

Journal de Mécanique,
Vol. 13, n° 4, Décembre 1974.

L'équation d'état du quatrième ordre Application à des solides du système cubique

par

Michèle DELANNOY* et André LACAM*

RÉSUMÉ. — L'équation d'état non linéaire du quatrième ordre, combinée avec la relation d'Hugoniot a été utilisée pour décrire le comportement thermodynamique des solides soumis à des ondes de choc de compression. Il y a accord quasi absolu avec les résultats expérimentaux jusqu'à un taux de compression de 0,8 pour les corps étudiés suivants : aluminium, argent, cuivre, or, sodium, chlorure de sodium, fluorure de lithium et périclase. Il semble possible de calculer une valeur approchée de $(\partial^2 K/\partial P^2)_T|_0$.

ABSTRACT. — The fourth order anharmonic equation of state, combined with the Hugoniot relation, is used to describe the thermodynamic response of eight solids subject to shock-wave compression. There is almost perfect agreement in volume-ratio range to 0.8 for eight materials considered : aluminium, silver, copper, gold, sodium, sodium chloride, lithium fluoride and periclase. It appears possible to deduce an approximate value of $(\partial^2 K/\partial P^2)_T|_0$.

1. Introduction

Thermodynamiquement l'énergie libre f d'un corps est reliée aux paramètres d'état P , V et T par la relation

$$(1) \quad P = - \left[\frac{\partial f}{\partial V} \right]_T$$

D'après les travaux de Leibfried et Ludwig [1] lorsque f est représentée par une expression du quatrième ordre elle se décompose de la façon suivante :

$$(2) \quad f = \varphi(V) + f_s + f^*(T),$$

* C. N. R. S., Laboratoires de Bellevue, 1, place Aristide-Briand, 92190 Bellevue.

où $\varphi(V)$ est l'énergie potentielle, f_s l'énergie libre de vibration et $f^*(T)$ la contribution non linéaire à l'énergie libre qui dépend uniquement de la température. Par conséquent l'avantage de la théorie du quatrième ordre est de tenir compte des effets de température.

La théorie du quatrième ordre implique que :

1° L'énergie potentielle $\varphi(V)$ est développable en série de Taylor jusqu'au quatrième ordre par rapport aux composantes du tenseur lagrangien des déformations A (ou tenseur de Green).

$\varphi(V)$ s'écrit en utilisant la notation de Voigt :

$$(3) \quad \varphi(V) = \varphi' + \frac{V'}{2!} C'_{\alpha\beta} A_\alpha A_\beta + \frac{V'}{3!} C'_{\alpha\beta\gamma} A_\alpha A_\beta A_\gamma + \frac{V'}{4!} C'_{\alpha\beta\gamma\delta} A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\delta$$

Les « primes » caractérisent l'état non déformé. V' est le volume spécifique dans l'état non déformé et les C' les constantes élastiques du second au quatrième ordre.

2° L'énergie libre de vibration, f_s , est donnée par

$$(4) \quad f_s = \sum_j \left[\frac{1}{2} h \omega_j + k T \ln(1 - e^{-h\omega_j/kT}) \right],$$

où les ω_j sont les fréquences propres du solide. La sommation est effectuée sur les j fréquences propres de vibration. h est la constante réduite de Planck, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Dans l'approximation du quatrième ordre, les ω_j sont du second ordre par rapport aux composantes A_{ij} du tenseur de Green. En conséquence, le développement en série de Taylor de f_s par rapport aux A_{ij} doit s'arrêter au second ordre; soit :

$$(5) \quad f_s = f'_s(T) + \left[\left(\frac{\partial f_s}{\partial A_{ij}} \right)_T \right]' A_{ij} + \frac{1}{2!} \left[\left(\frac{\partial^2 f_s}{\partial A_{ij} \partial A_{pq}} \right)_T \right]' A_{ij} A_{pq}$$

où les dérivées sont calculées dans l'état non déformé.

D'après Leibfried et Ludwig [1], d'une part et Thomsen [2], d'autre part,

$$(6) \quad \left[\left(\frac{\partial f_s}{\partial A_{ij}} \right)_T \right]' = -\gamma'_{ij} U'_s$$

et

$$(7) \quad \left[\left(\frac{\partial^2 f_s}{\partial A_{ij} \partial A_{pq}} \right)_T \right]' = - \left(\frac{\partial \gamma_{ij}}{\partial A_{pq}} \right)' U'_s + \gamma'_{ij} \gamma'_{pq} (U'_s - TC'_v),$$

U'_s et C'_v étant, respectivement, l'énergie interne de vibration et la chaleur spécifique à volume constant du solide, dans l'état non déformé. γ_{ij} , le paramètre de Grüneisen est défini ici sous sa forme tensorielle

$$(8) \quad \gamma_{ij} = - \frac{1}{2} F_{ip} \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial A_{pq}} F_{qj},$$

où les F_{lm} sont les composantes du tenseur gradient de la déformation en coordonnées de Lagrange :

$$\left[A_{ij} = \frac{1}{2} (F_{pi} F_{pj} - \delta_{ij}) \right].$$

Dans les relations (6), (7) et (8) on a appliqué l'hypothèse de Grüneisen qui permet de remplacer les fréquences propres ω_j par leur moyenne spectrale $\bar{\omega}$.

