



**HAL**  
open science

# Détermination théorique des courbes de fusion à haute pression pour des solides non cubiques. Application au cadmium et au magnésium

M. Delannoy-Coutris, G. Perrin

► **To cite this version:**

M. Delannoy-Coutris, G. Perrin. Détermination théorique des courbes de fusion à haute pression pour des solides non cubiques. Application au cadmium et au magnésium. *Journal de Physique*, 1985, 46 (2), pp.203-213. 10.1051/jphys:01985004602020300 . jpa-00209959

**HAL Id: jpa-00209959**

**<https://hal.science/jpa-00209959>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification  
Physics Abstracts  
64.70D — 64.10

## Détermination théorique des courbes de fusion à haute pression pour des solides non cubiques. Application au cadmium et au magnésium

M. Delannoy-Coutris et G. Perrin (\*)

Centre Scientifique et Polytechnique, Université Paris-Nord, Avenue Jean-Baptiste Clément,  
93430 Villetaneuse, France

(\*) Département de Mathématiques et Informatique, Université de Rennes I, Avenue du Général Leclerc,  
35042 Rennes Cedex, France

(Reçu le 28 juin 1984, accepté le 11 octobre 1984)

**Résumé.** — La loi de Lindemann associée à l'extension au domaine des déformations finies et aux solides cristallins de symétrie non cubique de l'équation d'état de Mie-Grüneisen nous permet de formuler les équations (reliant la température, les paramètres de la déformation et la pression) de courbes de fusion théoriques. Ces équations prennent en compte les constantes élastiques jusqu'au quatrième ordre inclus. Ces dernières n'étant pas mesurables expérimentalement, nous avons calculé les courbes de fusion théoriques au troisième ordre pour le cadmium et le magnésium et nous les avons confrontées à l'expérience. Les calculs sont développés en fonction de deux mesures, lagrangienne et eulérienne, de la déformation.

**Abstract.** — The Lindemann law and the extension of the finite strain expansion of the Mie-Grüneisen equation to the case of non-cubic crystals are used to derive the equations relating temperature, strain parameters and pressure for the theoretical melting curves. These equations take into account the elastic constants up to fourth-order. The fourth-order elastic constants cannot be measured experimentally, hence theoretical third-order melting curves are calculated for cadmium and magnesium (using both the Lagrangian and Eulerian strain parameters) and compared to experimental melting data.

### 1. Introduction.

Les résultats expérimentaux portant sur les courbes de fusion ont, le plus souvent, été obtenus par compression statique et, de ce fait, pour des pressions généralement inférieures à 10 GPa (voir, par exemple, l'article de Cannon [1]). Pour des pressions supérieures, les techniques d'onde de choc ont produit certains résultats, mais dans ce cas la température de fusion est souvent calculée à partir d'expressions théoriques ou semi-théoriques. Il apparaît alors que la plupart de ces travaux ont pour point de départ la loi de Lindemann (voir les travaux de Gilvarry [2, 3], Kraut et Kennedy [4], Grover [5] et Couchman et Reynolds [6] par exemple). Ces théories expriment la variation de la température de fusion avec la pression moyennant l'hypothèse que la température de Debye est constante. Cette hypothèse s'avérant fautive pour de nombreux matériaux, il devient nécessaire de recourir à un modèle élaboré pour exprimer la variation de la température de Debye (ou, ce qui revient au même, du paramètre

de Grüneisen) en fonction du volume spécifique (voir Romain, Migault et Jacquesson [7]).

Or, nous avons proposé précédemment [8, 9], pour un solide cristallin de symétrie au moins orthorhombique, un modèle dans lequel la théorie non linéaire du quatrième ordre des vibrations dans les réseaux cristallins est développée dans le domaine des déformations finies, ce qui permet de donner explicitement la variation de la température de Debye en fonction des paramètres de la déformation et de disposer d'une équation d'état du type de Mie-Grüneisen. Pour un solide cubique, ce modèle associé à la loi de Lindemann conduit au calcul d'une courbe de fusion théorique au quatrième ordre où la constante élastique du quatrième ordre est obtenue en lissant les valeurs expérimentales à basse pression. Ce travail est actuellement en cours de publication [10].

