

Classification
 Physics Abstracts
 02.00, 16.60, 16.90

DÉTERMINATION SEMI-ANALYTIQUE DE L'ÉQUATION D'ÉTAT DES MÉTAUX. APPLICATION A LA DÉTERMINATION DE PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES MÉTAUX SOUS HAUTE PRESSION

MIGAULT A.

Laboratoire de Mécanique et Physique des Matériaux,
 Groupe des Ondes de Choc
 E. N. S. M. A., 2, rue Guillaume VII, 86, Poitiers

(Reçu le 6 novembre 1970, révisé le 8 janvier 1971)

Résumé. — En se donnant « *a priori* » une forme analytique pour l'énergie interne spécifique d'un métal au zéro absolu et en utilisant le modèle d'équation d'état de Mie-Grüneisen, on détermine, par comparaison avec les courbes de Hugoniot expérimentales obtenues par onde de choc, la valeur du paramètre n intervenant dans la formule de Vashchenko et Zubarev donnant le coefficient de Grüneisen en fonction de la loi de compressibilité isotherme au zéro absolu.

On obtient alors une équation d'état complète pour le solide permettant, à l'aide des formules usuelles de la mécanique et de la thermodynamique de déterminer toutes les propriétés du solide.

Abstract. — With an analytical function for the 0 °K internal specific energy of a metal and the Mie-Grüneisen equation of state, we determine the coefficient n in the Vashchenko-Zubarev relation which expresses the Grüneisen constant as a function of the isothermal law of compressibility of metals at 0 °K. This determination follows from comparison of the experimental results with the theoretical Hugoniot curve deduced from the model used.

We get a complete equation of state for metals and we can compute all the properties of metals under high pressure from this model.

I. Introduction. — En dehors des classiques expériences en compression statique de Bridgman [1] permettant une détermination expérimentale des courbes de compressibilité isotherme, mais dans un domaine limité de pression et de température, il existe une technique expérimentale qui s'est développée très rapidement à partir de 1940 et permettant d'atteindre des états extrêmes de la matière : cette technique est celle des ondes de choc ; elle utilise en général des explosifs puissants pour induire une discontinuité de pression très intense se propageant dans le solide. Pour un laboratoire correctement équipé, il est assez facile d'atteindre des pressions de l'ordre du mégabar (*), et des températures de l'ordre de 1 500 °K [2]. L'école russe [3] a publié de nombreux résultats allant jusqu'à 5 mégabars, pour des températures de l'ordre de 8 ou 10 000 degrés Kelvin.

Malheureusement, dans ce type d'expérience, le nombre de paramètres caractérisant l'état du solide et effectivement mesurables est très restreint : pour un choc donné on sait mesurer simultanément la vitesse D de l'onde de choc et la vitesse de la matière dans le choc u_p [2], [3], [4]. Des tentatives pour mesurer la

température dans le métal choqué ont été faites en utilisant des couples thermoélectriques [5] ; une étude des résultats obtenus montre que les tensions enregistrées ne peuvent pas être reliées à la température du métal soumis au choc [5], [6].

La connaissance des deux quantités D et u_p permet, à l'aide des équations de conservation dans un choc [2], [3], [4] d'obtenir une courbe dans le plan (P, V) appelée courbe de Hugoniot. Il convient de faire deux remarques à propos de cette courbe :

1) Ce n'est pas une « courbe d'état » mais un lieu géométrique : chacun des états successifs pris par le corps dans la transformation par choc le faisant passer de l'état initial (P_0, V_0) à l'état final (P_H, V_H) situé sur la courbe de Hugoniot nous est inconnu, et en particulier n'est pas obligatoirement sur l'arc de courbe entre état initial et état final.

2) La variation d'entropie entre l'état initial et l'état final est du 3^e ordre en $(1 - V_H/V_0)$ [7].

On trouve dans la littérature, les courbes de Hugoniot pour de très nombreux corps. Voir [2], [3], [4], [8] par exemple.

Pour calculer ou estimer diverses quantités dans le choc (température, coefficient de compressibilité, etc...)

(*) 1 mégabar = 1 Mb = 1 000 kilobars = 10^{10} dyn/cm².

NOV 18 1971

les équations de conservation dans le choc, la courbe de Hugoniot et les relations de la thermodynamique ne suffisent pas : il faut se donner un modèle précis d'équation d'état.

Dans les paragraphes suivants, nous allons définir un modèle d'équation d'état et montrer que l'on peut caractériser tous les états du solide dans le plan (P, V) à partir de la courbe de Hugoniot. Quelques hypothèses supplémentaires nous permettront de calculer la température de Debye θ_D , le coefficient de Poisson σ .

II. Modèle de Debye. Equation d'état de Mie Gruneisen. — Dans ce qui suit, nous ne considérons que les corps cristallins satisfaisant au modèle de solide de Debye et nous négligerons la contribution des électrons de conduction.

En général, on considère une équation d'état du type de Mie-Gruneisen [2], [3] [4].

$$P - P_K = \frac{\gamma}{V} (U - U_K) \quad (1)$$

$$P_K = - \frac{dU_K}{dV} \quad (2)$$

où U est l'énergie interne du solide dans l'état (P, V, T) ; γ est le coefficient de Gruneisen lié à l'anharmonicité des vibrations des atomes aux nœuds du réseau cristallin [4]; U_K et P_K sont l'énergie interne et la pression du solide au zéro absolu.

Une équation d'état du type (1) se déduit directement du modèle de solide de Debye si on suppose que toutes les fréquences associées aux modes propres de vibration du réseau varient de la même façon avec le volume. On remarque que la pression est la somme de deux termes :

P_K , qui provient de la cohésion du métal au zéro absolu

$\frac{\gamma}{V} (U - U_K)$, qui s'interprète comme la pression de radiation du gaz de phonons associés aux vibrations thermiques du réseau cristallin.

