

Classification
Physics Abstracts
 7.400 — 7.420 — 7.220

ÉTUDE D'UNE ÉQUATION D'ÉTAT AU TROISIÈME ORDRE. APPLICATION AU MAGNÉSIUM, AU ZINC ET AU QUARTZ

M. DELANNOY

Centre Scientifique et Polytechnique, place du 8 Mai 1945, 93206 Saint-Denis, France

G. PERRIN

Université de Rennes, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cedex, France

(Reçu le 29 octobre 1975, révisé le 5 février 1975 et le 20 mai 1975, accepté le 19 juin 1975)

Résumé. — En utilisant la théorie des déformations finies d'un solide élastique en évolution isotherme, on détermine un modèle d'équation d'état valable pour les solides cristallins du système hexagonal et pour ceux du système rhomboédrique. Cette équation d'état est obtenue en développant l'énergie de déformation en série de Taylor du troisième ordre par rapport au tenseur qui mesure la déformation à partir de l'état naturel (pression $P = 0$, température $T = T^0$). On peut interpréter les groupements de constantes élastiques des deuxième et troisième ordres qui apparaissent dans cette équation à l'aide des modules élastiques usuels et de leurs dérivées par rapport à la pression. Enfin, on utilise l'équation d'état du troisième ordre pour calculer les courbes de compressibilité à température ambiante du magnésium, du zinc et du quartz et on les compare aux courbes expérimentales.

Abstract. — Using the theory of finite deformation of an elastic solid in isothermal evolution, we determine an equation of state for the case of hexagonal and trigonal crystals. This equation of state is obtained by expanding the strain energy as a Taylor series, truncated at the third-order, in the tensor which measure the strain from the natural state (pressure $P = 0$, temperature $T = T^0$). We can interpret the combinations of second and third-order elastic constants in terms of usual elastic moduli and of their pressure derivatives. Finally, using the third-order equation of state, we calculate room-temperature isotherms for magnesium, zinc and quartz, and we compare our results with the experimental values.

1. Introduction. — L'étude des déformations finies d'un solide cristallin, assimilé à un milieu continu, est un problème difficile en raison du nombre important de données et d'inconnues qui entrent en jeu. L'énergie potentielle de déformation fait intervenir au moins des termes du troisième ordre par rapport aux déformations et l'expression de cette énergie devient très difficile à formuler si l'on n'envisage pas des cristaux possédant un haut degré de symétrie. L'objet de ce travail est l'étude du comportement à haute pression des solides cristallins appartenant aux systèmes hexagonal et rhomboédrique. Dans un tel cas, on sait que les transformations, dues à de hautes pressions, qui interviennent dans les caractéristiques mécaniques du solide, sont plus importantes que celles dues aux contraintes de cisaillement; le tenseur des contraintes peut donc être considéré comme un tenseur purement sphérique.

Après quelques rappels sur la thermoélasticité des déformations finies d'un solide élastique et sur la symétrie des systèmes hexagonal et rhomboédrique,

nous avons formé une équation d'état valable à la fois pour les cristaux du système hexagonal et du système rhomboédrique. Cette équation d'état permet de déterminer, pour chaque solide cristallin des deux systèmes étudiés, la courbe de compressibilité isotherme à température ambiante.

Nous avons choisi d'appliquer l'équation d'état obtenue au magnésium, au zinc et au quartz, et nous avons comparé nos résultats avec les valeurs expérimentales trouvées dans la littérature.

2. Rappel sur les équations de la thermoélasticité. — La théorie classique de la thermoélasticité non linéaire est un point de départ naturel pour traduire mathématiquement le comportement mécanique d'un solide cristallin en déformations finies. Cette théorie est un modèle physiquement réaliste [1] pour les déformations réversibles des cristaux soumis à de hautes pressions.

Considérons un solide cristallin en compression hydrostatique et prenons comme configuration de

référence l'état naturel du solide, qui correspond à une pression nulle et à une température absolue uniforme T_0 . Soient respectivement a_i et x_i , l'indice variant de 1 à 3, les coordonnées, par rapport à un même repère orthonormé, d'une particule, dans la configuration de référence et dans la configuration après déformation définie par la pression P et par la température absolue T .

La déformation est décrite par le tenseur symétrique de Green-Lagrange (\mathbf{A}), de composantes :

$$A_{ij} = \frac{1}{2}(F_{ki} F_{kj} - \delta_{ij}) \quad (1)$$

où $F_{ij} = \partial x_i / \partial a_j$ sont les composantes du gradient de la déformation. Nous utilisons toujours la convention d'Einstein impliquant une sommation sur les indices muets répétés.

Soit $f(T, \mathbf{A})$, l'énergie libre spécifique, le premier principe de la thermodynamique permet d'écrire [1] :

$$df(T, \mathbf{A}) = -s dT + \omega \quad (2)$$

où s est l'entropie spécifique et ω le travail élémentaire reçu au cours de la déformation.

Le second principe de la thermodynamique se traduit par l'inégalité :

$$-\frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \text{grad } T \geq 0 \quad (3)$$

où \mathbf{q} est le vecteur courant de chaleur.

On montre que [2] :

$$\omega = \pi_{ij} dA_{ij} \quad (4)$$

où (π) est le tenseur symétrique de Piola-Kirchoff, relié au tenseur des contraintes de Cauchy (σ) par :

$$\pi_{ij} = V \frac{\partial a_i}{\partial x_p} \frac{\partial a_j}{\partial x_q} \sigma_{pq} \quad (5)$$

où V est le volume spécifique dans la configuration déformée.