3° $f^*(T)$ est la contribution non linéaire à l'énergie libre dans l'équation (2), elle ne dépend que de la température absolue. Examinons le cas particulier des cristaux ayant une structure cubique.

On a alors

$$A_{ij} = A \delta_{ij}$$

ou

$$A = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{V}{V'} \right)^{2/3} - 1 \right).$$

L'équation d'état du quatrième ordre s'écrit dans ce cas à partir de (1) et en utilisant l'expression détaillée de (2) :

$$(9) \quad P(V, T) = -3K' \left(\frac{V}{V'} \right)^{-1/3} \left(A - \frac{3}{2} \Gamma A^2 + \frac{3}{2} \Lambda A^3 - \frac{U'_s}{V'K'} \right. \\ \left. \times \left\{ \frac{1}{3} \gamma' + \left[\lambda - \gamma'^2 \left(1 - \frac{TC'_v}{U'_s} \right) \right] A \right\} \right),$$

où

$$K' = \frac{1}{3^2} \sum_{\alpha, \beta} C'_{\alpha\beta}, \quad \Gamma = \frac{1}{3^3 K'} \sum_{\alpha, \beta, \tau} C'_{\alpha\beta\tau}, \\ \Lambda = \frac{1}{3^4 K'} \sum_{\alpha, \beta, \tau, \kappa} C'_{\alpha\beta\tau\kappa}, \quad \lambda = \frac{1}{3^2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial \gamma_{\alpha}}{\partial A_{\beta}} \right)',$$

et γ' est le paramètre de Grüneisen dans l'état non déformé (en effet $\gamma_{ij} = \gamma\delta_{ij}$ pour un cristal cubique).

Il faut signaler que l'équation du quatrième ordre est en fait une modification au même ordre de l'équation d'état de Mie-Grüneisen :

$$(10) \quad P = -\frac{d\phi}{dV} + \gamma \frac{U_s}{V},$$

équation établie au troisième ordre.

2. Calcul des constantes de l'équation du quatrième ordre

Les constantes V' , K' , γ' , λ , Γ et Λ sont solutions d'un système non linéaire de six équations à six inconnues obtenu en écrivant.

1° l'équation (9) dans l'état zéro défini par $P = 0$, $T = T_0 = 300$ K (qui détermine implicitement V');

2° les dérivées partielles premières de (9) par rapport aux trois paramètres d'état;

3° la dérivée partielle seconde de (9) par rapport à P et

4° en formant les combinaisons appropriées de ces dérivées partielles, calculées dans l'état zéro, on établit les expressions donnant les autres constantes.

Le système obtenu est le suivant [2] :

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} 0 = A_0 - \frac{3}{2} \Gamma A_0^2 + \frac{3}{2} \Lambda A_0^3 - \frac{U'_{s0}}{V' K'} \left\{ \frac{\gamma'}{3} + \left[\lambda - \gamma'^2 \left(1 - \frac{TC'_{r0}}{U'_{s0}} \right) \right] A_0 \right\}, \\ K' = K_0 \left(\frac{V_0}{V'} \right)^{-1/3} \left\{ 1 - 3 \Gamma A_0 + \frac{9}{2} \Lambda A_0^2 - \frac{U'_{s0}}{V' K'} (\lambda - \gamma'^2) \right\}^{-1}, \\ \gamma' = \frac{V' K_0 \alpha_0}{C'_{r0}} \left(\frac{V_0}{V'} \right)^{1/3} \left\{ 1 + 3 \left[\frac{\lambda}{\gamma'} + \gamma' \frac{d \ln C'_r}{d \ln T} \right]_0 A_0 \right\}^{-1}, \\ \lambda = \frac{V'}{C'_{r0}} \left(\frac{V_0}{V'} \right)^{-1/3} \left\{ \alpha_0 K_0 \left(K'_0 - \frac{1}{3} \right) + \left[\frac{\partial K^s}{\partial T} \right]_0 \right\} + \gamma'^2, \\ \Gamma = \frac{K_0}{K'} \left(\frac{V_0}{V'} \right)^{-1} \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_{T_0} + 3 \Lambda A_0, \\ \Lambda = \frac{K_0}{K'} \left(\frac{V_0}{V'} \right)^{-5/3} \\ \times \left\{ K_0 \left(\frac{\partial^2 K}{\partial P^2} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_{T_0} \left[\left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_{T_0} + 1 \right] - \frac{1}{9} \right\}. \end{array} \right.$$

Les quantités affectées de l'indice « 0 » sont calculées dans l'état zéro — K et K^s sont respectivement les modules de compressibilité isotherme et adiabatique et α le coefficient de dilatation thermique volumique. Les cinq premières équations permettent de calculer par itération V' , K' , γ' , λ et Γ en fonction des quantités

$$V_0, \alpha_0, K_0^s, \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_{T|_0} \text{ et } \left(\frac{\partial K^s}{\partial T} \right)_{P|_0}.$$

Ces dernières sont accessibles à l'expérience.

En revanche, il n'existe pas, actuellement, de technique permettant d'accéder à la mesure de $(\partial^2 K / \partial P^2)_{T|_0}$. Il en résulte que le système (11) ne permet pas de calculer Λ .