Aux équations (1) et (2) nous devons ajouter une expression de γ en fonction des caractéristiques du solide. En général, on suppose que γ ne dépend explicitement que du volume. Diverses études théoriques conduisent aux formules dites de Slater [4], de Dugdale-Mc Donald [4] et du « volume libre » [9]. Ces trois formules, qui lient γ à la courbe de compressibilité isotherme au zéro absolu, P_K , se regroupent sous la forme générale suivante :

$$\gamma = - \frac{4 - 3n}{6} - \frac{V}{2} \frac{d^2(P_K V^n)/dV^2}{d(P_K V^n)/dV} \quad (3)$$

Pour $n = 0$, $\frac{2}{3}$ ou $\frac{4}{3}$ on retrouve respectivement les formules de Slater, Dugdale-Mc Donald et du « volume libre ».

Nous devons également tenir compte de la conser-

vation de l'énergie dans le choc ; cela se traduit par la relation suivante :

$$U_H - U_0 = \frac{1}{2}(P_H + P_0)(V_0 - V_H) \quad (4)$$

l'indice 0 se rapporte à l'état initial et l'indice H se rapporte à l'état final du solide choqué.

n étant fixé, les équations (1) (2) (3) et (4) permettent à partir de la connaissance de la courbe de Hugoniot $P_H(V)$, de calculer U_K , P_K et γ . Les équations de la thermodynamique permettent ensuite de calculer la température en tout point de l'Hugoniot. Ce type de calcul est détaillé dans la référence [4]. De très nombreux auteurs ([2], [3], [4]) prennent $n = \frac{2}{3}$.

On peut considérer le problème d'une autre façon : partant d'une fonction donnée U_K (théorie de la déformation finie [10], [11], potentiel interatomique [12], etc...) et d'une formule déduite de (3) pour γ , on peut calculer une courbe de Hugoniot théorique et la comparer aux courbes expérimentales.

C'est ainsi que procèdent Pastine [13] et Huang [14].

Le point de vue que nous allons adopter ici est différent.

Nous considérons le paramètre n présent dans la relation (3) comme une caractéristique du solide liée d'une façon plus ou moins directe et qui reste à préciser, au potentiel d'interaction entre atomes, à l'environnement de chaque atome, etc...

Nous n'avons pas de justification directe pour une telle hypothèse mais nous remarquerons que l'établissement direct de la relation (3) dans les cas particuliers $n = 0$, $n = \frac{2}{3}$ et $n = \frac{4}{3}$ repose sur des ensembles d'hypothèses et d'approximations très différents alors que l'on peut établir assez simplement la relation (3) dans sa généralité à l'aide d'une formule donnant la variation du coefficient de Poisson en fonction de la loi de compressibilité P_K (§ III D). Le point essentiel à souligner est que dans la relation (20) le paramètre n' , proportionnel à n , permet de rendre compte d'une éventuelle variation du coefficient de Poisson avec le volume et que le sens de cette variation est directement lié au signe de n' ; or selon Zubarev et Vashchenko [9] il semblerait que le plomb, l'or et le platine aient un coefficient de Poisson croissant avec V alors que pour d'autres corps tels que le cuivre et l'argent se serait l'inverse qui se produit. Nous verrons que nos résultats numériques concordent avec ce qui vient d'être dit et justifient ainsi *a posteriori* le point de vue adopté.

On peut déterminer la valeur de n de la façon suivante [15] : on se donne une fonction U_K et on ajuste la valeur de n présent dans (3) de telle sorte que la courbe de Hugoniot théorique, déduite des relations (1), (2), (3) et (4), coïncide avec la courbe expérimentale.

Dans la suite de cet article, nous développerons les calculs permettant d'obtenir tous les paramètres d'un état atteint par choc à partir d'un état initial (P_0, V_0, T_0) , diverses quantités telles que température de Debye et coefficient de Poisson ainsi que l'isentro-

pique passant par un point donné de la courbe de Hugoniot.

III. Paramètres d'un état atteint par choc. — A) L'élimination de U_H entre la relation (1), écrite pour l'état choqué P_H , et la relation (4) donne pour équation de la courbe de Hugoniot (variable V) :

$$P_H = \frac{P_K + \frac{\gamma}{V}(U_0 - U_K)}{1 - \frac{\gamma}{2}\left(\frac{V_0}{V} - 1\right)}. \quad (5)$$

Nous avons pris $P_0 = 0$ (la pression de l'état initial P_0 est négligeable devant la pression du choc).

Si V_{00} est le volume spécifique à 0 °K, V_0 le volume spécifique à la température ambiante ($T_0 = 298$ °K), nous avons pour les solides usuels :

$$\frac{V_0}{V_{00}} \leq 1,02.$$

Nous pouvons donc admettre, en première approximation, que la courbe de compressibilité isotherme au zéro absolu $P_K(V)$ passe par le pied de la courbe de Hugoniot $P_H(V)$ donc par le point ($P = 0$, $V = V_0$) dans le plan (P , V). Cela n'introduit pas d'erreur notable [14].

Nous supposons également que :

$$U_0 \sim U_K(V_0). \quad (6)$$

Le terme $\int_0^{T_0} C_P dT$ est négligeable devant la valeur de $U_K(V_0)$.

Pour fonction U_K , nous prendrons soit un potentiel du type Born-Mayer :

$$U_K = -\frac{C}{x^{1/3}} + A \exp[+B(1 - x^{1/3})] \quad (7)$$

soit un potentiel du type de Morse :

$$U_K = u_0[\exp 2a(1 - x^{1/3}) - 2 \exp a(1 - x^{1/3})]. \quad (8)$$

Dans ces relations, nous avons pris pour nouvelle variable la quantité sans dimension $x = V/V_0$.

L'emploi d'expressions du type (7) et (8) a déjà été justifié par différents auteurs (Alt'shuler [3] pour l'expression (7), Pastine [13] et Andersen [16] pour l'expression (8)). Nous remarquerons que les valeurs de U_K données par (7) et (8) ne sont déterminées qu'à une constante additive près, sans importance dans notre cas.