On déduit alors des égalités (2) et (4) :

$$\pi_{ij} = \left(\frac{\partial f}{\partial A_{ij}} \right)_T \quad (6)$$

(6) représente l'équation d'état d'un solide cristallin sous sa forme la plus générale.

On peut également, en utilisant l'éq. (5), exprimer cette équation d'état à l'aide du tenseur de Cauchy (σ) :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} F_{ik} F_{jl} \left(\frac{\partial f}{\partial A_{kl}} \right)_T \quad (7)$$

En compression hydrostatique, on a $\sigma_{ij} = -P\delta_{ij}$; par suite :

$$-P\delta_{ij} = \frac{1}{V} F_{ik} F_{jl} \left(\frac{\partial f}{\partial A_{kl}} \right)_T$$

d'où :

$$-P\delta_{ii} = \frac{1}{V} F_{ik} F_{il} \left(\frac{\partial f}{\partial A_{kl}} \right)_T$$

ce qui s'écrit encore, compte tenu de $\delta_{ii} = 3$ et $\delta_{kl} + 2A_{kl} = F_{ik} F_{il}$:

$$P = -\frac{1}{3V} (\delta_{kl} + 2A_{kl}) \left(\frac{\partial f}{\partial A_{kl}} \right)_T \quad (8)$$

3. Etude des systèmes hexagonal et rhomboédrique.

— L'état cristallin est caractérisé par son ordre ; toutes les particules qui forment le cristal sont régulièrement disposées, ce qui conduit à l'existence d'une symétrie cristalline et par suite à des propriétés d'anisotropie.

La symétrie d'un cristal est définie par les déplacements qui amènent ce cristal à coïncider avec lui-même. Le système hexagonal est caractérisé par un axe de répétition d'ordre six, et le système rhomboédrique par un axe de répétition d'ordre trois [3]. Dans les phénomènes macroscopiques, un cristal se conduit comme un milieu homogène et les propriétés physiques macroscopiques du cristal ne dépendent que des directions, la symétrie du cristal étant reliée à la symétrie de ses propriétés physiques par le principe de Neumann [4].

La déformation d'un cristal ne constitue pas l'une de ses propriétés physiques caractéristiques, elle constitue la réponse du cristal à une sollicitation extérieure. La déformation produite par une contrainte mécanique ne possède donc pas nécessairement la symétrie du cristal. Cependant, pour un cristal des systèmes hexagonal ou rhomboédrique en compression hydrostatique, l'ellipsoïde associé au tenseur des déformations de Green-Lagrange est de révolution autour de l'axe de répétition [4].

Dans la suite, nous utiliserons toujours le repère orthonormé direct $R(0, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)$ tel que $(0, \mathbf{x}_3)$ soit dirigé suivant l'axe de répétition d'ordre six dans le cas du système hexagonal et suivant l'axe de répétition d'ordre trois dans le cas du système rhomboédrique. Les seules composantes non nulles dans R du tenseur de Green-Lagrange (\mathbf{A}) sont alors : $A_{11}, A_{22} = A_{11}, A_{33}$.

4. Equation d'état au troisième ordre pour les solides appartenant aux systèmes hexagonal et rhomboédrique.

— Nous supposons désormais que l'évolution du solide cristallin est isotherme ; la température T reste constante au cours de la déformation, soit $T = T_0$ (température ambiante). Dans ces conditions, l'énergie libre f ne dépend que des composantes du tenseur des déformations de Green-Lagrange, et il en est évidemment de même des formules traduisant l'équation d'état (8). On peut alors introduire la fonction $W(\mathbf{A})$, définie par :

$$W(\mathbf{A}) = \frac{1}{V_0} f(T_0, \mathbf{A})$$

W est l'énergie de déformation rapportée à l'unité de volume de la configuration de référence. La connaissance de cette fonction suffit pour décrire le comportement mécanique du solide. Les effets mécaniques et thermiques sont découplés, les premiers pouvant être étudiés indépendamment des seconds. D'autre part l'inégalité traduisant le second principe est automatiquement satisfaite.

L'énergie de déformation $W(\mathbf{A})$ peut être développée en série de Taylor autour de la configuration de référence sous la forme :

$$W(\mathbf{A}) = W(0) + \frac{1}{2!} C_{ijkl} A_{ij} A_{kl} + \frac{1}{3!} C_{ijklmn} A_{ij} A_{kl} A_{mn} \quad (9)$$

le développement s'arrêtant au troisième ordre dans l'approximation où nous nous plaçons.

Le terme linéaire n'intervient pas dans ce développement, car on tient compte du fait que la configuration de référence est une configuration d'équilibre pour laquelle l'énergie W est minimale par rapport à la déformation.

On a :

$$C_{ijkl} = \left. \frac{\partial^2 W}{\partial A_{ij} \partial A_{kl}} \right|_0 \quad (10)$$

constantes élastiques thermodynamiques du second ordre dans la configuration de référence et :

$$C_{ijklmn} = \left. \frac{\partial^3 W}{\partial A_{ij} \partial A_{kl} \partial A_{mn}} \right|_0 \quad (11)$$

constantes élastiques thermodynamiques du troisième ordre dans la configuration de référence.

Pour un cristal du système hexagonal ou du système rhomboédrique, on a [5], en utilisant la notation générale de Voigt :

$$\begin{aligned} C_{22} &= C_{11}; & C_{23} &= C_{13}; \\ C_{122} &= C_{111} - C_{222} + C_{112}; & \\ C_{223} &= C_{113}; & C_{233} &= C_{133}. \end{aligned} \quad (12)$$

(Le schéma pour remplacer un couple d'indices par un seul indice est classique [6] : (11) \rightarrow 1; (22) \rightarrow 2; (33) \rightarrow 3; (23) = (32) \rightarrow 4; (31) = (13) \rightarrow 5; (12) = (21) \rightarrow 6.)