Toutefois, il existe plusieurs procédés indirects pour calculer Λ . On peut soit faire appel à des considérations théoriques sur les forces interatomiques, soit utiliser les données d'expériences ultrasoniques à pressions moyennes ou l'expérience sur la dynamique des ondes de choc. C'est cette dernière méthode qui va être développée.

Les ondes de choc vont être considérées dans le cadre de la théorie hydrodynamique. Le front d'onde est supposé suffisamment étroit pour être assimilable à une surface de discontinuité. On considère par ailleurs un choc droit, dont le profil est indépendant du temps. Dans ces conditions l'équation d'Hugoniot s'écrit [3] :

$$(12) \quad U_H - U_0 = \frac{1}{2} (P_H + P_0) (V_0 - V_H),$$

U_0 , U_H , V_0 , V_H , P_0 et P_H représentent, respectivement, les énergies internes, les volumes et les pressions devant et derrière le front d'onde : La courbe d'Hugoniot est le lieu des états (P_H, V_H) reliés à l'état (P_0, V_0) par l'équation (12). Comme précédemment nous avons pris un état initial pour lequel $P_0 = 0$, l'équation précédente devient

$$(13) \quad U_H - U_0 = \frac{1}{2} P_H (V_0 - V_H).$$

D'après la théorie du quatrième ordre, U_H est de la forme [1] :

$$(14) \quad U_H = \varphi(V_H) + U_s(V_H, T),$$

TABLEAU

	$(\partial K/\partial P)_T _0$	$\Lambda^{(4)}$	$(\partial^2 K/\partial P^2)_T _0$ kbar ⁻¹ (10 ⁻³)
Al.....	5,19 (*)	24	— 3,91
Ag.....	6,18 (*)	20	— 22,20
Au.....	6,43 (*)	36	— 4,49
Cu.....	5,59 (*)	21	— 9,08
Na.....	3,60 (*)	0	—267,05
LiF.....	5,30 (*)	16	— 17,82
NaCl.....	5,27 (*)	23	— 15,70
MgO.....	3,94 (†)	24	+ 7,59
	4,29 (‡)	—	—
	4,43 (†)	—	—
	4,5 (†)	—	—
	4,8 (‡)	25	+ 1,26

(*) SCHMUNK R. E. et SMITH C. S., *Pressure derivatives of the elastic constants of aluminium and magnesium* (*J. Phys. Chem. Sol.*, vol. 9, 1959, p. 100-112).

(†) DANIELS W. B. et SMITH C. S., *Pressure derivatives of the elastic constants of copper, silver and gold to 10 000 bars* (*Phys. Rev.*, vol. 111, 1958, p. 713-721).

(‡) DANIELS W. B., *Pressure variation of the elastic constants of sodium* (*Phys. Rev.*, vol. 119, 1960, p. 1246-1252).

(§) MC LEAN K. O. et SMITH C. S., *LiI elastic constants and temperature derivatives at 295 K* (*J. Phys. Chem. Sol.*, vol. 33, 1972, p. 275-278).

(¶) POTTER W. N., BARTELS R. A. et WATSON R. W., *The pressure dependence of the elastic constants of the alkali chlorides* (*J. Phys. Chem. Sol.*, vol. 32, 1971, p. 2363-2372).

(*) ANDERSON D. L. et SCHREIBER E., *The pressure derivatives of the sound velocities of polycrystalline magnesia* (*J. Geophys. Res.*, vol. 70, 1965, p. 5241-5248).

(†) CHANG Z. P. et BARSCH G. R., *Pressure dependence of the elastic constants of single crystalline magnesium oxyde* (*J. Geophys. Res.*, vol. 74, 1969, p. 3291-3294).

(‡) SPETZLER H. A. W. et ANDERSON D. L., *Discrepancies in elastic constants data for MgO polycrystals and single crystals* (*J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 54, 1971, p. 520-525).

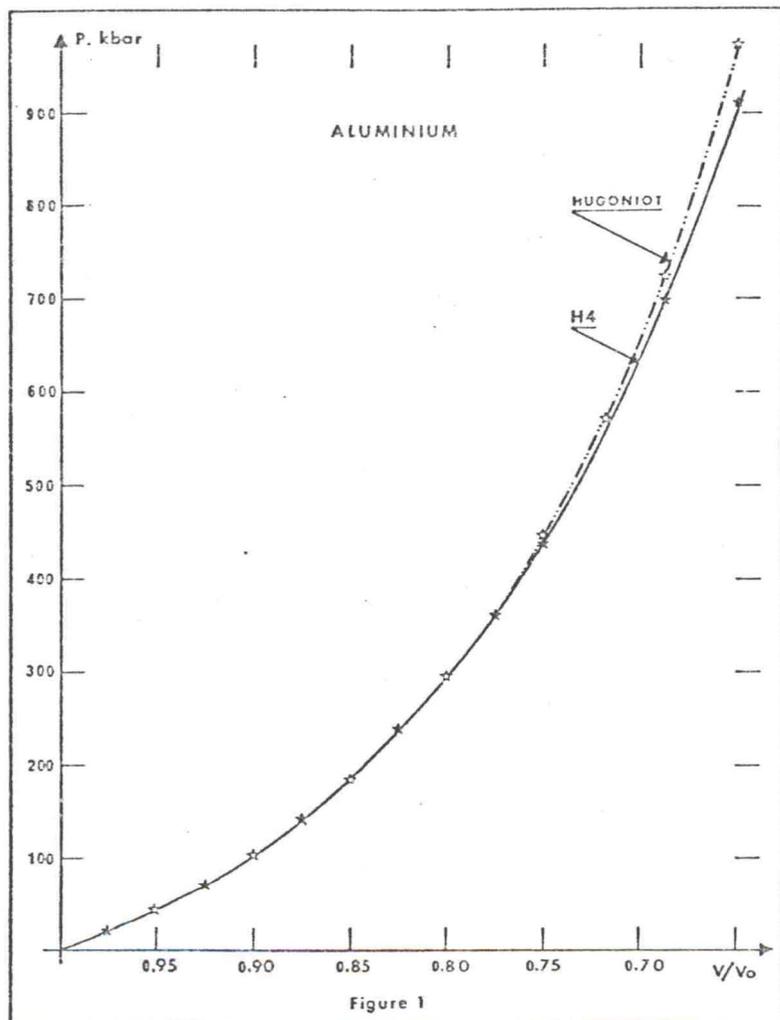
(§) BRIDGMAN P. W., *The physics of high pressure*, G. Bell. and Sons, London, 1952.