On peut déterminer les constantes figurant dans (7) et (8) à partir des conditions initiales suivantes : Pour $x = 1$ on a, compte tenu des approximations faites :

$$P_K = 0$$

$$K = -V \frac{dP_K}{dV} = K_0$$

$$\gamma = \gamma_0$$

K est l'inverse de la compressibilité isotherme.

Ainsi, pour le potentiel de Born-Mayer :

$$\begin{cases} K_0 = \frac{C\rho_0(B-2)}{9} \\ \gamma_0 = \frac{B^2 + B(2-3n) + 2(3n-5)}{6(B-2)} \\ \frac{AB}{C} = \exp B \\ U_0 = -C + \frac{C}{B} \\ \rho_0 V_0 = 1 \end{cases} \quad (9)$$

pour le potentiel de Morse :

$$\begin{cases} K_0 = \frac{2u_0 a^2 \rho_0}{9} \\ \gamma_0 = \frac{1}{3} - \frac{n}{2} + \frac{a}{2} \\ U_0 = -u_0 \\ \rho_0 V_0 = 1 \end{cases} \quad (10)$$

K_0 , γ_0 et n étant donnés, on calcule les constantes intervenant dans U_K à partir des relations (9) ou (10). On peut ensuite pour chaque valeur de x calculer P_K , U_K et γ à partir de (2), (3), (7) ou (8) et ensuite P_H à partir de (5). Les valeurs de P_H sont comparées aux valeurs expérimentales : cette comparaison permet d'ajuster n à la valeur convenable et d'effectuer le calcul définitif des fonctions U_K , P_K , γ et P_H pour toutes les valeurs de x . On en déduit également la variation d'énergie interne $U_H - U_0$ d'après (4).

On peut compléter ces calculs en donnant les valeurs de K , inverse de la compressibilité isotherme du solide, de $(1/K)(dK/dx)$ et du rapport (θ_D/θ_0) où θ_D est la température de Debye du solide comprimé et θ_0 la valeur de cette température dans l'état initial. En effet (Voir [4] par exemple) on sait que :

$$\gamma = -\frac{d \ln \theta_D}{d \ln V}.$$

Un calcul simple donne, à l'aide de (3)

$$\frac{\theta_D}{\theta_0} = x^{1/6} \sqrt{\frac{nP_K - K}{(dP_K/dx)_{x=1}}} \quad (11)$$

γ ne dépendant explicitement que du volume donc de x , il en est de même pour la température de Debye.

B) Remarques :

1) D'après la définition de K on a :

$$\left(\frac{1}{K} \frac{dK}{dx}\right)_{x=1} = -\left(2\gamma_0 + n + \frac{1}{3}\right). \quad (12)$$

Cette limite est indépendante du potentiel U_K choisi.

2) Si $x \rightarrow 0$, P_K doit diverger comme x^λ ($\lambda < 0$). On trouve à partir de (3) que γ tend vers une limite γ_∞ indépendante de n :

$$\gamma_\infty = -\left(\frac{\lambda}{2} + \frac{1}{6}\right). \quad (13)$$

Pour le potentiel de Born-Mayer, on a $\lambda = -\frac{4}{3}$ et pour le potentiel de Morse, $\lambda = -\frac{2}{3}$. On en déduit :

$$\gamma_\infty = \frac{1}{2} \text{ (Born-Mayer)}$$

$$\gamma_\infty = \frac{1}{6} \text{ (Morse)}$$

Ces deux valeurs sont positives. Il est bien évident que γ doit toujours être positif : les vibrations thermiques du réseau ne peuvent que contribuer à augmenter la pression interne du solide. Donc, en particulier, γ_∞ doit être positif, ce qui exige, d'après (13) $\lambda < -\frac{1}{3}$.

Remarquons à ce propos que si γ est nul pour toutes les valeurs de x on a, d'après (3) :

$$P_K \equiv P_K^0 = \frac{\text{Cte}}{(n - \frac{1}{3})} \left(\frac{1}{x^{1/3}} - \frac{1}{x^n} \right)$$

et que :

$$\gamma(x) \geq 0 \quad \text{si} \quad P_K \leq P_K^0.$$

Il convient de remarquer, d'après les auteurs de la référence [4] que des calculs théoriques de Barron conduisent à des valeurs négatives de γ .

On constate en outre que la valeur limite γ_∞ du coefficient de Gruneisen pour le potentiel de Born-Mayer coïncide avec le coefficient de Gruneisen d'un gaz électronique très fortement comprimé (équation d'état de Thomas-Fermi-Dirac [17]).

C) Variation d'entropie et de température dans le choc.

Nous avons déjà signalé que la courbe de Hugoniot avait un contact d'ordre 2 avec l'isentropique passant par l'état initial du métal [7]. De cette propriété on déduit, S étant l'entropie :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{OH} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{OH} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^3 S}{\partial V^3}\right)_{OH} = -\frac{1}{2 T_0} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{OH}.$$

L'indice OH signifie que les dérivées sont calculées le long de la courbe de Hugoniot pour l'état initial ($P_0 = 0, V_0, T_0$).

Si on connaît pour P_H un développement de la forme [4] :

$$P_H = d\mu + e\mu^2 + f\mu^3$$

$$\mu = \frac{1-x}{x}.$$

On en déduit pour l'isentropique passant par l'état initial (indice S) :

$$P_S = d\mu + e\mu^2 + \left[f - \frac{\gamma_0}{6}(d+e)\right]\mu^3. \quad (14)$$

La variation d'entropie dans le choc (entre O et P_H) est :

$$\Delta S_H = -\frac{1}{2 T_0} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{OH} \frac{(V - V_0)^3}{3!}. \quad (15)$$

Si on admet une relation linéaire entre la vitesse de choc D et la vitesse particulaire u_p :

$$D = C_1 + S u_p \quad (16)$$

on a :

$$d = \rho_0 C_1^2$$

$$e = \rho_0 C_1^2 (2S - 1)$$

$$f = \rho_0 C_1^2 (S - 1)(3S - 1).$$

La relation (16) très bien vérifiée expérimentalement ([2], [3], [4]) peut se justifier théoriquement [18].