Le tenseur de Green-Lagrange (\mathbf{A}) étant diagonal, l'énergie de déformation W a pour expression :

$$\begin{aligned} W &= W(0) + \frac{1}{2}(C_{11} A_1^2 + C_{22} A_2^2 + C_{33} A_3^2) + \\ &+ (C_{12} A_1 A_2 + C_{13} A_1 A_3 + C_{23} A_2 A_3) \\ &+ \frac{1}{6}(C_{111} A_1^3 + C_{222} A_2^3 + C_{333} A_3^3) \\ &+ \frac{1}{2}(C_{112} A_1^2 A_2 + C_{113} A_1^2 A_3 + C_{221} A_2^2 A_1 \\ &+ C_{223} A_2^2 A_3 + C_{331} A_3^2 A_1 + C_{332} A_3^2 A_2) \\ &+ C_{123} A_1 A_2 A_3. \end{aligned} \quad (13)$$

L'équation d'état générale (8) s'écrit :

$$P = - \frac{V_0}{3V} (\delta_{kl} + 2 A_{kl}) \frac{\partial W}{\partial A_{kl}} \quad (14)$$

où les trois composantes non nulles du tenseur de Green-Lagrange doivent être considérées comme indépendantes dans la dérivation, la relation $A_1 = A_2$ n'étant utilisée qu'ensuite.

Compte tenu de (12) et (13), (14) donne l'équation d'état au troisième ordre :

$$\begin{aligned} P &= - \frac{V_0}{3V} \left[2(x + y) A_1 + (4x + J + L) A_1^2 + \right. \\ &+ 2JA_1^3 + (2y + z) A_3 + \left(2z + M + \frac{N}{2} \right) A_3^2 \\ &+ NA_3^3 + 2(4y + L + M) A_1 A_3 \\ &\left. + 6LA_1^2 A_3 + 6MA_1 A_3^2 \right] \quad (15) \end{aligned}$$

en posant :

$$\begin{aligned} x &= C_{11} + C_{12}; & y &= C_{13}; & z &= C_{33}; \\ J &= 2C_{111} + 3C_{112} - C_{222}; \\ L &= C_{113} + C_{123}; \\ M &= C_{133}; & N &= C_{333}. \end{aligned}$$

5. Relations entre les constantes physiques x, y, z, J, L, M, N et les modules élastiques usuels. — Les modules élastiques d'un solide sont définis, de manière usuelle, comme les coefficients qui relient les variations de la contrainte aux variations de la déformation au voisinage d'une configuration d'équilibre que l'on peut prendre quelconque; ces coefficients élastiques sont ceux que l'on mesure expérimentalement.

Dans ce paragraphe, la position d'une particule du solide est notée a dans la configuration naturelle, x dans la configuration d'équilibre correspondant à la pression P et enfin x' dans la configuration déduite de la précédente par une petite déformation.

Les tenseurs de Green-Lagrange (\mathbf{A}) et (\mathbf{A}') mesurent la déformation respectivement de a à x et de a à x' , on a :

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \frac{1}{2} (F_{ki} F_{kj} - \delta_{ij}); & F_{ij} &= \frac{\partial x_i}{\partial a_j} \\ A'_{ij} &= \frac{1}{2} (F'_{ki} F'_{kj} - \delta_{ij}); & F'_{ij} &= \frac{\partial x'_i}{\partial a_j}. \end{aligned}$$

D'autre part, on introduit le tenseur des petites déformations (ϵ) de composantes :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{où } u_i = x'_i - x_i.$$

Les modules élastiques isothermes sont alors définis par :

$$B_{ijkl}(x) = \frac{\partial \sigma'_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \quad (16)$$

où les dérivées sont évaluées dans la configuration d'équilibre x . Les σ'_{ij} sont les composantes du tenseur des contraintes dans la configuration x' . On a donc :

$$\sigma'_{ij} = \frac{V_0}{V'} F'_{im} F'_{jn} \frac{\partial W}{\partial A'_{mn}} \quad (17)$$

V_0 et V' sont respectivement les volumes spécifiques dans les configurations a et x' . On montre (voir Annexe) que :

$$\frac{\partial(V_0/V')}{\partial \varepsilon_{kl}} = - \frac{V_0}{V'} \delta_{kl} \quad (18a)$$

(V est le volume spécifique dans la configuration x)

$$\frac{\partial F'_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = \frac{1}{2} (F_{ij} \delta_{ik} + F_{kj} \delta_{il}) \quad (18b)$$

$$\frac{\partial A'_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = F_{ki} F_{lj} \quad (18c)$$

où toutes les dérivées sont évaluées dans la configuration x .

En utilisant (17) et (18) dans (16), on obtient :

$$B_{ijkl}(x) = -P(-\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ij} \delta_{ik} + \delta_{il} \delta_{kj}) + \frac{V_0}{V'} F_{im} F_{jn} F_{kp} F_{lq} \frac{\partial^2 W}{\partial A_{mn} \partial A_{pq}} \quad (19)$$

P est la pression hydrostatique telle que :

$$\sigma_{ij}(x) = -P \delta_{ij}.$$

L'expression (19) pour les modules élastiques a déjà été donnée dans la littérature sous différentes formes ; Leibfried et Ludwig [7] (Section 4) donnent une formule où le tenseur (\mathbf{F}) n'intervient pas. Ceci résulte du fait que la configuration de référence a choisie correspond à une pression P non nulle et qu'ils ont considéré seulement des petites déformations à partir de cette configuration. Wallace [8] obtient (19) sous une forme où le tenseur (\mathbf{F}) n'est pas apparent, ce qui est dû uniquement à une notation différente. Birch [9], enfin, présente des formules pour les modules élastiques dont toutes les précédentes sont des variantes.