(¶) BOGARDUS E. H., *Temperature dependence of the pressure coefficients of elastic constants for NaCl* (*J. Appl. Phys.*, vol. 36, 1965, p. 2504-2513).

(*) Pour chacun des corps étudiés, Λ a été calculé pour au moins trois valeurs de V_H/V_0 (en général pour 0,95, 0,90 et 0,85), la valeur retenue étant la moyenne des valeurs calculées. L'écart absolu entre les valeurs de Λ ainsi obtenues, pour un même corps, n'est jamais supérieur à une unité.

en substituant (13) et (14) dans l'équation de Mie Grüneisen on obtient :

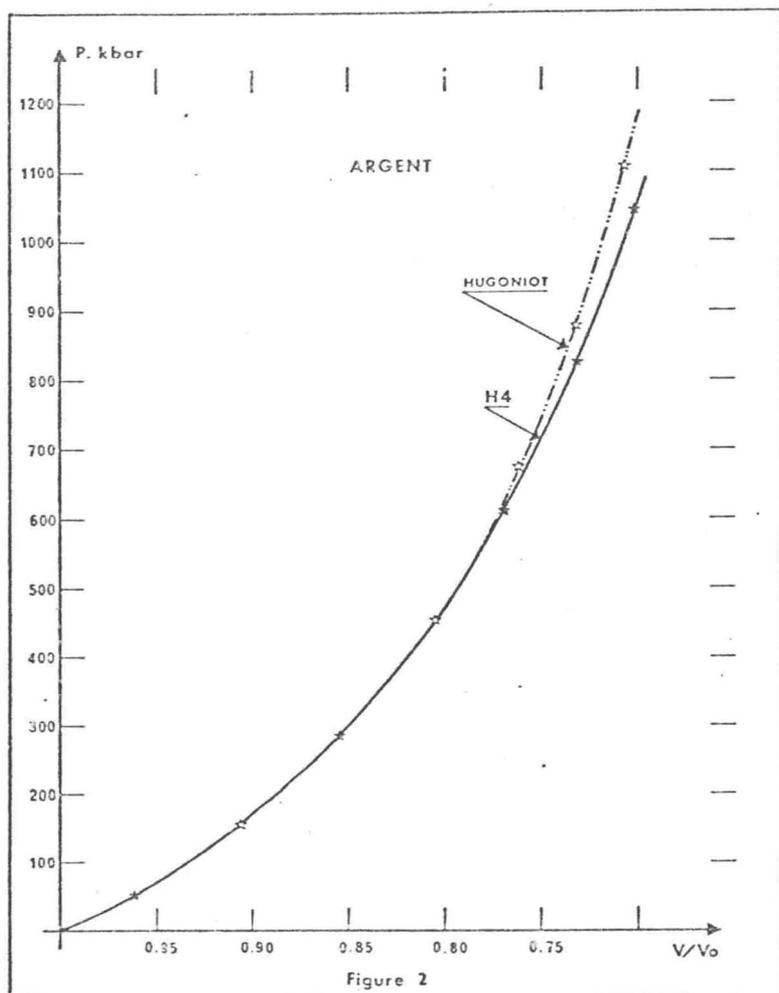
$$(15) \quad P_H = - \left. \frac{d\phi}{dV} \right|_H + \gamma(V_H) \left[\frac{1}{2} P_H \left(\frac{V_0}{V_H} - 1 \right) - \frac{\phi(V_H)}{V_H} + \frac{U_0}{V_H} \right],$$



avec

$$-\frac{d\varphi}{dV}\Big|_H = -3K' \left(\frac{V}{V'}\right)^{-1/3} \left(A - \frac{3}{2}\Gamma A^2 + \frac{3}{2}\Lambda A^3\right).$$

La variation, en fonction du volume, du paramètre de Grüneisen, pour un cristal cubique, est obtenue à partir de la relation (8). Compte tenu



des définitions de γ' et λ on a

$$(16) \quad \gamma(V) = \left(\frac{V}{V'} \right)^{2/3} (\gamma' + 3\lambda A).$$

En un point (P_H, V_H) de la courbe d'Hugoniot, l'équation (15) ne contient qu'une seule inconnue Λ qui peut alors être déduite ([4], [5]).