On calcule ainsi :

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{OH} = \frac{2(d+e)}{V_0^2} = \frac{4 C_1^2 S}{V_0^3}.$$

On peut montrer, en généralisant le calcul fait dans [18], que :

$$C_1^2 = K_0 V_0$$

$$S = \frac{1}{4} \left[\gamma_0 + \frac{\gamma_0 + 4/3 + n}{1 + \alpha_0 \gamma_0 T_0} \right] \simeq \frac{\gamma_0}{2} + \frac{1}{3} + \frac{n}{4} \quad (17)$$

(α_0 est le coefficient dilatation volumique).

On en déduit que la variation d'entropie ΔS_H donnée par (15) peut s'exprimer sous l'une des deux formes suivantes :

$$\begin{cases} \Delta S_H = \frac{(B^2 + 6B - 18)C}{324 T_0} (1-x)^3 \\ \Delta S_H = \frac{u_0 a^2(a+2)}{54 T_0} (1-x)^3. \end{cases} \quad (18)$$

Cette variation d'entropie calculée à l'ordre $(1-x)^3$ est évidemment indépendante de la fonction U_K choisie.

Pour calculer la température T_H atteinte par le solide dans le choc, on part de la relation thermodynamique suivante ([2], [18]) :

$$dS = C_v \left(\frac{dT}{T} + \gamma \frac{dV}{V} \right). \quad (19)$$

Dans le domaine de température où l'on opère, on peut supposer C_v constant tant que le gaz électronique ne joue pas encore de rôle prépondérant ($P < 2$ Mbars).

On déduit de la relation précédente :

$$\frac{T_H}{T_0} = x^{2/3} \sqrt{\frac{dP_K}{dx} + n \frac{P_K}{x}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_H}{C_v}\right). \quad (19')$$

Les relations (18) et (19') sont exploitables directement.

D) Variation du coefficient de Poisson avec la pression.

On peut, à partir de ce modèle obtenir des indications sur le comportement du coefficient de Poisson σ quand le volume varie.

Considérons une formule indiquée par Zubarev et Vashchenko [9] donnant σ en fonction de la loi de compressibilité P_K :

$$\sigma = \frac{1 - \frac{1 - \sigma_0}{1 + \sigma_0} \left(1 + n' \frac{P_K}{V} \frac{dV}{dP_K} \right)}{1 + \frac{1 - \sigma_0}{1 + \sigma_0} \left(1 + n' \frac{P_K}{V} \frac{dV}{dP_K} \right)}. \quad (20)$$

On sait que les vitesses sonores longitudinale (v_l) et transversale (v_t) sont données par :

$$v_l = \sqrt{\frac{\lambda}{\rho} \frac{1 - \sigma}{\sigma}}; \quad v_t = \sqrt{\frac{\lambda}{\rho} \frac{1 - 2\sigma}{2\sigma}}. \quad (21)$$

A ces deux vitesses on associe deux températures de Debye (θ_l et θ_t) et deux coefficients de Gruneisen (γ_l et γ_t) :

$$\theta = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{N}{V} \right)^{1/3} \frac{\hbar v}{k}$$

$$\gamma = \frac{1}{3} - \frac{d \ln v}{d \ln V}. \quad (22)$$

Dans ces relations, $\hbar$ et k désignent la constante réduite de Planck ($\hbar/2\pi$) et la constante de Boltzmann, λ un des coefficients de Lamé, ρ la masse spécifique et N le nombre d'atomes dans le volume V .

Dans les relations (22), v est donnée par l'une des formules (21) et on a :

$$K = \frac{\lambda}{3} \frac{1 + \sigma}{\sigma}.$$

A partir de (20) (21) et (22) on trouve que γ est donné par une formule identique à (3) avec :

$$\gamma = \gamma_l \quad \text{pour} \quad n = n'$$

$$\gamma = \gamma_t \quad \text{pour} \quad n = m' = \frac{3}{2} \frac{1 - \sigma_0}{1 - 2\sigma_0} n'.$$

Le modèle que nous avons étudié n'utilise qu'un seul coefficient de Gruneisen et dans ce cas n apparaît comme une moyenne entre n' et m' . Nous pourrions donc évaluer σ en prenant n' dans (20) tel que :

$$3n = n' + 2m' = n' \frac{4 - 5\sigma_0}{1 - 2\sigma_0}$$

soit :

$$n' = 3n \frac{1 - 2\sigma_0}{4 - 5\sigma_0}. \quad (23)$$

De la relation (20) on déduit le résultat particulier suivant :

$$\left(\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dx} \right)_{x=1} = -n' \frac{1 - \sigma_0^2}{2\sigma_0}. \quad (24)$$

Cette quantité est indépendante de la loi $U_K(V)$ adoptée et son signe ne dépend que de n' ($0 < \sigma_0 < 1$). En particulier si $n = 0$, $n' = 0$ et l'on trouve

$$(d\sigma/dx)_{x=1} = 0.$$

Ce résultat est bien conforme à l'hypothèse faite par Slater pour le calcul de γ : cet auteur suppose en effet que le coefficient de Poisson est indépendant du volume.

IV. Calcul du réseau d'isentropiques. — La recherche de l'équation différentielle d'une isentropique passant par un point donné (P_H^0, T_H^0, V_H^0) de la courbe de Hugoniot est classique [4].