Les modules élastiques B_{ijkl} donnés par (19) sont tels que :

$$B_{ijkl} = B_{klij} = B_{jikl} = \dots;$$

ce qui permet d'écrire ces modules avec la notation de Voigt.

Avec l'expression (13) de l'énergie de déformation W au troisième ordre on a encore :

$$B_{ijkl} = -P(-\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ij} \delta_{ik} + \delta_{il} \delta_{kj}) + \frac{V_0}{V'} F_{im} F_{jn} F_{kp} F_{lq} (C_{mnpq} + C_{mnpqrs} A_{rs}). \quad (20)$$

Dans le cas d'un cristal du système hexagonal ou rhomboédrique en compression hydrostatique, les seules composantes non nulles du tenseur (\mathbf{F}) dans le repère R précédemment défini sont : F_{11} ; $F_{22} = F_{11}$; F_{33} . Par suite, en utilisant la notation de Voigt :

$$B_{11} + B_{12} = \frac{V_0}{V'} F_1^4 (x + JA_1 + LA_3) \quad (21a)$$

$$B_{13} = \frac{V_0}{V'} F_1^2 F_3^2 (y + LA_1 + MA_3) + P \quad (21b)$$

$$B_{33} = \frac{V_0}{V'} F_3^4 (z + 2MA_1 + NA_3) - P \quad (21c)$$

F_1 et F_3 mesurent respectivement les taux d'allongement orthogonalement et parallèlement à l'axe de répétition du cristal.

Les formules précédentes évaluées dans la configuration de référence s'écrivent :

$$B_{11}^0 + B_{12}^0 = x \quad (22a)$$

$$B_{13}^0 = y \quad (22b)$$

$$B_{33}^0 = z \quad (22c)$$

l'indice supérieur « 0 » exprime que la quantité correspondante est évaluée à pression nulle.

De façon générale, on sait que l'on peut relier les constantes élastiques du troisième ordre aux dérivées par rapport à la pression des modules élastiques [10]. En dérivant (21a) par rapport à la pression, on obtient :

$$\frac{\partial(B_{11} + B_{12})}{\partial P} = V_0 \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{1}{V'} \right) F_1^4 (x + JA_1 + LA_3) + \frac{V_0}{V'} \frac{\partial}{\partial P} (F_1^4) (x + JA_1 + LA_3) + \frac{V_0}{V'} F_1^4 \left(x + J \frac{\partial A_1}{\partial P} + L \frac{\partial A_3}{\partial P} \right). \quad (23)$$

Or on a :

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{1}{V'} \right) = K \cdot \frac{1}{V'} \quad (24a)$$

$K = -\frac{1}{V'} \frac{\partial V'}{\partial P}$ est le module de compressibilité isotherme et aussi :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1^4}{\partial P} &= 4 F_1^3 \frac{\partial}{\partial P} F_1 = -4 F_1^4 \cdot \frac{1}{F_1} \frac{\partial F_1}{\partial P} = \\ &= -4(1 + 2A_1)^2 K_1 \end{aligned} \quad (24b)$$

de même, on aurait :

$$\frac{\partial F_3^4}{\partial P} = -4(1 + 2 A_3)^2 K_3 \quad (24c)$$

$K_1 = -\frac{1}{F_1} \frac{\partial F_1}{\partial P}$ et $K_3 = -\frac{1}{F_3} \frac{\partial F_3}{\partial P}$ sont respectivement les coefficients de compressibilité linéaire orthogonalement et parallèlement à l'axe de répétition du cristal.

Des égalités :

$$A_{11} = \frac{1}{2}(F_{11}^2 - 1) \quad \text{et} \quad A_{33} = \frac{1}{2}(F_{33}^2 - 1),$$

il résulte que :

$$\frac{\partial A_1}{\partial P} = \frac{\partial A_{11}}{\partial P} = F_{11} \frac{\partial F_{11}}{\partial P} = -F_{11}^2 K_1 = -(1 + 2 A_1) K_1 \quad (24d)$$

$$\frac{\partial A_3}{\partial P} = -(1 + 2 A_3) K_3. \quad (24e)$$

Compte tenu de (24), (23) devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(B_{11} + B_{12})}{\partial P} &= (B_{11} + B_{12}) K - 4(B_{11} + B_{12}) K_1 - \\ &- \frac{V_0}{V} F_1^4 (J(1 + 2 A_1) K_1 + L(1 + 2 A_3) K_3). \end{aligned} \quad (25a)$$

En dérivant (21b) et (21c) par rapport à la pression, on obtient de même :

$$\begin{aligned} \frac{\partial B_{13}}{\partial P} &= 1 + K(B_{13} - P) - 2(K_1 + K_3)(B_{13} - P) - \\ &- \frac{V_0}{V} F_1^2 F_3^2 (L(1 + 2 A_1) K_1 + M(1 + 2 A_3) K_3) \end{aligned} \quad (25b)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\partial B_{33}}{\partial P} &= -1 + K(B_{33} + P) - 4 K_3(B_{33} + P) - \\ &- \frac{V_0}{V} F_3^4 (2 M(1 + 2 A_1) K_1 + N(1 + 2 A_3) K_3). \end{aligned} \quad (25c)$$