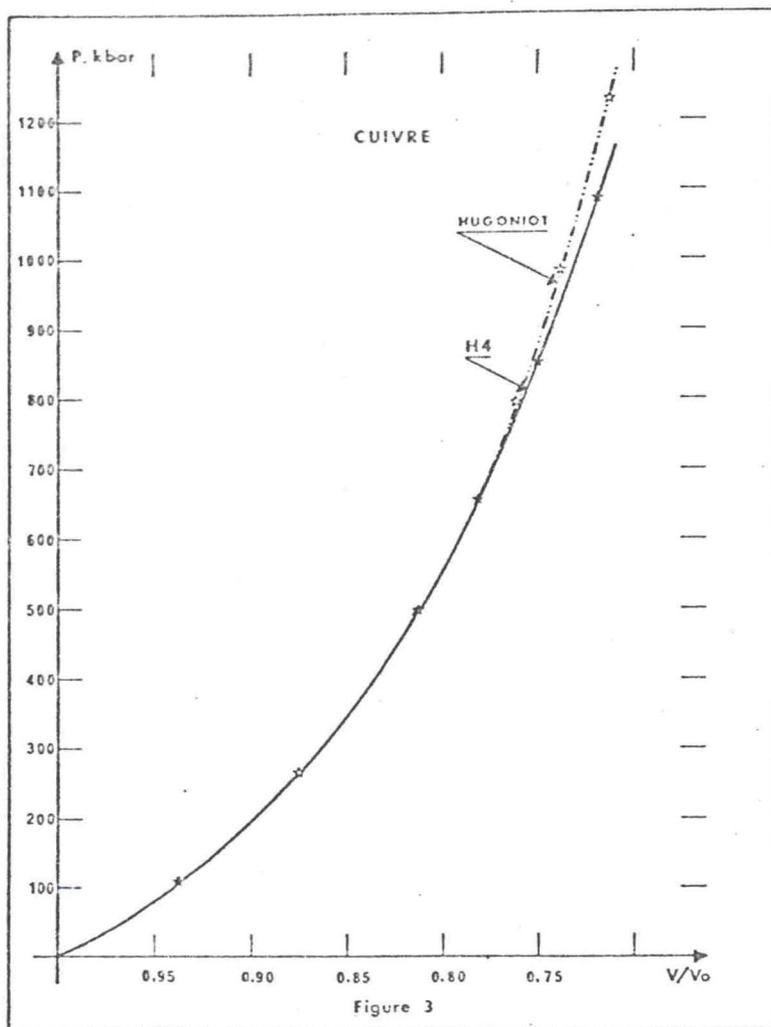


Figure 3

Λ a été calculé ici pour huit solides à structure cubique : cinq métaux : aluminium, argent, cuivre, or et sodium ; deux halogénures alcalins : chlorure de sodium et fluorure de lithium et enfin pour un minéral : périclase. Les valeurs ainsi obtenues sont consignées dans le tableau. On constate que Λ est voisin de 20 pour six des corps étudiés alors que pour l'or on trouve 36 et 0 pour le sodium. Il ne semble donc pas possible de tirer de conclusion générale sur la grandeur de Λ bien que dans le cas présent la valeur moyenne soit de 20 [voir note (5), tableau].