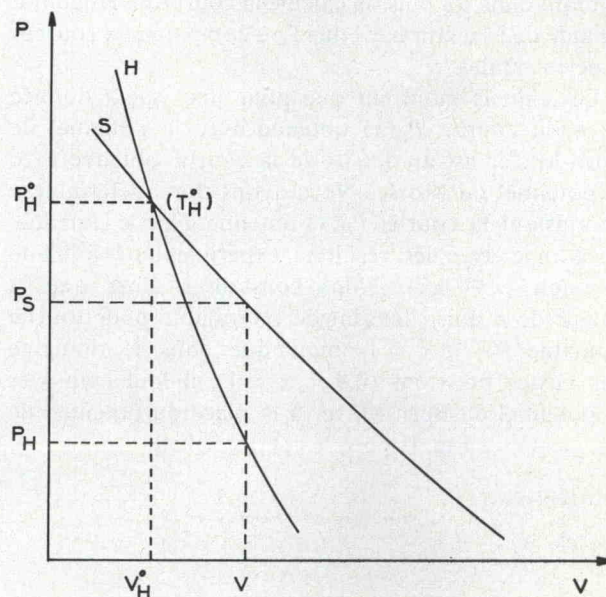


FIG. I. — Détermination de l'isentropique P_S passant par un point donné (P_H^0, V_H^0, T_H^0) de la courbe de Hugoniot P_H .

Si on prend pour fonction inconnue

$$H = \frac{V}{\gamma} (P_S - P_H)$$

l'équation différentielle cherchée s'écrit :

$$\frac{dH}{dV} + \frac{\gamma}{V} H = - \left(P_H + \frac{dU_H}{dV} \right) \quad (25)$$

$P_S(V)$ est la loi de compression isentropique.

Dans (25), les fonctions $\gamma(V)$, $P_H(V)$ et $U_H(V)$ sont connues. L'intégration de cette équation ne pose alors aucun problème.

Le calcul de la température T_S le long de l'isentropique considérée conduit à un résultat indépendant de la loi de variation de C_v .

$$T_S = T_H^0 \exp \left(- \int_{V_H^0}^V \frac{\gamma}{V} dV \right). \quad (26)$$

L'intégration de (26), si on revient à la définition de la température de Debye (§ III A), donne :

$$\frac{T_s(V)}{T_H(V_H^0)} = \frac{\theta_D(V)}{\theta_D(V_H^0)}. \quad (26')$$

On admet en général que le solide subit une détente isentropique derrière le front de choc. Les relations (25) et (26) permettent de caractériser l'état thermodynamique du solide dans cette détente.

V. Applications numériques. — Pour déterminer les valeurs des constantes figurant dans U_K à l'aide des relations (9) ou (10), on utilise les valeurs de ρ_0 , K_0 et γ_0 données par Gschneidner [19].

Pour une valeur de n , on calcule les constantes figurant dans U_K puis on calcule la courbe de Hugoniot à l'aide de la relation (5) que l'on compare aux courbes expérimentales.

Les calculs montrent que pour une valeur donnée de n , la courbe $P_H(x)$ obtenue avec le potentiel de Born-Mayer est au-dessus de la courbe obtenue avec le potentiel de Morse. Nous avons donc déterminé n en ajustant la courbe $P_H(x)$ obtenue avec le potentiel de Morse avec les résultats expérimentaux à haute pression ($x \sim 0,7$). Nous constatons alors que la valeur de n ainsi déterminée est valable pour tout le domaine $0,7 < x < 1$, mais que dans le domaine des basses pressions ($0,9 < x < 1$), il faut employer le potentiel de Born-Mayer à la place du potentiel de Morse. (Voir Fig. II pour le cas du nickel).

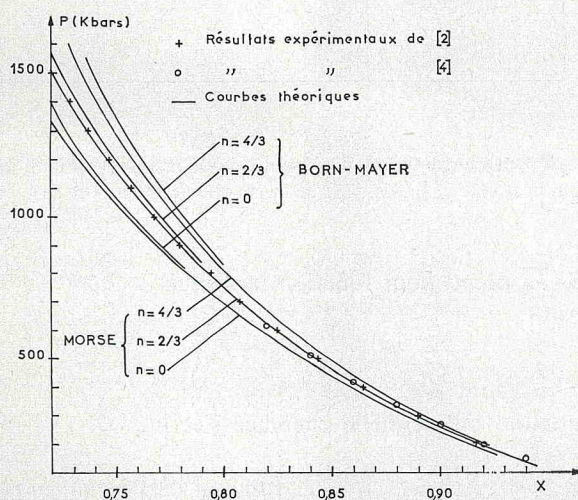


FIG. II. — Détermination de n pour le nickel ($n = 2/3$).

Il peut sembler surprenant d'être contraint d'employer deux formes différentes du potentiel U_K suivant le domaine de pression. Il faut bien remarquer que les expressions choisies pour U_K sont très théoriques et ne décrivent que de façon très approchée le comportement du solide au zéro absolu. De plus le modèle de Mie-Grüneisen tel qu'il est décrit par l'équation (1) ne s'applique qu'aux cristaux parfaits : il ne tient compte ni des électrons et de leurs interactions avec les

phonons, ni des défauts cristallins. Au sujet des électrons et de leurs interactions avec les phonons il semble que leur influence soit négligeable dans le domaine de pression étudié [3]. Par contre nous n'avons aucune indication sur l'influence des défauts cristallins et du réseau de dislocation en particulier. Tel que le modèle est présenté, on suppose qu'il se comporte comme un fluide parfait dans lequel n'intervient qu'un seul coefficient d'élasticité (K), la pression hydrostatique P fournit par l'équation d'état suffit alors pour déterminer l'état des contraintes : on peut penser que cette supposition est correcte pour des pressions supérieures à 500 kilobars (pour des métaux tels que le cuivre et le nickel). Par contre dans le domaine des basses pressions cette supposition peut être très critiquable : les études de traction et de torsion dans le domaine élastique et élasto-plastique montrent de façon très convaincante l'influence des défauts cristallins sur les caractéristiques mécaniques des métaux. Il apparaît alors nécessaire, dans ce domaine de pression, de mieux décrire le tenseur des contraintes, donc d'introduire les autres constantes élastiques et en particulier, le module de cisaillement μ dans l'expression du coefficient de Grüneisen.