Les formules (25) évaluées dans la configuration de référence donnent alors :

$$\begin{aligned} JK_1^0 + LK_3^0 &= \\ &= (K^0 - 4 K_1^0)(B_{11}^0 + B_{12}^0) - \left(\frac{\partial(B_{11} + B_{12})}{\partial P}\right)^0 \end{aligned} \quad (26a)$$

$$\begin{aligned} LK_1^0 + MK_3^0 &= \\ &= 1 + (K^0 - 2(K_1^0 + K_3^0)) B_{13}^0 - \left(\frac{\partial B_{13}}{\partial P}\right)^0 \end{aligned} \quad (26b)$$

$$\begin{aligned} 2 MK_1^0 + NK_3^0 &= \\ &= -1 + (K^0 - 4 K_3^0) B_{33}^0 - \left(\frac{\partial B_{33}}{\partial P}\right)^0. \end{aligned} \quad (26c)$$

Les égalités (26) montrent que les constantes J, L, M, N sont reliées aux modules élastiques $B_{11}^0 + B_{12}^0, B_{13}^0, B_{33}^0$ à pression nulle et à leurs dérivées par rapport à la pression, évaluées à pression nulle.

6. Applications numériques. — Nous nous proposons, à partir de l'équation d'état (15), de donner les variations de la pression en fonction du taux de compression volumique V/V_0 à température ambiante.

L'équation d'état (15) fait intervenir les trois variables $V/V_0, A_1, A_3$, liées entre elles par deux relations indépendantes. On a d'une part [2] :

$$\det(\mathbf{F}) = V/V_0$$

d'où :

$$(V/V_0)^2 = (1 + 2 A_1)^2 (1 + 2 A_3) \quad (27a)$$

que l'on notera :

$$g(A_1, A_3) = 0. \quad (27b)$$

D'autre part, le tenseur des contraintes étant supposé sphérique, on a $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$.

Le tenseur (\mathbf{F}) étant diagonal, l'éq. (7) entraîne :

$$\sigma_{11} = \frac{V_0}{V} F_{11}^2 \left(\frac{\partial W}{\partial A_{11}}\right) \quad (28a)$$

$$\sigma_{33} = \frac{V_0}{V} F_{33}^2 \left(\frac{\partial W}{\partial A_{33}}\right). \quad (28b)$$

Compte tenu de (12) et (13), les éq. (28) permettent de déduire, de $\sigma_{11} = \sigma_{33}$, la relation suivante entre A_1 et A_3 :

$$\begin{aligned} (x - 2y) A_1 + \left(2x + \frac{J}{2} - L\right) A_1^2 + J A_1^3 + \\ + (y - z) A_3 + \left(-2z + \frac{M}{2} - \frac{N}{2}\right) A_3^2 - N A_3^3 \\ + (-2y + L - 2M) A_1 A_3 - 3 M A_1 A_3^2 = 0 \end{aligned} \quad (29a)$$

où l'on a utilisé la notation de Voigt. Cette relation sera notée :

$$h(A_1, A_3) = 0. \quad (29b)$$

L'égalité $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ se traduit par une identité en tenant compte de $A_1 = A_2$ et des relations (12) entre les constantes élastiques.

Pour chaque valeur donnée de V/V_0 , les éq. (27) et (29) constituent un système non linéaire permettant de déterminer A_1 et A_3 . Nous avons résolu ce système par la méthode classique d'approximations successives de Newton-Raphson. A la k -ième itération, cette méthode conduit au système linéaire suivant,

pour déterminer les écarts $\Delta A_1^{(k)} = A_1^{(k+1)} - A_1^{(k)}$ et $\Delta A_3^{(k)} = A_3^{(k+1)} - A_3^{(k)}$:

$$\left[\frac{\partial g}{\partial A_1} (A_1^{(k)}, A_3^{(k)}) \right] \Delta A_1^{(k)} + \left[\frac{\partial g}{\partial A_3} (A_1^{(k)}, A_3^{(k)}) \right] \Delta A_3^{(k)} = -g(A_1^{(k)}, A_3^{(k)}) \quad (30a)$$

$$\left[\frac{\partial h}{\partial A_1} (A_1^{(k)}, A_3^{(k)}) \right] \Delta A_1^{(k)} + \left[\frac{\partial h}{\partial A_3} (A_1^{(k)}, A_3^{(k)}) \right] \Delta A_3^{(k)} = -h(A_1^{(k)}, A_3^{(k)}) \quad (30b)$$

Pour chaque valeur de V/V_0 , on détermine des valeurs de départ $A_1^{(0)}$ et $A_3^{(0)}$ par un procédé graphique, sachant que, d'après (27a), $A_1^{(0)}$ doit appartenir à l'intervalle $(\frac{1}{2}(V/V_0 - 1); 0)$ et $A_3^{(0)}$ à l'intervalle $(\frac{1}{2}((V/V_0)^2 - 1); 0)$.

Nous avons déterminé A_1 et A_3 avec une précision de 10^{-4} . Cette précision est obtenue dès que

$$|\Delta A_1^{(k)}| \leq 10^{-4} \quad \text{et} \quad |\Delta A_3^{(k)}| \leq 10^{-4}.$$

En général, deux ou trois itérations sont suffisantes pour obtenir ce résultat.

L'éq. (15) permet ensuite de calculer $P(V/V_0)$ en reportant les valeurs de A_1 et de A_3 obtenues par la méthode précédente.