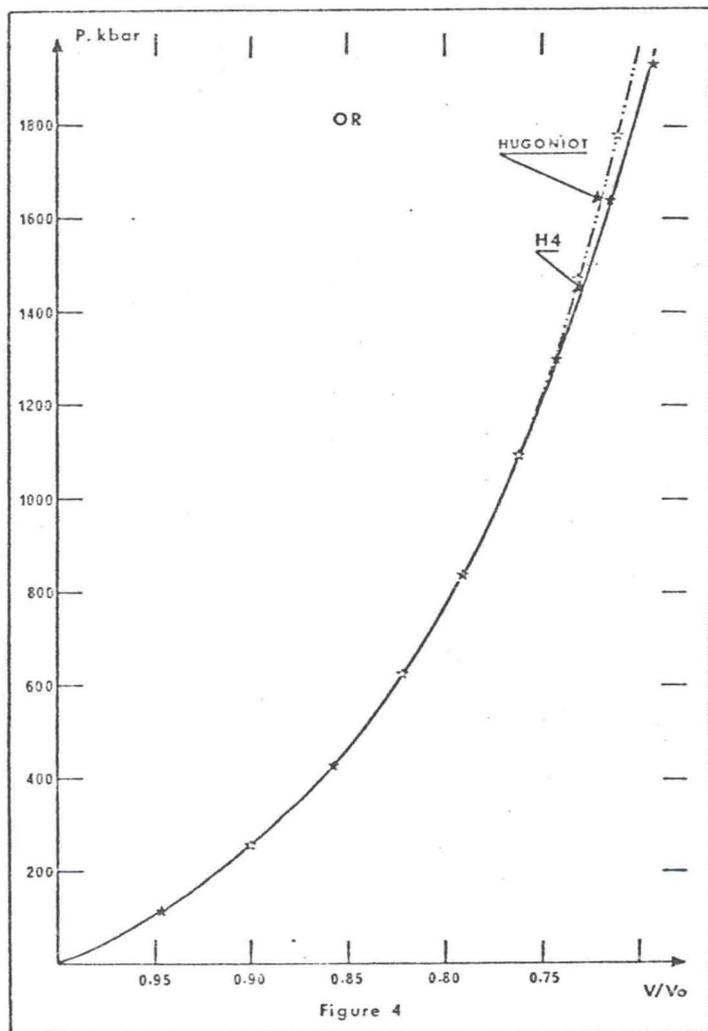


Figure 4

3. Comparaison entre les courbes d'Hugoniot et celles du quatrième ordre

L'équation (15), dans laquelle toutes les constantes sont connues, peut se mettre sous la forme

$$(17) \quad P_4 = \frac{-(d\phi/dV)|_H + \gamma(V_H) \{ [U_0 - \phi(V_H)] | V_H \}}{1 - [\gamma(V_H)/2] [(V_0/V_H) - 1]}$$

Équation qui a permis de tracer la courbe du quatrième ordre [lieu des points (P_4 , V_H) pour les huit solides précités]. Les figures de 1 à 8 montrent la comparaison entre les courbes ainsi obtenues avec les expérimentales d'Hugoniot ([6] à [9]).

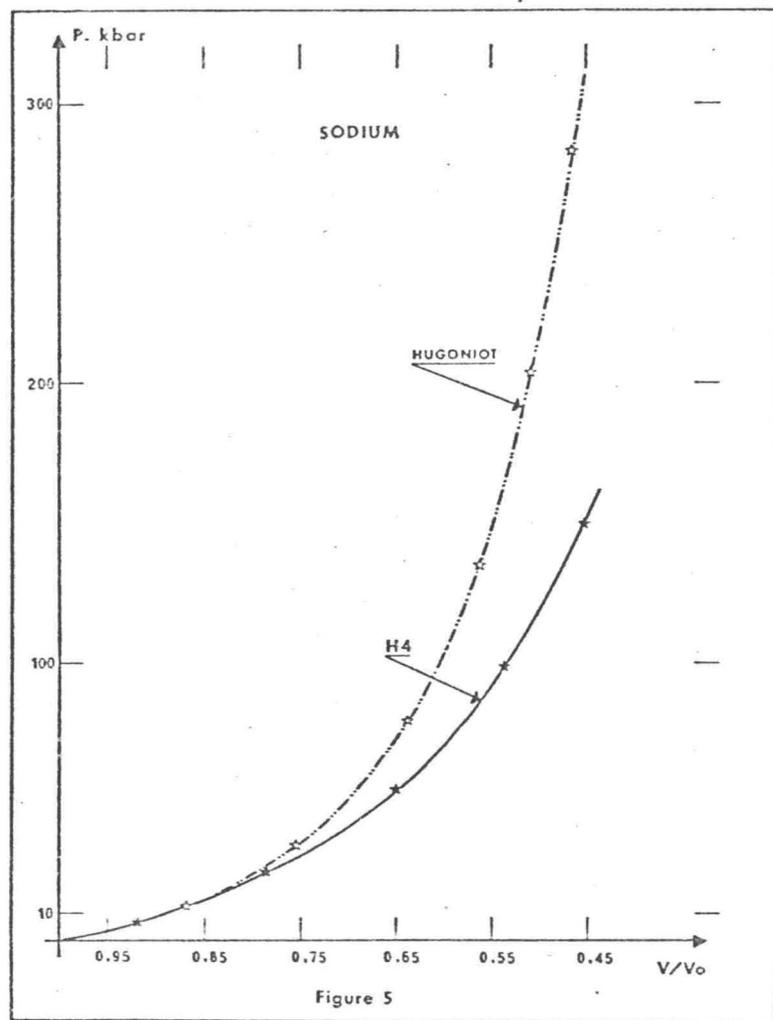
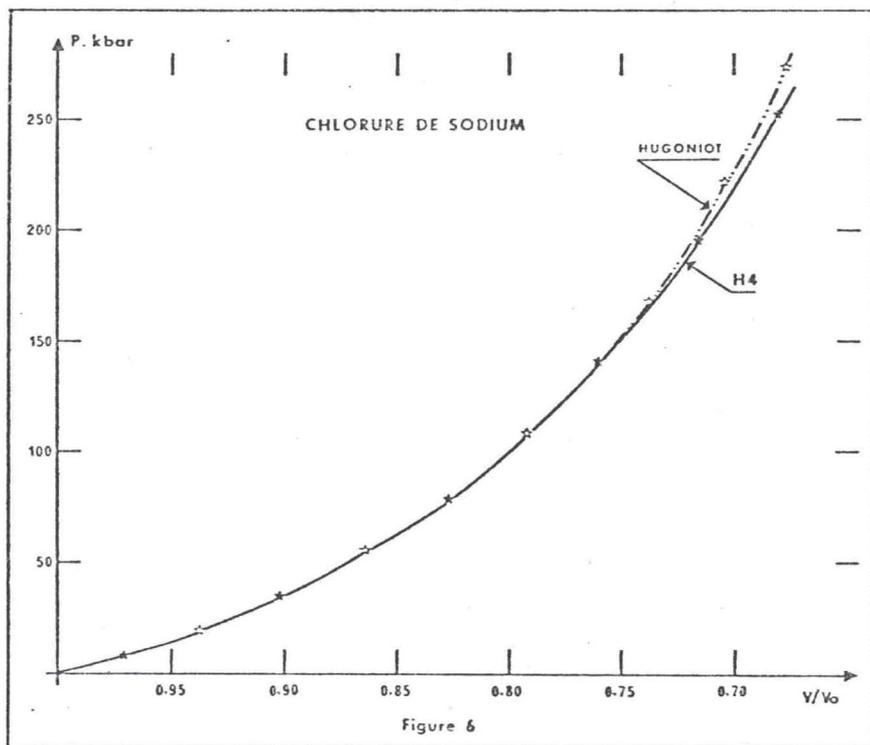


