

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — Équation d'état au troisième ordre pour les solides cristallins appartenant aux systèmes qui ont un axe de symétrie principal. Note de M<sup>lle</sup> Michèle Delannoy et M. Gérard Perrin, présentée par M. Paul Germain.

On étudie un développement en série de Taylor (au troisième ordre par rapport aux composantes du tenseur des déformations de Green-Lagrange) de la pression s'exerçant sur un solide cristallin. On obtient une équation d'état dont l'expression analytique a la même forme pour les cristaux des systèmes hexagonal, rhomboédrique et quadratique. La formulation générale est ensuite appliquée au calcul des courbes de compressibilité isotherme du zinc, du quartz et de l'étain.

Dans une précédente Note <sup>(1)</sup> nous avons étudié une équation d'état au troisième ordre pour les solides cristallins appartenant uniquement au système hexagonal. Nous avons pour but de généraliser ce modèle d'équation d'état à tous les systèmes cristallins qui possèdent un axe de symétrie principal d'ordre supérieur ou égal à 3; dans ces systèmes chaque axe de symétrie (autre que l'axe principal) est orthogonal à l'axe principal, de plus chaque plan de symétrie passe par cet axe ou lui est orthogonal <sup>(2)</sup>. Le fondement d'une théorie au troisième ordre est contenu dans le développement suivant de l'énergie libre  $f$  du cristal :

$$(1) \quad f(\bar{A}, T) = f(0, T) + \frac{\bar{V}}{2!} \bar{C}_{ijkl} \bar{A}_{ij} \bar{A}_{kl} + \frac{\bar{V}}{3!} \bar{C}_{ijklmn} \bar{A}_{ij} \bar{A}_{kl} \bar{A}_{mn} - \bar{\gamma}_{ij} \bar{A}_{ij} \bar{e}_{vib}(T),$$

les indices  $i, j, \dots$  variant de 1 à 3.  $\bar{C}_{ijkl}$  et  $\bar{C}_{ijklmn}$  sont les constantes élastiques des deuxième et troisième ordres évaluées dans la configuration naturelle du solide (notée partout avec une barre) pour laquelle le volume spécifique est  $\bar{V}$ . Les  $\bar{\gamma}_{ij}$  sont les composantes du tenseur de Grüneisen ( $\bar{\gamma}$ );  $\bar{e}_{vib}(T)$  est l'énergie interne spécifique due aux vibrations des particules autour de la configuration naturelle, fonction uniquement de la température absolue  $T$ . Enfin, les  $\bar{A}_{ij}$  sont les composantes du tenseur de Green-Lagrange ( $\bar{A}$ ) mesurant la déformation de la configuration naturelle (pression  $P = 0$ , température  $T = 0$ ) à la configuration d'équilibre (pression  $P$ , température  $T$ ). On a

$$\bar{A}_{ij} = \frac{1}{2} (\bar{F}_{ki} \bar{F}_{kj} - \delta_{ij}),$$

où les  $\bar{F}_{ij}$  sont les éléments de la matrice gradient de la déformation ( $\bar{F}$ ). L'égalité (1) est valable pour les cristaux de toutes symétries. La pression d'équilibre  $P$  est ensuite donnée par l'équation

$$(2) \quad P = -\frac{1}{3\bar{V}} (\delta_{ij} + 2\bar{A}_{ij}) \left( \frac{\partial f}{\partial \bar{A}_{ij}} \right)_T,$$

qui résulte de l'application du premier principe de la thermodynamique.

L'expression (1) permet également d'obtenir, en fonction de la déformation et de la température, les modules élastiques isothermes du solide cristallin sous la forme <sup>(3)</sup> :

$$(3) \quad C_{ijkl}(\bar{A}, T) = -P \delta_{ijkl} + \frac{\bar{V}}{V} \bar{F}_{im} \bar{F}_{jn} \bar{F}_{kp} \bar{F}_{lq} (\bar{C}_{mnpq} + \bar{C}_{mnpqrs} \bar{A}_{rs}),$$

avec

$$\delta_{ijkl} = -\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ij} \delta_{ik} + \delta_{il} \delta_{jk}.$$

1. ÉQUATION D'ÉTAT AU TROISIÈME ORDRE POUR LES CRISTAUX DES SYSTÈMES RHOMBOÉDRIQUE ET HEXAGONAL. — Les systèmes rhomboédrique et hexagonal sont caractérisés respectivement par un axe de symétrie principal d'ordre 3 et d'ordre 6. Dans ce paragraphe les composantes des tenseurs sont rapportées à la base orthonormée directe  $\mathcal{B}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)$  telle que  $\mathbf{x}_3$  soit colinéaire à l'axe d'ordre 3 ou d'ordre 6. On sait que la symétrie d'un cristal est reliée à la symétrie de ses propriétés physiques par le principe de Neumann. Ainsi,