Nous avons confronté notre courbe de compressibilité théorique avec quelques courbes de compressibilité expérimentales. La comparaison est faite pour deux métaux du système hexagonal très différents du point de vue de l'anisotropie : le magnésium (faiblement anisotrope) et le zinc (fortement anisotrope) ainsi qu'à un corps représentatif du système rhomboédrique : le quartz.

La figure 1 montre, pour le magnésium, les valeurs expérimentales de $P(V/V_0)$ obtenues par Bridgman [11] et Drickamer [12], ainsi que celles déduites de mesures d'ondes de choc par Rice [13]. La courbe de compressibilité théorique, tracée en trait plein, a été calculée en utilisant les valeurs des constantes élastiques des deuxième et troisième ordres mesurées dans les conditions normales par Naimon [14]. La courbe théorique est en bon accord avec les valeurs de Drickamer pour les valeurs de V/V_0 comprises dans l'intervalle (0,8; 1) et avec les valeurs de Rice jusqu'à $V/V_0 = 0,75$ ce qui correspond à une pression de 150 kbar.

La figure 2 montre les résultats expérimentaux obtenus, pour le zinc, par Mc Whan [15], Lynch et Drickamer [16] et Bridgman [17]. La courbe de compressibilité théorique a été obtenue en utilisant les valeurs des constantes élastiques du second ordre mesurées par Alers [18] et celles des constantes élastiques du troisième ordre mesurées par Swartz [19]. Pour des compressions telles que $1 > V/V_0 > 0,85$, les valeurs théoriques de la pression se situent entre les diverses valeurs expérimentales.

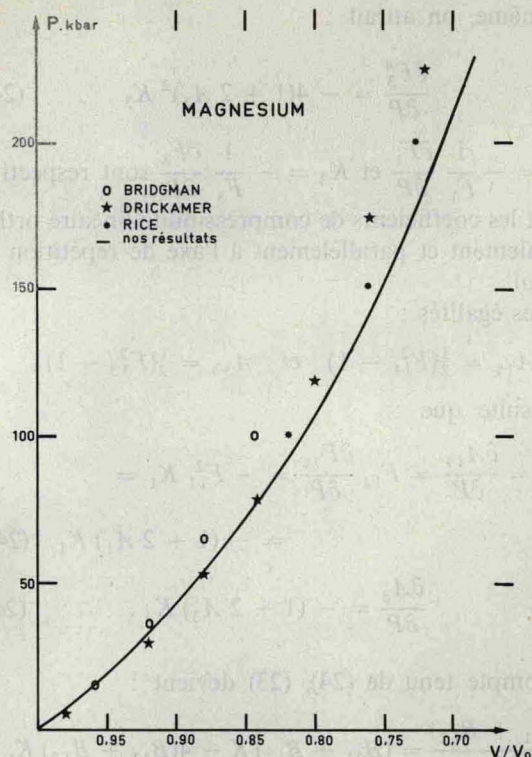


FIG. 1.

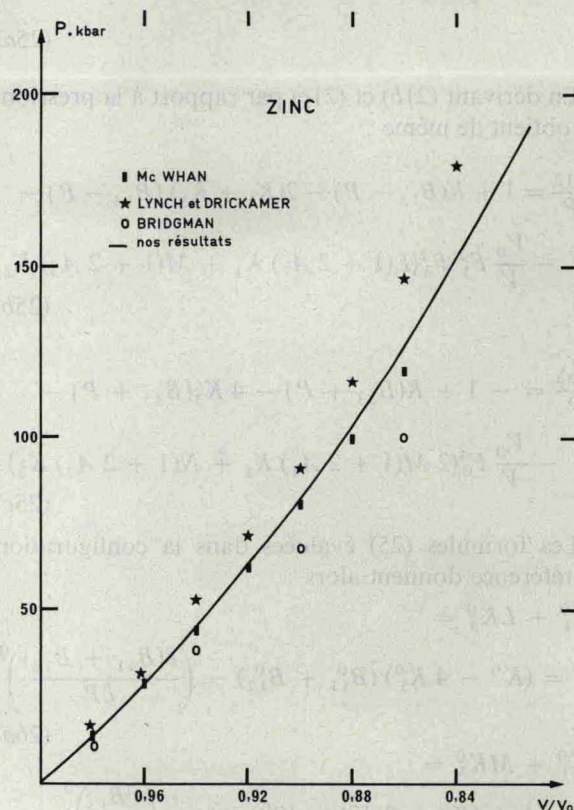


FIG. 2.

La figure 3 montre, pour le quartz, les résultats expérimentaux de Mc Whan [20] et ceux obtenus à partir des ondes de choc par Wackerle [21]. Pour

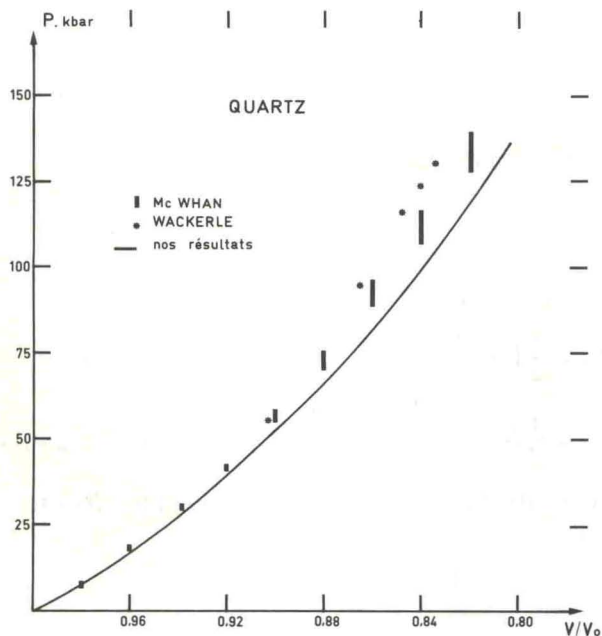


FIG. 3.

tracer la courbe de compressibilité théorique, nous avons utilisé les valeurs des constantes élastiques du second ordre mesurées par Mc Skimin [22] et celles du troisième ordre mesurées par Thurston [23]. Les résultats obtenus sont moins satisfaisants que pour les deux corps précédents. Néanmoins l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales n'excède pas 15 % pour $V/V_0 = 0,85$, ce qui correspond à une pression de l'ordre de 100 kbar.