Figure 5

Pour les huit corps considérés, on peut remarquer que les deux types de courbes sont confondus pour des valeurs du rapport V_H/V_0 comprises entre 1 et 0,825.

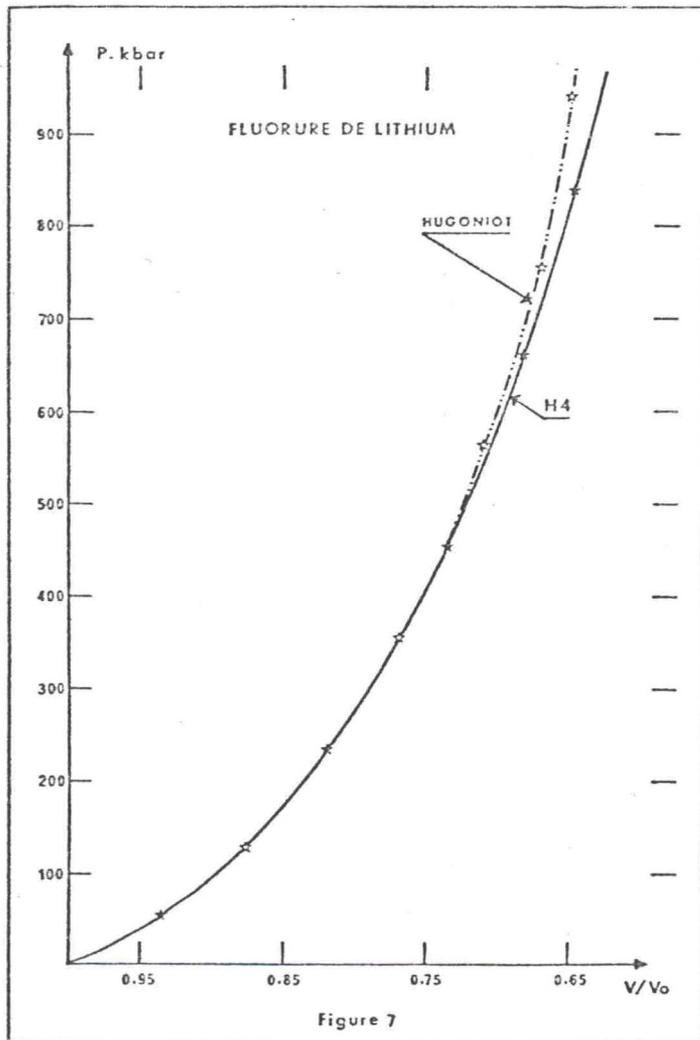
L'accord ainsi obtenu paraît ne dépendre ni de la nature du corps étudié. (Les résultats sur l'argent et le cuivre, d'une part, et sur le périclase, d'autre part, sont presque identiques) ni de la compressibilité intrinsèque des solides (le sodium est nettement plus compressible que les autres corps.)



En conclusion, l'accord observé entre la théorie et l'expérience, se poursuit dans un domaine de pression relativement large; ainsi la concordance est quasi totale jusqu'à 400 kbar pour le fluorure de lithium, 580 kbar pour le cuivre et le périclase et 1 000 kbar pour l'or.

