs autoconsistants.

Appendice IV

Aperçu des résultats de la théorie de Vineyard

Hormis la présente, les théories du saut de diffusion lacunaire font toutes l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique total du cristal durant le phénomène. La

théorie de VINEYARD [5] présente parmi elles une des formes les plus élaborées. Plusieurs auteurs ont calculé avec cette théorie l'énergie de migration d'une lacune dans les métaux en utilisant des potentiels interatomiques divers (table IV).

Table IV
Energies de migration des lacunes calculées selon [5]

Metal	E_L^M	Auteur	Références
Cu	0,6 eV	FUMI	[40]
Cu	0,97	BARTLETT et col.	[41]
Cu	0,42	JOHNSON	[42]
Cu	1	HUTINGTON	[43]
Cu	1,3	DAMASK et col.	[44]
Li	0,0	FUMI	[40]
Li	0,15	TORRENS et col.	[45]
Al	0,66	WYNBLATT	[46]
Al	0,16	TORRENS et col.	[45]

Par ailleurs, SCHOTTKY et col. [47] ont trouvé pour l'or (0,70 eV), l'argent (0,86 eV) et le cuivre (1,06 eV) des valeurs relativement bonnes. Malheureusement, leur résultat est probablement entaché d'une faute de calcul importante [42].

Le volume de migration a été estimé d'une façon analogue par JOHNSON et col. [48], SCHOTTKY et col. [47] dans le cuivre. Les résultats vont de 0,02 à 0,38 V_{at} . La valeur estimée dans l'or est de 0,01 V_{at} [47].

On constate que la théorie de VINEYARD reste encore très académique. Cette difficulté d'application doit-elle être attribuée principalement à l'inadaptation conceptuelle que nous avons relevée ailleurs [6], ou à une méconnaissance momentanée des forces interatomiques dans les cristaux (notamment dans les métaux)? Cette question est encore sans réponse.

Il existe d'autres approches théoriques du saut lacunaire, qui mériteraient par ailleurs de figurer dans un article de revue. La plupart contiennent un ou plusieurs paramètres d'ajustement. Citons seulement l'original traitement de FLYNN [49] qui met bien en évidence le rôle essentiel des positions relatives et non absolues des particules du cristal durant le saut de diffusion.

Références

- [1] J. FRENKEL, *Z. Physik* 35, 652 (1926).
- [2] E. T. JAYNES, *Delaware Seminar: the Foundations of Physics*, Vol. I (Springer-Verlag 1967).
- [3] A. BLANDIN, J. FRIEDEL, G. SAADA, *J. physique*, C3-128 (1966).
- [4] L. BRILLOUIN, *Scientific Uncertainty and Information* (Acad. Press 1964).
- [5] G. H. VINEYARD, *J. Phys. Chem. Solids* 3, 121 (1957).
- [6] J.-J. PALTENGHI, KFA Jülich-conf-2 (vol. II), p. 634 (1968).
- [7] N. H. NACHTRIEB, *Adv. Phys.* 16, 309 (1967).
- [8] H. EYRING, *J. Chem. Phys.* 3, 121 (1935).
- [9] L. D. LANDAU, E. M. LIFSHITZ, *Statistical Physics* (Pergamon 1959).
- [10] R. PICK, *J. physique*, C1-163 (1967).
- [11] J.-J. PALTENGHI, J. ZAHND, *Helv. phys. Acta* 41, 61 (1968).