TABLEAU I
Valeurs des groupements de constantes élastiques intervenant dans l'équation (15), déduites des résultats expérimentaux (exprimés en 10^{12} dyn/cm²).

Corps	x	y	z	J	L	M	N
Mg	0,827	0,204	0,603	- 9,96	- 4,60	- 8,60	- 7,26
Zn	1,895	0,520	0,630	- 24,30	- 5,30	- 3,50	- 7,20
SiO ₂	0,932	0,117	1,056	- 11,23	- 2,82	- 3,12	- 8,15

Nous avons pu également évaluer les compressibilités isothermes à pression nulle intervenant au paragraphe 5. Ces coefficients sont donnés par :

$$K_1^0 = - \left(\frac{1}{F_1} \frac{dF_1}{dP} \right)^0 = - \left(\frac{dA_1}{dP} \right)^0$$

$$K_3^0 = - \left(\frac{1}{F_3} \frac{dF_3}{dP} \right)^0 = - \left(\frac{dA_3}{dP} \right)^0$$

$$K^0 = - \left(\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \right)^0 = - \left(\frac{d(V/V_0)}{dP} \right)^0$$

Pour le calcul des dérivées, nous avons déterminé les valeurs de $A_1(V/V_0)$, $A_3(V/V_0)$, $P(V/V_0)$ au voisinage de $V/V_0 = 1$. Les résultats obtenus sont notés dans un tableau, ainsi que les valeurs expérimentales de Naimon [14] pour le magnésium, de Alers [18] pour le zinc et de Mc Skimin [22] pour le quartz. Nous avons noté également les écarts ΔX en % entre les valeurs expérimentales et théoriques :

$$\Delta X = 100 \frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{théor}}}{X_{\text{exp}}}$$

TABLEAU II

Etude des coefficients de compressibilité isotherme (exprimés en 10^{-13} cm² dyn⁻¹)

Corps	K_1^0	K_1^0	$\Delta(K_1^0)$ %	K_3^0	K_3^0	$\Delta(K_3^0)$ %	K^0	K^0	$\Delta(K^0)$ %
	théor	exp		théor	exp		théor	exp	
Mg	9,50	9,62	1,2	9,97	10,06	0,89	28,97	29,3	1,1
Zn	1,68	1,63	- 3,1	12,79	13,93	8,2	16,15	17,2	6,1
SiO ₂	9,53	9,82	3,0	7,12	7,26	1,9	26,18	26,94	2,8

Pour les trois corps étudiés, l'accord entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux peut être considéré comme satisfaisant.

7. Conclusions. — Nous avons étudié un modèle d'équation d'état au troisième ordre valable aussi bien pour les solides cristallins du système hexagonal que pour ceux du système rhomboédrique, quelle que soit leur nature. Pour obtenir un modèle d'équation d'état plus général, il conviendrait de prendre en compte les effets thermiques en choisissant comme état de référence l'état correspondant à une pression et une température absolues nulles. Il faudrait alors faire intervenir l'énergie libre de vibration du solide

et, en conséquence, les coefficients de Grüneisen liés à l'anharmonicité des vibrations du réseau cristallin. Néanmoins une théorie au troisième ordre reste limitée puisqu'elle ne fait pas intervenir explicitement la température dans l'énergie libre de vibration. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer le développement au quatrième ordre de l'énergie libre (y compris l'énergie libre de vibration) par rapport au tenseur des déformations. Ceci a déjà fait l'objet de différentes études dans le cas des solides cristallins du système cubique (Thomsen [24], Perrin [25], Delannoy [26]) et nous envisageons de généraliser une théorie du quatrième ordre aux solides cristallins de plus basse symétrie.

Néanmoins, le modèle d'équation d'état que nous avons étudié ici, permet de calculer la courbe de compressibilité à température ambiante, ce qui constitue déjà un résultat intéressant du point de vue de la comparaison avec l'expérience.

Remerciements. — Les auteurs remercient vivement Monsieur le Professeur P. Germain, membre de l'Institut, pour les encouragements qu'il leur a toujours prodigués.