Le but du présent article est de montrer que notre modèle permet également de formuler les équations d'une courbe de fusion théorique au quatrième ordre pour un solide de symétrie non cubique. Ces équations

sont développées en fonction des deux tenseurs de déformation lagrangiens déjà introduits [8, 9] : le tenseur de Green-Lagrange  $\mathbf{E}$  et le tenseur  $\mathbf{e}$  qui s'identifie au tenseur d'Almansi-Euler en déformation pure.

Nous traitons ensuite le cas particulier des solides cristallins qui possèdent un axe de symétrie principal d'ordre au moins égal à trois et exposons une méthode de calcul des différentes constantes figurant dans le modèle proposé. Malheureusement, il ne peut être question de présenter des applications numériques incluant les constantes élastiques du quatrième ordre qui sont reliées à des quantités non mesurables expérimentalement à ce jour. En conséquence, nous avons illustré ce qui précède par le calcul des courbes de fusion théoriques au troisième ordre du cadmium et du magnésium, et nous avons confronté nos résultats aux données expérimentales.

## 2. Courbe de fusion et théorie non linéaire du quatrième ordre.

Partons de la loi de Lindemann qui exprime la température de fusion  $T_M$  en fonction du volume spécifique  $v$  et de la température caractéristique de Debye  $\theta_D$  par la formule :

$$T_M = C v^{2/3} \theta_D^2 \quad (1)$$

où  $C$  est une constante caractéristique du solide étudié.

La température de Debye est généralement fonction de la déformation du solide, on déduit donc de (1) :

$$\frac{d \text{Log } T_M}{dv} = \frac{2}{3v} + 2 \frac{d \text{Log } \theta_D}{dv}. \quad (2)$$

Or, dans un précédent article [9], nous avons montré

que la théorie non linéaire du quatrième ordre des vibrations dans les réseaux cristallins permet d'exprimer la température de Debye en fonction d'un tenseur des déformations,  $\boldsymbol{\eta}$ , par :

$$\text{Log } \theta_D = \text{Log } \bar{\theta}_D + \frac{1}{2} \left( \bar{G}_{ij}^{(\eta)} \eta_{ij} + \frac{1}{2!} \bar{H}_{ijkl}^{(\eta)} \eta_{ij} \eta_{kl} \right) \quad (3)$$

où  $\bar{\theta}_D$  est la température de Debye dans l'état de référence constitué par l'état de repos dénué de contraintes du réseau cristallin.  $\bar{G}_{ij}^{(\eta)}$  et  $\bar{H}_{ijkl}^{(\eta)}$  sont des constantes caractéristiques du cristal.

Le tenseur de déformation lagrangien,  $\boldsymbol{\eta}$ , du milieu cristallin étudié, de symétrie au moins orthorhombique, sera pris égal, soit au tenseur de Green-Lagrange  $\mathbf{E}$  de composantes :

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial x_k}{\partial X_i} \frac{\partial x_k}{\partial X_j} - \delta_{ij} \right) \quad (4)$$

soit au tenseur  $\mathbf{e}$  qui s'identifie au tenseur d'Almansi-Euler en déformation pure [9], de composantes :

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left( \delta_{ij} - \frac{\partial X_i}{\partial x_k} \frac{\partial X_j}{\partial x_k} \right) \quad (5)$$

où  $(x_1, x_2, x_3)$  désigne la position actuelle de la particule matérielle qui occupe la position  $(X_1, X_2, X_3)$  dans la configuration de référence, le solide étant rapporté à ses axes cristallographiques. La déformation considérée est homogène [9] :

$$x_i = \lambda_i X_i, \quad x_2 = \lambda_2 X_2, \quad x_3 = \lambda_3 X_3. \quad (6)$$

Les  $\lambda_i$  sont les dilatations principales. De (2) et (3) on déduit, par intégration :

$$T_M = T_{M0} \left( \frac{v}{v_{M0}} \right)^{2/3} \exp \left[ \bar{G}_{ij}^{(\eta)} (\eta_{ij} - \eta_{ijM0}) + \frac{1}{2!} \bar{H}_{ijkl}^{(\eta)} (\eta_{ij} \eta_{kl} - \eta_{ijM0} \eta_{klM0}) \right] \quad (7)$$

où  $T_{M0}$  est la température de fusion à pression nulle,  $v_{M0}$ ,  $\boldsymbol{\eta}_{M0}$  les valeurs correspondantes de  $v$  et  $\boldsymbol{\eta}$ .