Ainsi, l'intervention du potentiel de Born-Mayer à la place du potentiel de Morse dans le domaine des basses pressions peut s'expliquer par le fait que globalement, le potentiel de Born-Mayer décrit mieux la cohésion du cristal au zéro absolu, compte tenu de la présence des défauts cristallins et de leur comportement dans le choc.

Nous avons obtenu les valeurs de n pour 14 métaux simples : pour le Cuivre (Cu), le Cadmium (Cd), le Plomb (Pb), le Nickel (Ni), l'or (Au), le Molybdène (Mo), le Titane (Ti), le Cobalt (Co), le Chrome (Cr) et l'Argent (Ag) nous avons utilisé les résultats expérimentaux de Mc Queen et Marsh [2] ; ces résultats sont compris dans un domaine de valeurs de x assez grand ($0,7 < x < 1$), ce qui correspond à des pressions pouvant atteindre 2 Mb. Pour le Magnésium (Mg), le Platine (Pt), le Tantale (Ta) et le Niobium (Nb) nous avons utilisé des résultats donnés dans [4] : ceux-ci sont compris entre 0 et 500 kb en général.

Cette détermination de n étant effectuée, nous avons calculé, pour les 14 métaux, les valeurs de U_K , P_K , K , γ , P_H , ΔS_H , T_H/T_0 , $(1/K)(dK/dx)$, θ_D/θ_0 , σ et

$$(1/\sigma)(d\sigma/dx)$$

pour les valeurs de x comprises dans l'intervalle (0,7-1).

Ces calculs ont été effectués sur machine à calculer programmable Wang 380, équipée d'une imprimante I. B. M.

Dans le tableau I, nous indiquons les valeurs des constantes utilisées (ρ_0 , K_0 , γ_0 , C_v) déduites de [19], les valeurs de n déterminées suivant la méthode exposée ci-dessus et les valeurs des constantes figurant dans U_K .

TABLEAU I

Valeurs de n et des constantes intervenant dans U_K (relations 7 et 8)

Corps	ρ_0 g/cm ³ [19]	$10^{-3} K_0$ kg/cm ² [19]	γ_0 [19]	C_v cal/at.g. °K [19]	n	C kb.cm ³ /g	B	u_0 kb.cm ³ /g	a
Cu	8,96	1 335	1,97	5,69	4/3	131,127	12,019 6	30,955 1	4,606 7
Cd	8,65	477	2,30	5,85	5/3	37,508 2	14,954 4	7,747 07	5,60
Pb	11,34	438	2,84	5,97	- 1/3	33,264 6	12,235 4	7,772 58	4,68
Ni	8,90	1 900	2,00	6,10	2/3	228,438	10,242 6	58,841 2	4,00
Au	19,32	1 766	3,09	5,84	- 1	82,745 7	11,745 2	19,792 8	4,513 33
Mo	10,24	2 779	1,65	5,66	1/6	497,008	6,815 34	152,631	2,80
Ti	4,54	1 072	1,33	5,92	1/6	667,600	5,120 85	223,281	2,16
Co	8,9	1 952	2,07	5,82	0	287,969	8,717 7	80,176 1	3,473 3
Cr	7,19	1 940	1,53	5,51	5/3	282,688	10,417 6	72,179 5	4,06
Ag	10,49	1 027	2,46	5,85	2/3	78,875 2	12,942 7	17,828 0	4,92
Mg	1,74	361	1,63	5,71	1/3	354,366	7,167 07	106,886	2,926 67
Pt	21,45	2 838	2,92	6,05	- 2/3	119,977	11,725 6	28,726 0	4,506 67
Ta	16,6	2 040	1,82	6,01	- 1/3	247,615	6,376 94	77,751 6	2,64
Nb	8,57	1 736	1,74	5,91	0	368,154	6,852 1	112,848	2,813 3

L'examen du tableau I montre que le Cobalt et le Niobium ont un coefficient n qui est nul ; d'après la relation (23) n' est nul et on en conclut que pour ces deux corps le coefficient de Poisson ne doit pas varier avec la pression (voir formule (20)). Pour le plomb, l'or, le platine, et le tantale les valeurs de n sont négatives, il en est donc de même des valeurs de n' . Il en résulte que pour ces corps le coefficient de Poisson augmente avec x . Vashchenko et Zubarev [9] arrivent à la même conclusion pour le Platine, le Plomb et l'Or par un raisonnement différent.

Pour les autres corps du tableau I, n est positif et le coefficient de Poisson décroît quand x augmente.

Pour confirmer la cohérence des valeurs de n acquises on peut essayer de retrouver des paramètres connus expérimentalement et caractéristiques des corps à haute pression.

Nous avons choisi le coefficient S intervenant dans la relation linéaire (16). S est lié à n et γ_0 (relation (17)).

Dans le tableau II, nous groupons les valeurs théoriques de S calculées à l'aide de la relation (17), les valeurs expérimentales de ce coefficient tirées des références [2] et [8] ainsi que les écarts ΔS en % :

$$\Delta S = 100 \frac{S_{\text{théor.}} - S_{\text{exp.}}}{S_{\text{exp.}}}$$

Les valeurs expérimentales de S sont connues en général à 1 % près.

Nous constatons, qu'en dehors du Cadmium, l'accord entre les deux valeurs de S est correct. On peut vérifier d'autre part que pour des compressions telle que $1 < x < 0,8$, les valeurs de P_H calculées à l'aide des équations du choc [2] et des valeurs théoriques de S , concordent avec les courbes de Hugoniot théoriques.