4. Déduction de $(\partial^2 K/\partial P^2)_T|_0$

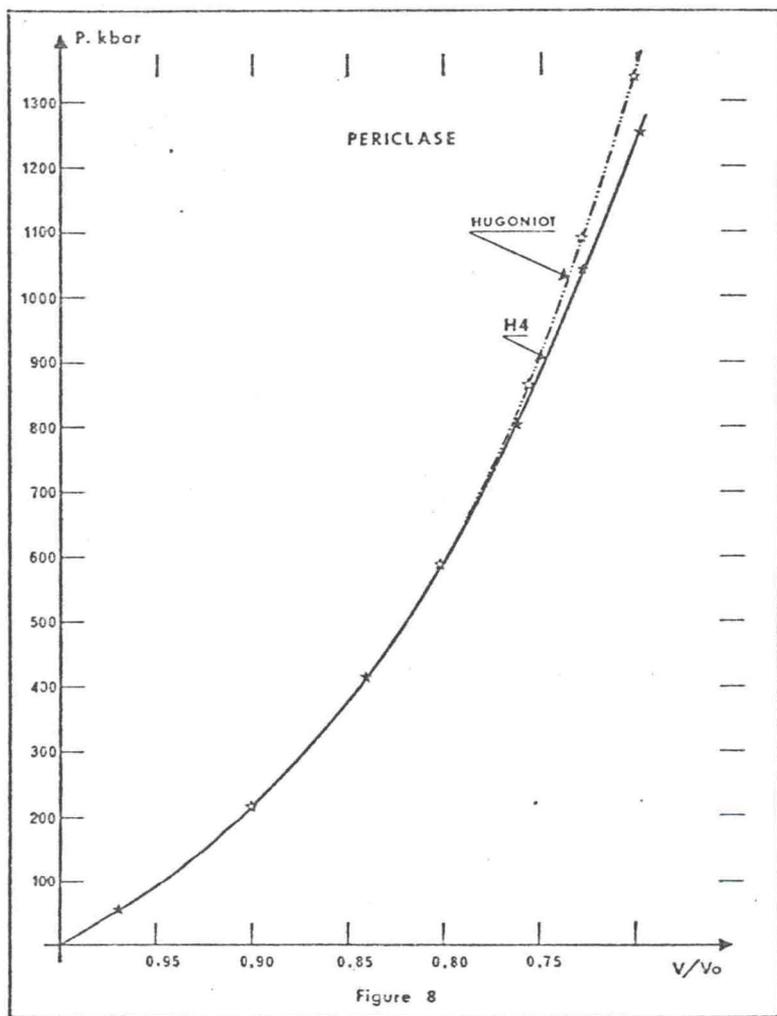
Ainsi que nous l'avons mentionné, il n'existe pas, à notre connaissance, de méthode expérimentale permettant d'accéder à $(\partial^2 K/\partial P^2)_T|_0$, dans l'état actuel des techniques. Il apparaît possible, en utilisant la théorie du quatrième ordre, d'avoir un ordre de grandeur de cette quantité.



En effet, Λ ayant été déterminée, il ne subsiste plus dans l'équation correspondante du système (11) qu'une seule inconnue qui est précisément la quantité envisagée. Cette dernière est alors donnée par l'expression

$$(19) \quad \left(\frac{\partial^2 K}{\partial P^2} \right)_{T,0} = \frac{1}{K_0} \left\{ \frac{K'}{K_0} \left(\frac{V_0}{V'} \right)^{5/3} \Lambda - \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_{T,0} \left[\left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_{T,0} + 1 \right] + \frac{1}{9} \right\}.$$

Les valeurs pour les huit corps précités sont indiquées dans le tableau. On remarque que seule la valeur obtenue pour le périclase est positive



alors que les autres sont toutes négatives. Cette singularité peut éventuellement s'expliquer par la très grande incertitude avec laquelle est obtenue $(\partial K/\partial P)_T|_0$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LEIBFRIED G. et LUDWIG W., *Theory of anharmonic effects in crystals (Sol. State Phys.*, vol. 12, 1963, p. 275-444).
- [2] THOMSEN L., *The fourth order anharmonic theory : elasticity and stability (J. Phys. Chem. Sol.*, vol. 33, 1972, p. 363-377).

- [3] RICE M. H., MC QUEEN R. G. et WALSH J. M., *Compression of solids by strong shock-waves* (*Sol. State Phys.*, vol. 6, 1958, p. 1-63).
- [4] DELANNOY M. et LACAM A., *Équation d'état non linéaire du quatrième ordre. Application aux ondes de choc de compression* (*C. R. Acad. Sc.*, Paris, t. 273, série A, 1971, p. 1079-1082).
- [5] DELANNOY M., *Application de la théorie non linéaire du quatrième ordre aux ondes de choc de compression dans les solides cristallins à structure cubique*, [Thèse de 3^e cycle, Paris, 1971 (non publiée)].
- [6] CARTER W. J., MARSH S. P., FRITZ J. N. et MC QUEEN R. G., *The equation of state of selected materials for high-pressure references* [*Symposium on the accurate characterization of high-pressure environment*, Gaithersburg, Maryland, 1968 (*N. B. S. Special Publication*, vol. 326, 1971, p. 147-166)].
- [7] MC QUEEN R. G. et MARSH S. P., *Equation of state of nineteen metallic elements from shock-waves measurements to two megabars* (*J. Appl. Phys.*, vol. 31, 1960, p. 1253-1269).
- [8] AL'TSHULER L. V., PAVLOVSKII M. N., KULESHOVA L. V. et SIMAKOV G. V., *Investigation of alkali-metal halides at high pressure and temperatures produced by shock compression* (*Soviet Phys. Sol. State*, vol. 5, 1963, p. 203-211).
- [9] KORMER S. B., SINITSYN M. V., FUNTIKOV A. I., URLIN V. D. et BLINOV A. V., *Investigation of the compressibility of five ionic compounds at pressures up to five megabars* (*Soviet Phys. J. E. T. P.*, vol. 47, (20), 1965, p. 812-859).
- [10] FRITZ J. N., MARSH S. P., CARTER W. J. et MC QUEEN R. G., *The Hugoniot equation of state of sodium chloride in the sodium chloride structure* (*N. B. S. Special Publication*, vol. 326, 1971, p. 201-217).

(Manuscrit reçu le 2 juillet 1973.)