Développons alors l'exponentielle en série de Taylor en ne gardant que les termes compatibles avec la théorie du quatrième ordre [9, 10], il vient :

$$T_M = T_{M0} \left( \frac{v}{v_{M0}} \right)^{2/3} \left[ 1 + \bar{G}_{ij}^{(\eta)} (\eta_{ij} - \eta_{ijM0}) + \left( \bar{G}_{ij}^{(\eta)} \bar{G}_{kl}^{(\eta)} + \frac{1}{2} \bar{H}_{ijkl}^{(\eta)} \right) (\eta_{ij} \eta_{kl} - \eta_{ijM0} \eta_{klM0}) - \bar{G}_{ij}^{(\eta)} \bar{G}_{kl}^{(\eta)} (\eta_{ij} \eta_{klM0} + \eta_{ijM0} \eta_{kl}) \right]. \quad (8)$$

La formule (8) est l'expression de la température de fusion en fonction des paramètres de la déformation dans la théorie non linéaire du quatrième ordre. Pour être applicable, (8) nécessite la connaissance d'une loi de comportement reliant la température, la déformation et les contraintes dans un état donné du milieu considéré. Supposant la déformation (6) due à une compression hydrostatique ( $\sigma_{ij} = -P \delta_{ij}$ ), les équations de comportement

(<sup>1</sup>) Dans ce qui suit, toute quantité affectée d'une barre supérieure est exprimée dans la configuration de référence.

classiques de l'élasticité non linéaire se traduisent dans notre modèle par les relations (Cf. [9] formule (17)) :

$$-P = \frac{\bar{v}}{v} (1 + 2 \varepsilon \eta_1) \left[ \frac{\bar{u}_t}{2\bar{v}} \bar{G}_I^{(n)} + \left( \bar{C}_{IJ}^{(n)} + \frac{\bar{u}_t}{2\bar{v}} \bar{H}_{IJ}^{(n)} + \frac{(\bar{u}_t - T\bar{c}_t)}{4\bar{v}} \bar{G}_I^{(n)} \bar{G}_J^{(n)} \right) \eta_J + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \bar{C}_{IJK}^{(n)} \eta_J \eta_K + \frac{1}{6} \bar{C}_{IJKL}^{(n)} \eta_J \eta_K \eta_L \right] \quad (9)$$

(sans sommation sur  $I$ ) avec  $\varepsilon = +1$  si  $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{E}$  et  $\varepsilon = -1$  si  $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{e}$ ;  $\bar{C}_{IJ}^{(n)}$ ,  $\bar{C}_{IJK}^{(n)}$ ,  $\bar{C}_{IJKL}^{(n)}$  sont les constantes élastiques des deuxième, troisième et quatrième ordres dans l'état de référence;  $T$  est la température absolue,  $u_t$  et  $c_t$  l'énergie interne thermique et la chaleur spécifique associée calculées dans le modèle de Debye [9, 12]. La déformation considérée étant diagonale, nous avons utilisé dans (9) (et nous utiliserons dans la suite) une notation de Voigt modifiée qui, aux indices  $(i, j)$ , fait correspondre l'indice unique  $I$ , avec  $I = 1, 2$  ou  $3$ . Le volume spécifique s'exprime en fonction de la déformation par :

$$\frac{v}{\bar{v}} = (1 + 2 \varepsilon \eta_1)^{\varepsilon/2} (1 + 2 \varepsilon \eta_2)^{\varepsilon/2} (1 + 2 \varepsilon \eta_3)^{\varepsilon/2}. \quad (10)$$

Lorsque la température de fusion  $T_M$  est fixée, le système constitué par les équations (8), (9), (10) permet de calculer successivement  $\eta_{1M}$ ,  $\eta_{2M}$ ,  $\eta_{3M}$ , puis le volume spécifique  $v_M$  et enfin la pression  $P_M$  corres-

pondante, c'est-à-dire que nous pouvons ainsi calculer la courbe de fusion dans le plan  $(P, T)$ . Le problème qui reste posé est celui de la détermination des diverses constantes qui apparaissent dans les relations (8), (9), (10). Ce problème a été résolu précédemment [9, 11] pour un solide de symétrie cubique mais est en général insoluble pour un cristal orthorhombique, le nombre des constantes à déterminer étant supérieur à celui des équations utilisables pour ce calcul. Par contre, nous allons montrer que le calcul de toutes les constantes est possible pour un solide de symétrie hexagonale, rhomboédrique ou quadratique.