TABLEAU II

Etude du coefficient S de la relation linéaire (16)

Corps	S (Théor.)	S (Exp.) [2], [8]	ΔS %
Cu	1,618	1,497	8
Cd	1,872	1,671	12
Pb	1,605	1,517	6
Ni	1,480	1,445	2,5
Au	1,580	1,560	1,3
Mo	1,195	1,238	- 3,5
Ti	1,030	1,089	- 5
Co	1,350	1,330	1,5
Cr	1,502	1,465	2,5
Ag	1,685	1,586	6,6
Mg	1,198	1,255	- 4,5
Pt	1,606	1,535	4,6
Ta	1,154	1,197	- 3,6
Nb	1,195	1,216	- 1,7

On peut également comparer nos résultats concernant les valeurs de $(1/K) (dK/dx)$ et $(1/\sigma) (d\sigma/dx)$ avec les quelques résultats expérimentaux en notre possession. Cette comparaison sera faite pour $x = 1$ (état initial).

1) Module de cisaillement μ .

D'après les équations de l'élasticité, on a :

$$\mu = \frac{3}{2} K \frac{1 - 2\sigma}{1 + \sigma} \quad (27)$$

Dans notre modèle, K et σ ne dépendant pas explicitement de la température, on a :

$$\frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dx} = - \frac{K}{x\mu} \frac{d\mu}{dP} \quad (28)$$

TABLEAU III
Etude du module de cisaillement

Corps	μ (Théor.)	μ [20]	$\left(\frac{1}{\mu}\right) \left(\frac{d\mu}{dx}\right)$ Théor.	$\left(\frac{1}{\mu}\right) \left(\frac{d\mu}{dx}\right)$ [20]	Δ %
Ni	$8,75 \times 10^5$	$8,02 \times 10^5$	$2,19 \times 10^{-6}$	$1,82 \times 10^{-6}$	20
Cu	$4,60 \times 10^5$	$4,68 \times 10^5$	$2,907 \times 10^{-6}$	$2,71 \times 10^{-6}$	7,3

A l'aide de (27) et (28) on peut calculer μ et $(d\mu/dP)$ pour $x = 1$ et comparer ces résultats avec ceux des mesures effectuées par Birch [20] sur le nickel et sur le cuivre. Cette comparaison est faite dans le tableau III. Les pressions sont en kg/cm^2 et l'écart Δ entre les valeurs de $(1/\mu) (d\mu/dx)$ est défini de la même façon que pour S .

Pour le nickel, l'écart est assez important. De toute façon, nous avons trop peu de résultats pour conclure.

D'autre part, nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'autre résultats concernant soit $(1/\mu) (d\mu/dx)$ soit $(1/\sigma) (d\sigma/dx)$.

2) Inverse de la compressibilité isotherme K . K ne dépendant pas explicitement de la température.

$$\frac{1}{K} \frac{dK}{dx} = -\frac{1}{x} \frac{dK}{dP}.$$

Donc, pour $x = 1$ on a, d'après (12)

$$\left(\frac{dK}{dP}\right)_{P=0} = 2\gamma_0 + n + \frac{1}{3}. \quad (29)$$

Il existe dans la littérature ([21], [22], [23], [24], [25]) un certain nombre de résultats expérimentaux concernant $(dK/dP)_{P=0}$ que l'on peut comparer aux résultats

TABLEAU IV
Etude du coefficient $K = -V dP_K/dV$
(inverse de la compressibilité isotherme)

Corps	$\left(\frac{dK}{dP}\right)_{P=0}$ (Théor.)	$\left(\frac{dK}{dP}\right)_{P=0}$ (Exp.)	Δ %
—	—	—	—
Ag	5,92	6,18 [21] 4,11 [22]	— 4,4 30
Cu	5,61	5,59 [21] 5,44 [22] 3,91 [23]	0,36 3 43
Au	5,51	6,43 [21] 5,21 [22]	— 16,7 5,4
Mg	3,93	4,05 [24]	— 3,3
Cd	6,60	7,015 [24]	— 6,4

théoriques donnés par la relation (29). Cette comparaison est faite dans le tableau IV. La quatrième colonne contient les écarts Δ en % entre les valeurs théoriques et expérimentales de $(dK/dP)_{P=0}$.

En dehors des résultats de [22] pour l'Argent, de [23] pour le Cuivre et de [21] pour l'Or, l'accord entre nos résultats théoriques et les résultats expérimentaux peut être considéré comme satisfaisant.

TABLEAU V
Dérivée des constantes élastiques pour $P = 0$

Corps	$\left(\frac{1}{K} \frac{dK}{dx}\right)_{x=1}$	$\left(\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dx}\right)_{x=1}$	$\left(\frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dx}\right)_{x=1}$	n'
—	—	—	—	—
Cu	— 5,606 6	— 0,695 8	— 3,879 4	0,545 0
Cd	— 6,600 0	— 1,213 3	— 4,500 0	0,800 0
Pb	— 5,680 0	0,061 3	— 6,148 2	— 0,067 0
Ni	— 5,000 0	— 0,485 3	— 4,160 0	0,320 0
Au	— 5,513 3	0,231 3	— 6,892 9	— 0,240 0
Mo	— 3,800 0	— 0,121 3	— 3,590 0	0,080 0
Ti	— 3,160 0	— 0,086 8	— 2,944 5	0,068 0
Co	— 4,473 3	0	— 4,473 3	0
Cr	— 5,060 0	— 2,252 9	— 3,052 4	0,985 0
Ag	— 5,920 0	— 0,282 2	— 5,040 6	0,242 0
Mg	— 3,926 6	— 0,278 1	— 3,511 8	0,169 0
Pt	— 5,506 6	0,257 8	— 6,393 9	— 0,229 0
Ta	— 3,640 0	0,167 1	— 4,073 2	— 0,133 0
Nb	— 3,813 3	0	— 3,813 3	0

Dans le tableau V nous groupons tous les résultats théoriques concernant les valeurs $(1/K)(dK/dx)$, $(1/\sigma)(d\sigma/dx)$ et $(1/\mu)(d\mu/dx)$ pour $x = 1$ ($P = 0$) (voir les relations (12), (24), (27)). Nous donnons également les valeurs de n' déduites de la relation (23).