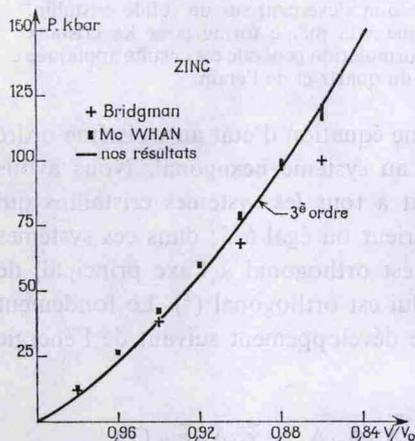


Fig. 1

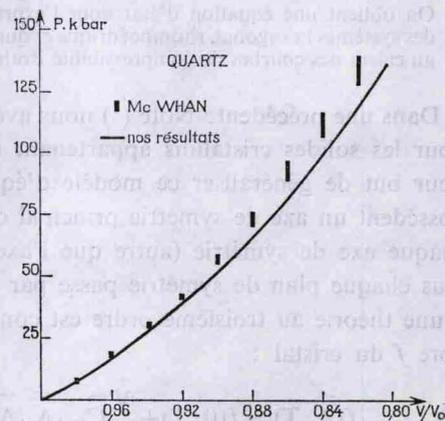


Fig. 2

pour un cristal du système hexagonal ou rhomboédrique, on a les relations suivantes entre les constantes élastiques <sup>(4)</sup> :

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

en utilisant la notation générale de Voigt.

D'autre part, en compression uniforme, les seules composantes non nulles dans  $\mathcal{B}$  des tenseurs de Green-Lagrange ( $\bar{A}$ ) et de Grüneisen ( $\bar{\gamma}$ ) sont respectivement :  $\bar{A}_1, \bar{A}_2 = \bar{A}_1, \bar{A}_3$  et  $\bar{\gamma}_1, \bar{\gamma}_2 = \bar{\gamma}_1, \bar{\gamma}_3$ . Les formules (1) et (2), compte tenu de ce qui précède, conduisent à l'équation d'état, valable à la fois pour les cristaux du système hexagonal et du système rhomboédrique :

$$(4) \quad P = -\frac{\bar{V}}{3\bar{V}} \left( 2(\bar{x} + \bar{y})\bar{A}_1 + (4\bar{x} + \bar{W} + \bar{X})\bar{A}_1^2 + 2\bar{W}\bar{A}_1^3 + (2\bar{y} + \bar{z})\bar{A}_3 \right. \\ \left. + \left( 2\bar{z} + \bar{Y} + \frac{\bar{Z}}{2} \right) \bar{A}_3^2 + \bar{Z}\bar{A}_3^3 + 2(4\bar{y} + \bar{X} + \bar{Y})\bar{A}_1\bar{A}_3 + 6\bar{X}\bar{A}_1^2\bar{A}_3 \right. \\ \left. + 6\bar{Y}\bar{A}_1\bar{A}_3^2 - \frac{\bar{e}_{\text{vib}}(T)}{\bar{V}} [2\bar{\gamma}_1(1 + 2\bar{A}_1) + \bar{\gamma}_3(1 + 2\bar{A}_3)] \right),$$

où l'on a posé

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \bar{C}_{11} + \bar{C}_{12}; & \bar{y} &= \bar{C}_{13}; & \bar{z} &= \bar{C}_{33}; \\ \bar{W} &= 2\bar{C}_{111} + 3\bar{C}_{112} - \bar{C}_{222}; & \bar{X} &= \bar{C}_{113} + \bar{C}_{123}; & \bar{Y} &= \bar{C}_{133}; & \bar{Z} &= \bar{C}_{333}. \end{aligned}$$

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  $\bar{W}'$ .

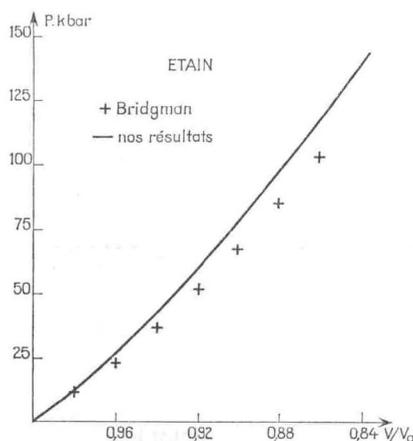


Fig. 3

APPLICATIONS. — Les coefficients inconnus  $V$ ,  $\bar{\gamma}_1$ ,  $\bar{\gamma}_3$  de l'équation d'état (4) peuvent être déterminés en fonction de  $V_0$ ,  $\bar{A}_1^0$ ,  $\bar{A}_3^0$ ,  $\alpha_1^0$ ,  $\alpha_3^0$ . 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 <sup>(1)</sup> 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 <sub>2</sub> .....	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/cm<sup>2</sup>, sauf  $\bar{\gamma}_1$  et  $\bar{\gamma}_3$  qui sont sans dimension.

Nous avons tracé la courbe de compressibilité à température ambiante pour Zn, SiO<sub>2</sub>, Sn, à partir de l'équation (4), et nous avons confronté nos résultats aux courbes expérimentales de Bridgman (1948) <sup>(5)</sup> et McWhan (1965-1967) [<sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup>].

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.