### 3. Courbe de fusion théorique pour un solide cristallin de symétrie hexagonale, rhomboédrique ou quadratique.

Pour un tel solide, la déformation est isotrope dans tout plan orthogonal à l'axe de symétrie principal. Si l'on désigne par  $X_3$  la direction de l'axe principal, on a immédiatement  $\lambda_1 = \lambda_2$  et par conséquent les seules déformations non nulles sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_1 (= E_2) = \frac{1}{2} (\lambda_1^2 - 1) \\ E_3 = \frac{1}{2} (\lambda_3^2 - 1) \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} e_1 (= e_2) = \frac{1}{2} (1 - \lambda_1^{-2}) \\ e_3 = \frac{1}{2} (1 - \lambda_3^{-2}) \end{array} \right. \quad (11)$$

(8) s'écrit :

$$T_M = T_{M0} \left( \frac{v}{v_{M0}} \right)^{2/3} \left\{ 1 + [2 \bar{G}_1^{(n)} (1 + \bar{G}_1^{(n)} (\eta_1 - \eta_{1M0})) + H_1^{(n)} (\eta_1 + \eta_{1M0})] (\eta_1 - \eta_{1M0}) + \right. \\ \left. + \left[ \bar{G}_3^{(n)} \left( 1 + \frac{\bar{G}_3^{(n)}}{2} (\eta_3 - \eta_{3M0}) \right) + \frac{H_3^{(n)}}{2} (\eta_3 + \eta_{3M0}) \right] (\eta_3 - \eta_{3M0}) \right. \\ \left. + 2 \bar{G}_1^{(n)} \bar{G}_3^{(n)} (\eta_1 - \eta_{1M0}) (\eta_3 - \eta_{3M0}) + 2 H_2^{(n)} (\eta_1 \eta_3 - \eta_{1M0} \eta_{3M0}) \right\} \quad (12)$$

où l'on a posé  $H_1^{(n)} = \bar{H}_{11}^{(n)} + \bar{H}_{12}^{(n)}$ ,  $H_2^{(n)} = \bar{H}_{13}^{(n)}$ ,  $H_3^{(n)} = \bar{H}_{33}^{(n)}$ . Les relations (9) deviennent :

$$-P = \frac{\bar{v}}{v} (1 + 2 \varepsilon \eta_1) \left\{ \frac{\bar{u}_t}{2\bar{v}} \bar{G}_1^{(n)} + \left[ Q_1^{(2,n)} + \frac{\bar{u}_t}{2\bar{v}} H_1^{(n)} + \frac{(\bar{u}_t - T\bar{c}_t)}{2\bar{v}} \bar{G}_1^{(n)2} \right] \eta_1 + \right. \\ \left. + \left[ Q_2^{(2,n)} + \frac{\bar{u}_t}{2\bar{v}} H_2^{(n)} + \frac{(\bar{u}_t - T\bar{c}_t)}{4\bar{v}} \bar{G}_1^{(n)} \bar{G}_3^{(n)} \right] \eta_3 + \frac{Q_1^{(3,n)}}{2} \eta_1^2 + Q_2^{(3,n)} \eta_1 \eta_3 \right. \\ \left. + \frac{Q_3^{(3,n)}}{2} \eta_3^2 + \frac{Q_1^{(4,n)}}{6} \eta_1^3 + \frac{Q_2^{(4,n)}}{2} \eta_1^2 \eta_3 + \frac{Q_3^{(4,n)}}{2} \eta_1 \eta_3^2 + \frac{Q_4^{(4,n)}}{6} \eta_3^3 \right\} \quad (13a)$$