ANNEXE

On reprend les notations du paragraphe 5 :

$$x'_i = x_i + u_i \quad (\text{A.1})$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} + u_{ji}); \quad u_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (\text{A.2})$$

De plus, on introduit le tenseur antisymétrique de composantes :

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} - u_{ji}) \quad (\text{A.3})$$

De l'égalité (A.1), on déduit les relations :

$$F'_{ij} = \frac{\partial x'_i}{\partial a_j} = \frac{\partial x_i}{\partial a_j} + \frac{\partial u_i}{\partial x_p} \frac{\partial x_p}{\partial a_j} = F_{ij} + u_{ip} F_{pj} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial F'_{ij}}{\partial u_{mn}} = F_{pj} \delta_{im} \delta_{pn} = F_{nj} \delta_{im} \quad (\text{A.5})$$

En utilisant (A.2) et (A.3), on obtient :

$$u_{mn} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{mn} + \varepsilon_{nm} + \omega_{mn} - \omega_{nm}) \quad (\text{A.6})$$

et, d'après (A.5) et (A.6) :

$$\frac{\partial F'_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial F'_{ij}}{\partial u_{mn}} \frac{\partial u_{mn}}{\partial \varepsilon_{kl}} = F_{nj} \delta_{im} \cdot \frac{1}{2}(\delta_{mk} \delta_{nl} + \delta_{nk} \delta_{ml})$$

soit encore :

$$\frac{\partial F'_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = \frac{1}{2}(F_{ij} \delta_{ik} + F_{kj} \delta_{il}) \quad (\text{A.7})$$

On a d'autre part :

$$A'_{ij} = \frac{1}{2}(F'_{mi} F'_{mj} - \delta_{ij})$$

D'après (A.4), on obtient les relations :

$$A'_{ij} = \frac{1}{2}[(F_{mi} + u_{mn} F_{ni})(F_{mj} + u_{mn} F_{nj}) - \delta_{ij}]$$

$$A'_{ij} = \frac{1}{2}(F_{mi} F_{mj} - \delta_{ij}) + \frac{1}{2}(F_{mi} F_{nj} u_{mn} + F_{mj} F_{ni} u_{mn})$$

en négligeant le terme $u_{mn}^2 F_{ni} F_{nj}$ (en petites déformations $|u_{mn}| \ll 1$)

$$A'_{ij} = A_{ij} + F_{mi} F_{nj} \delta_{mn}$$

$$\frac{\partial A'_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = F_{mi} F_{nj} \delta_{mk} \delta_{nl} = F_{ki} F_{lj} \quad (\text{A.8})$$

En théorie des petites déformations, on a [27] :

$$\frac{V'}{V} = \det \left(\frac{\partial x'_i}{\partial x_j} \right) = 1 + \varepsilon_{ii}$$

donc :

$$\frac{\partial V'}{\partial \varepsilon_{kl}} = V \delta_{ik} \delta_{il} = V \delta_{kl}$$

et :

$$\frac{\partial \left(\frac{V_0}{V'} \right)}{\partial \varepsilon_{kl}} = - \frac{V_0}{V'^2} \cdot \frac{\partial V'}{\partial \varepsilon_{kl}} = - \frac{V_0}{V'^2} \cdot V \delta_{kl}$$

Dans la configuration d'équilibre x , on a $V' = V$, d'où :

$$\frac{\partial \left(\frac{V_0}{V'} \right)}{\partial \varepsilon_{kl}} = - \frac{V_0}{V} \delta_{kl}$$

Bibliographie

- [1] THURSTON, R. N., *Physical Acoustics*, vol. 1 (ed. Mason, W. P. Academic Press, New York) 1964.
- [2] GERMAIN, P., *Cours de Mécanique des Milieux Continus*, tome I (Masson, Paris) 1973.
- [3] BUERGER, M. J., *Elementary Crystallography* (John Wiley & Sons, New York) 1963.
- [4] NYE, J. F., *Propriétés Physiques des Cristaux* (Dunod, Paris) 1965.
- [5] HEARMON, R. F. S., *Acta Crystallogr.* **6** (1953) 331.
- [6] BORN, M., HUANG, K., *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, London) 1954.
- [7] LEIBFRIED, G., LUDWIG, W., *Solid State Phys.* **12** (1961) 275.
- [8] WALLACE, D. C., *Phys. Rev.* **162** (1967) 776.
- [9] BIRCH, F., *Phys. Rev.* **71** (1947) 809.
- [10] THURSTON, R. N., *J. Acoust. Soc. Am.* **41** (1967) 1093.
- [11] BRIDGMAN, P. W., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **76** (1948) 55.
- [12] DRICKAMER, H. G., LYNCH, R. W., CLENDENEN, R. L., PEREZ-ALBUERNE, E. A., *Solid State Phys.* **19** (1966) 135.
- [13] RICE, M. H., MC QUEEN, R. G., WALSH, J. M., *Solid State Phys.* **6** (1958) 1.
- [14] NAIMON, E. R., *Phys. Rev. B* **4** (1971) 4291.
- [15] MC WHAN, D. B., *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 664.
- [16] LYNCH, R. W., DRICKAMER, H. G., *J. Phys. & Chem. Solids* **26** (1965) 63.
- [17] BRIDGMAN, P. W., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **74** (1942) 425.
- [18] ALERS, G. A., NEIGHBOURS, J. R., *J. Phys. & Chem. Solids* **7** (1958) 58.
- [19] SWARTZ, K. D., ELBAUM, C., *Phys. Rev. B*, **1** (1970) 1512.
- [20] MC WHAN, D. B., *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 347.
- [21] WACKERLE, J., *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 922.
- [22] MC SKIMIN, H. J., ANDREATCH JR, P., THURSTON, R. N., *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 1624.
- [23] THURSTON, R. N., MC SKIMIN, H. J., ANDREATCH JR, P., *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 267.
- [24] THOMSEN, L., *J. Phys. & Chem. Solids* **31** (1970) 2003.
- [25] PERRIN, G., LACAM, A., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. A* **275** (1972) 1007.
- [26] DELANNOY, M., LACAM, A., *Phys. Rev. B* **6** (1972) 3593.
- [27] LANDAU, L., LIFCHITZ, E., *Théorie de l'Elasticité* (Editions de Moscou) 1967.