VI. Conclusions. — Nous avons étudié en détail un modèle d'équation d'état valable pour un solide cristallin. Ce modèle nous permet, à partir de la courbe de Hugoniot accessible expérimentalement, de déterminer complètement le réseau d'isentropiques du solide, de calculer la température en tout point de la courbe de Hugoniot. Il nous permet également d'atteindre certaines quantités microscopiques liées au spectre de vibrations thermiques du solide (température de Debye, coefficient de Gruneisen).

Cependant, il convient d'en voir ses limitations : la détermination de ce modèle repose essentiellement sur la connaissance de la courbe de Hugoniot du métal et sur la formule de Vashchenko-Zubarev donnant le coefficient de Gruneisen γ en fonction de la loi de compressibilité au zéro absolu (relation (3)) : en dehors des trois cas particuliers $n = 0$, $n = \frac{2}{3}$ et $n = \frac{4}{3}$, nous n'avons pas de justification physique de cette formule et la signification du paramètre n nous

échappe. De plus nous sommes dans un domaine de pression et de température dans lequel la mesure des grandeurs physiques caractérisant le solide est très difficile pour ne pas dire impossible ; la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux se réduit donc au domaine des très faibles pressions

$$(0 < P < 10 \text{ kbars})$$

ce qui est très peu satisfaisant, les défauts cristallins dont nous n'avons pas tenu compte, y ayant probablement une très grande importance.

Il serait évidemment souhaitable de pouvoir atteindre expérimentalement des quantités telles que la température ou la compressibilité dans l'état choqué, afin de tester notre modèle : de telles mesures restent encore hypothétiques.

La comparaison de nos résultats concernant ces quantités avec ceux d'autres auteurs (Pastine [13], Huang [14] [26]) reste donc, dans l'immédiat, très platonique.

Néanmoins ce modèle nous permet d'évaluer numériquement certaines propriétés des solides soumis à de très fortes pressions ($P < 2$ ou 3 Mbars) ce qui, dans l'état actuel des choses, peut être très utile.

Bibliographie

- [1] BRIDGMAN (P. W.), The Physics of High pressure G. Bell and Sons, LTD ; London, 1958.
- [2] MC QUEEN (R. G.) et MARSH (S. P.), *J. Appl. Phys.*, 1960, **31**, 1253.
- [3] ALT'SHULER (L. V.), *Sov. Phys. Usp.*, 1965, **8**, 52.
- [4] RICE (M. H.), MC QUEEN (R. G.), WALSH (J. M.), *Sol. St. Phys.*, 1958, **6**, 1.
- [5] a) JACQUESSON (J.), Thèse n° 40, Poitiers, 1962 ; Analyse des contraintes, *Bulletin du GAMAC*, 1959, **4**, 33 ; Colloque International sur les Ondes de Détonation Gif-sur-Yvette, 28 août, 2 septembre 1961.
- b) CROSNIER (J.), JACQUESSON (J.), MIGAULT (A.), 4^e Symposium on detonation, 12-15 oct. 1965, White Oak, Silver Spring, Maryland.
- [6] a) MIGAULT (A.), JACQUESSON (J.), Congrès IUTAM, Symposium « High Dynamic Pressure », Paris, septembre 1967.
- b) MIGAULT (A.), Thèse n° 106, Poitiers, 8 mai 1970. (Archives Originales du C. N. R. S., n° AO 3727.)
- [7] COURANT (R.) et FRIEDRICH (K. O.), Supersonic flow and shock waves, Interscience, New York, 1967.
- [8] Compendium of shock wave data, UCRL, 50108, Ed. par le « Lawrence Radiation Laboratory ». Université de Californie, Livermore, 1966.
- [9] ZUBAREV-VASHCHENKO, *Sov. Phys. Sol. St.*, 1963, **5**, 653.
- [10] MURNAGHAN (F. D.), Finite deformation of an elastic solid John Wiley, New York, 1951.
- [11] KNOPOFF (L.), In « High pressure physics and chemistry », Ed. RS Bradley, Ac. Press., London, New York, 1963.
- [12] BORN-HUANG, Dynamical theory of crystal lattices, Oxford, At the Clarendon Press, 1954.
- [13] PASTINE (D. J.), *J. Appl. Phys.*, 1964, **35**, 3407.
- [14] HUANG (Y. K.), *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 1979 et 1967, **46**, 4570.
- [15] MIGAULT (A.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1970, **B 270**, 215.
- [16] ANDERSEN, Référence [5b].
- [17] BRUSH (S. G.), Equation of state, UCRL 7437, Ed. par le « Lawrence Radiation Laboratory ». Université de Californie, Livermore, juin 1964.
- [18] BERGER et VIARD, Physique des explosifs solides, Dunod, Paris, 1962.
- [19] GSCHNEIDNER, *Sol. St. Phys.*, 1964, **16**, 275.
- [20] BIRCH (F.), *J. Appl. Phys.*, 1937, fev., 129.
- [21] DANIELS (W. B.), SMITH (C. S.), *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 713.
- [22] HIKI (Y.), GRANATO (A. V.), *Phys. Rev.*, 1966, **144**, 411.
- [23] LAZARUS (D.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 545.
- [24] ANDERSON (O. L.), *J. Phys. Chem. Sol.*, 1966, **27**, 547.
- [25] DRICKAMER (H. G.), LYNCH (R. W.), CLENDENEN (R. L.), PEREZ-ALBUERNE (E. A.), *Sol. St. Phys.*, 1966, **19**, 135.
- [26] HUANG (Y. K.), in « Propriétés physiques des solides sous pression », C. N. R. S., n° 188, Paris, 1970.