$$\begin{aligned}
-P = \frac{\bar{v}}{v} (1 + 2 \varepsilon \eta_3) \left\{ \frac{\bar{u}_t}{2\bar{v}} \bar{G}_3^{(\eta)} + \left[ 2 Q_2^{(2,\eta)} + \frac{\bar{u}_t}{\bar{v}} H_2^{(\eta)} + \frac{(\bar{u}_t - T\bar{c}_v)}{2\bar{v}} \bar{G}_1^{(\eta)} \bar{G}_3^{(\eta)} \right] \eta_1 + \right. \\
\left. + \left[ Q_3^{(2,\eta)} + \frac{\bar{u}_t}{2\bar{v}} H_3^{(\eta)} + \frac{(\bar{u}_t - T\bar{c}_v)}{4\bar{v}} \bar{G}_3^{(\eta)^2} \right] \eta_3 + Q_2^{(3,\eta)} \eta_1^2 + 2 Q_3^{(3,\eta)} \eta_1 \eta_3 \right. \\
\left. + \frac{Q_4^{(3,\eta)}}{2} \eta_3^2 + \frac{Q_2^{(4,\eta)}}{3} \eta_1^3 + Q_3^{(4,\eta)} \eta_1^2 \eta_3 + Q_4^{(4,\eta)} \eta_1 \eta_3^2 + \frac{Q_5^{(4,\eta)}}{6} \eta_3^3 \right\} \quad (13b)
\end{aligned}$$

avec, pour les symétries hexagonale ou rhomboédrique :

$$\begin{aligned}
Q_1^{(2,\eta)} &= \bar{C}_{11}^{(\eta)} + \bar{C}_{12}^{(\eta)}; Q_2^{(2,\eta)} = \bar{C}_{13}^{(\eta)}; Q_3^{(2,\eta)} = \bar{C}_{33}^{(\eta)} \\
Q_1^{(3,\eta)} &= 2 \bar{C}_{111}^{(\eta)} + 3 \bar{C}_{112}^{(\eta)} - \bar{C}_{222}^{(\eta)}; Q_2^{(3,\eta)} = \bar{C}_{113}^{(\eta)} + \bar{C}_{123}^{(\eta)}; \\
Q_3^{(3,\eta)} &= \bar{C}_{133}^{(\eta)}; Q_4^{(3,\eta)} = \bar{C}_{333}^{(\eta)} \\
Q_1^{(4,\eta)} &= \bar{C}_{1111}^{(\eta)} + 3 \bar{C}_{1112}^{(\eta)} + 3 \bar{C}_{1122}^{(\eta)} + \bar{C}_{1222}^{(\eta)}; \\
Q_2^{(4,\eta)} &= \bar{C}_{1113}^{(\eta)} + 2 \bar{C}_{1123}^{(\eta)} + \bar{C}_{1223}^{(\eta)}; Q_3^{(4,\eta)} = \bar{C}_{1133}^{(\eta)} + \bar{C}_{1233}^{(\eta)} \\
Q_4^{(4,\eta)} &= \bar{C}_{1333}^{(\eta)}; Q_5^{(4,\eta)} = \bar{C}_{3333}^{(\eta)}. \quad (14)
\end{aligned}$$

Pour la symétrie quadratique, les seules modifications à apporter dans les définitions précédentes consistent à remplacer  $Q_1^{(3,\eta)}$ ,  $Q_1^{(4,\eta)}$  et  $Q_2^{(4,\eta)}$  par :

$$\begin{aligned}
Q_1^{(3,\eta)} &= \bar{C}_{111}^{(\eta)} + 3 \bar{C}_{112}^{(\eta)} \\
Q_1^{(4,\eta)} &= \bar{C}_{1111}^{(\eta)} + 4 \bar{C}_{1112}^{(\eta)} + 3 \bar{C}_{1122}^{(\eta)}; Q_2^{(4,\eta)} = \bar{C}_{1113}^{(\eta)} + 3 \bar{C}_{1123}^{(\eta)}. \quad (15)
\end{aligned}$$

Enfin, (10) s'écrit :

$$\frac{v}{\bar{v}} = (1 + 2 \varepsilon \eta_1)^\varepsilon (1 + 2 \varepsilon \eta_3)^{\varepsilon/2}. \quad (16)$$

Le procédé utilisé pour déterminer les diverses constantes figurant dans (12) et (13) consiste à relier l'état de référence à l'état initial (état dénué de contraintes ( $P = 0$ ) à température ambiante ( $T = T_0 \simeq 300$  K)) noté « 0 », les valeurs mesurées expérimentalement le sont en effet pour la plupart dans l'état initial.

