

2. ÉQUATION D'ÉTAT AU TROISIÈME ORDRE POUR LES CRISTAUX DU SYSTÈME QUADRATIQUE. Le système quadratique est caractérisé par un axe de symétrie principal d'ordre 4. Dans ce cas, on choisit la base \mathcal{B} de façon que x_3 soit colinéaire à l'axe d'ordre 4. Les relations entre les constantes élastiques des deuxième et troisième ordres sont maintenant (*) :

$$\begin{aligned} \bar{C}_{22} &= \bar{C}_{11}; & \bar{C}_{23} &= \bar{C}_{13}; & \bar{C}_{122} &= \bar{C}_{112}; \\ \bar{C}_{222} &= \bar{C}_{111}; & \bar{C}_{223} &= \bar{C}_{113}; & \bar{C}_{233} &= \bar{C}_{133}. \end{aligned}$$

Si on pose encore

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \bar{C}_{11} + \bar{C}_{12}; & \bar{y} &= \bar{C}_{13}; & \bar{z} &= \bar{C}_{33}; \\ \bar{X} &= \bar{C}_{113} + \bar{C}_{123}; & \bar{Y} &= \bar{C}_{133}; & \bar{Z} &= \bar{C}_{333} & \text{et} & \bar{W}' &= \bar{C}_{111} + 3\bar{C}_{112}, \end{aligned}$$

l'équation d'état (4) est valable pour un cristal du système quadratique et garde la même expression analytique moyennant le remplacement de \bar{W} par \bar{W}' .

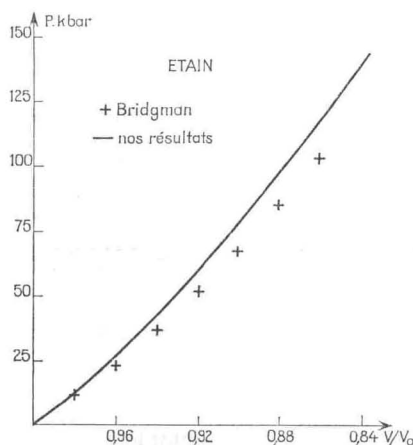


Fig. 3

APPLICATIONS. — Les coefficients inconnus V , $\bar{\gamma}_1$, $\bar{\gamma}_3$ de l'équation d'état (4) peuvent être déterminés en fonction de V_0 , \bar{A}_1^0 , \bar{A}_3^0 , α_1^0 , α_3^0 . Ces quantités sont évaluées dans la configuration initiale notée « zéro » qui correspond à $P = 0$ et $T = T^0$ (température ambiante); $\alpha_1(T)$ et $\alpha_3(T)$ sont respectivement les coefficients de dilatation thermique (fonctions de la température) dans les directions orthogonale et parallèle à l'axe de symétrie principal. Une bonne représentation des variations avec la température des coefficients de dilatation est donnée par les expressions suivantes :

$$(5) \quad \alpha_1(T) = D_{10} + D_{11}T + D_{12}T^2,$$

$$(6) \quad \alpha_3(T) = D_{30} + D_{31}T + D_{32}T^2.$$

De telles égalités peuvent être obtenues à partir de valeurs expérimentales des coefficients de dilatation à différentes températures en utilisant une approximation polynomiale par les moindres carrés. Le tenseur des déformations dû à la dilatation ther-

mique entre les configurations correspondant à $P = 0, T = 0$ et $P = 0, T = T^0$ a pour composantes non nulles :

$$(7) \quad \bar{A}_1^0 = \alpha_1^0 T^0 = D_{10} T^0 + D_{11} (T^0)^2 + D_{12} (T^0)^3,$$

$$(8) \quad \bar{A}_3^0 = \alpha_3^0 T^0 = D_{30} T^0 + D_{31} (T^0)^2 + D_{32} (T^0)^3.$$

Les autres coefficients : $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{W}$ (ou \bar{W}'), $\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}$ sont ensuite évalués ⁽¹⁾ en fonction des quantités mesurées dans l'état initial

$$x^0 = C_{11}^0 + C_{12}^0; \quad y^0 = C_{13}^0; \quad z^0 = C_{33}^0;$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial P} \right)_{T^0}; \quad \left(\frac{\partial y}{\partial P} \right)_{T^0}; \quad \left(\frac{\partial z}{\partial P} \right)_{T^0}.$$

Nous avons appliqué ce qui précède au zinc (hexagonal), au quartz (rhomboédrique) et à l'étain (quadratique). Les coefficients calculés sont :

| | \bar{x} | \bar{y} | \bar{z} | \bar{W} (ou \bar{W}') | \bar{X} | \bar{Y} | \bar{Z} | $\bar{\gamma}_1$ | $\bar{\gamma}_3$ |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|----------------------------|-----------|-----------|-----------|------------------|------------------|
| Zn | 2,11 | 0,55 | 0,72 | -23,0 | -5,0 | -3,3 | -6,5 | 2,40 | 2,26 |
| SiO ₂ | 1,00 | 0,14 | 1,12 | -10,7 | -3,2 | -2,5 | -9,7 | 0,48 | 0,39 |
| Sn | 1,46 | 0,39 | 1,03 | -21,7 | -3,2 | -2,0 | -13,3 | 2,55 | 3,34 |

Ces résultats sont exprimés en 10^{12} dynes/cm², sauf $\bar{\gamma}_1$ et $\bar{\gamma}_3$ qui sont sans dimension.

Nous avons tracé la courbe de compressibilité à température ambiante pour Zn, SiO₂, Sn, à partir de l'équation (4), et nous avons confronté nos résultats aux courbes expérimentales de Bridgman (1948) ⁽⁵⁾ et McWhan (1965-1967) [⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾].

Une théorie au troisième ordre a l'intérêt de faire apparaître la dilatation thermique, les coefficients de Grüneisen liés à la non-linéarité des vibrations des particules et la dépendance par rapport à la pression des modules élastiques. Cependant la température n'apparaît qu'implicitement dans l'énergie libre de vibration et le domaine d'application de cette théorie reste limité.

Pour prendre en compte de manière plus complète les effets thermiques et également pour atteindre des compressions plus élevées (en supposant qu'il ne se produise pas de changement de phase), il est nécessaire d'inclure des termes d'ordre supérieur dans le développement de l'énergie libre. La théorie du troisième ordre telle que nous l'avons développée n'est qu'une étape en vue de l'étude, au quatrième ordre, des effets de pression sur les solides cristallins appartenant aux systèmes qui ont un axe de symétrie principal.

(*) Séance du 28 avril 1975.

(1) M. DELANNOY et G. PERRIN, *Comptes rendus*, 278, série B, 1974, p. 1031.

(2) A. E. H. LOVE, *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity* (4th ed.) Dover Publications, New York, 1944, p. 155-158.

(3) L. THOMSEN, *J. Phys. Chem. Solids*, 31, 1970, p. 2003-2027.

(4) R. F. S. HEARMON, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 331-340.

(5) F. P. BUNDY et H. M. STRONG, *Solid State Physics*, 13, 1962, p. 81-146.

(6) D. B. MCWHAN, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 664-665.

(7) D. B. MCWHAN, *J. Appl. Phys.*, 38, 1967, p. 347-352.

M. D. :

59, rue Cécille-Dinant,
92140 Clamart;

G. P. :

25, rue Auber,
92120 Montrouge.