- [12] R. C. TOLMAN, *The Principles of Statistical Mechanics* (Oxford University Press 1955).
- [13] A. C. DAMASK, G. J. DIENES, *Point Defects in Metals* (Gordon and Breach 1963).
- [14] J. TAKAMURA, *Acta Met.* **9**, 547 (1961).
- [15] R. M. EMRICK, *Phys. Rev.* **122**, 1720 (1961).
- [16] W. SCHÜLE, A. SEEGER et al., *Phys. Stat. Sol.* **2**, 1199 (1962).
- [17] J. E. BAUERLE, J. S. KOEHLER, *Phys. Rev.* **127**, 21 (1962).
- [18] B. G. LAZAREV, O. N. OVCHARENKO, *Sov. Phys. JETP* **36**, 42 (1959).
- [19] R. KAMEL, E. ATTIA, *Acta Met.* **9**, 1047 (1961).
- [20] M. DOYAMA, J. S. KOEHLER, *Phys. Rev.* **127**, 21 (1962).
- [21] S. D. GERTSRIKEN, N. N. NOVIKOV, *Phys. Met. Metallog. (USSR)* **9**, 54 (1960).
- [22] T. FEDERIGHI, *Lattice Defects in Quenched Metals*, p. 228 (Acad. Press 1965).
- [23] C. PANSERI, T. FEDERIGHI, *Phil. Mag.* **3**, 1223 (1958).
- [24] C. BUDIN, F. DENAYROU et col., *C. R. Ac. Sci.* **256**, 1518 (1963).
- [25] P. WRIGHT, J. H. EWANS, *Phil. Mag.* **13**, 521 (1966).
- [26] H. MUGHRABI, A. SEEGER, *Phys. Stat. Sol.* **19**, 251 (1967).
- [27] F. BELL, Thesis (Aachen 1964).
- [28] J. J. JACKSON, dans réf. [22], p. 475.
- [29] S. D. GERTSRIKEN, N. N. NOVIKOV, réf. [21].
- [30] S. MIURA, J. TAKAMURA, N. OGASA, KFA Jülich-conf-2 (vol. I), p. 429 (1968).
- [31] W. GLAESER, H. WEVER, KFA Jülich-conf-2 (vol. II), p. 733 (1968).
- [32] C. J. BEEVERS, *Acta Met.* **11**, 1029 (1963).
- [33] R. FEDER, H. P. CHARBNAU, *Phys. Rev.* **149**, 464 (1966).
- [34] N. H. NACHTRIEB, *Solids under Pressure*, p. 99 (McGraw-Hill 1963).
- [35] R. M. EMRICK, *Phys. Rev.* **122**, 1720 (1961).
- [36] Y. ADDA, J. PHILIBERT, *La diffusion dans les solides* (PUF 1966).
- [37] R. J. BORG, C. E. BIRCHENALL, *Trans. AIME* **218**, 980 (1960).
- [38] F. S. BUFFINGTON, K. HIRANO, M. COHEN, *Acta Met.* **9**, 434 (1961).
- [39] B. VITTOZ, communication personnelle (EPF Lausanne 1968).
- [40] F. G. FUMI, *Phil. Mag.* **46**, 1007 (1955).
- [41] J. M. BARTLETT, G. J. DIENES, *Phys. Rev.* **89**, 848 (1953).
- [42] R. A. JOHNSON, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 75 (1965).
- [43] H. B. HUTINGTON, *Phys. Rev.* **67**, 325 (1942).
- [44] A. C. DAMASK, G. J. DIENES, V. G. WEIZER, *Phys. Rev.* **113**, 781 (1959).
- [45] I. M. TORRENS, M. GERL, KFA Jülich-conf-2 (vol. II), p. 619 (1968).
- [46] P. WYNBLATT, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 215 (1968).
- [47] G. SCHOTTKY, A. SEEGER, G. SCHMID, *Phys. Stat. Solidi* **4**, 419 (1964).
- [48] R. A. JOHNSON, E. BROWN, *Phys. Rev.* **127**, 446 (1962).
- [49] C. P. FLYNN, *Phys. Rev.* **171**, 682 (1968).
- [50] S. A. RICE, *Phys. Rev.* **112**, 804 (1958).
- [51] O. P. MANLEY, *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 244 (1960).
- [52] H. R. GLYDE, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 373 (1967).