Notant, comme précédemment [9],  $\eta^{\text{th}} (= \mathbf{E}^{\text{th}} = \mathbf{e}^{\text{th}})$  le tenseur de déformation (thermique) entre l'état de référence et l'état initial <sup>(2)</sup>, on voit que ce tenseur, qui par définition minimise l'énergie libre du solide à température constante, est tel que :

$$\bar{v} \bar{C}_{Ij}^{(\eta)} \eta_j^{\text{th}} + \frac{1}{2} \bar{G}_I^{(\eta)} \bar{u}_t = 0 \quad (17)$$

soit, pour les symétries considérées :

$$2 \bar{v} (Q_1^{(2,\eta)} \eta_1^{\text{th}} + Q_2^{(2,\eta)} \eta_3^{\text{th}}) + \bar{G}_1^{(\eta)} \bar{u}_t = 0 \quad (18a)$$

$$2 \bar{v} (2 Q_2^{(2,\eta)} \eta_1^{\text{th}} + Q_3^{(2,\eta)} \eta_3^{\text{th}}) + \bar{G}_3^{(\eta)} \bar{u}_t = 0. \quad (18b)$$

<sup>(2)</sup> Rappelons que cette déformation est produite uniquement par la dilatation thermique supposée faible par hypothèse de telle sorte que l'hypothèse des petites déformations est vérifiée [12].

Résolvant (18) par rapport à  $\eta_1^{\text{th}}$ ,  $\eta_3^{\text{th}}$  et dérivant par rapport à la température, on obtient :

$$E_{1,0}^{\text{th}} = e_{1,0}^{\text{th}} = \alpha_{1,0} \frac{\bar{u}_{t,0}}{\bar{c}_{t,0}} \quad (19a)$$

$$E_{3,0}^{\text{th}} = e_{3,0}^{\text{th}} = \alpha_{3,0} \frac{\bar{u}_{t,0}}{\bar{c}_{t,0}} \quad (19b)$$

où  $\alpha_1 (= \partial \eta_1^{\text{th}} / \partial T)$  et  $\alpha_3 (= \partial \eta_3^{\text{th}} / \partial T)$  sont les coefficients linéaires de dilatation thermique. L'indice « 0 » indique que la quantité qui en est affectée est calculée dans l'état initial.

La relation (16) linéarisée au premier ordre, compte tenu de (19), donne :

$$\bar{v} = v_0 \left( 1 - \alpha_0 \frac{\bar{u}_{t,0}}{\bar{c}_{t,0}} \right) \quad (20)$$

$\alpha = 2 \alpha_1 + \alpha_3$  est le coefficient volumique de dilatation thermique. L'indépendance des développements de l'énergie libre thermique d'une part et de l'énergie potentielle statique d'autre part entraîne, à partir de (17), que les  $\bar{G}_I^{(\eta)}$  et les  $\bar{C}_{Ij}^{(\eta)}$  sont indépendants du tenseur des déformations  $\eta$  choisi; on supprimera donc l'indice «  $\eta$  » pour ces quantités. De (18) et (19) on déduit alors :

$$\bar{G}_1 = - \frac{2 \bar{v}}{\bar{c}_{t,0}} (Q_1^{(2)} \alpha_{1,0} + Q_2^{(2)} \alpha_{3,0}) \quad (21a)$$

$$\bar{G}_3 = - \frac{2 \bar{v}}{\bar{c}_{t,0}} (2 Q_2^{(2)} \alpha_{1,0} + Q_3^{(2)} \alpha_{3,0}). \quad (21b)$$

D'autre part, pour tenir compte de l'effet de point zéro, les  $Q_1^{(2)}$ ,  $Q_2^{(2)}$ ,  $Q_3^{(2)}$  sont estimés par [11] :

$$Q_3^{(2)} = C_{33,0}^{(\text{eff})\text{s}} - \frac{(T_0 + \theta_{D,0})}{2} \left( \frac{\partial C_{33}^{(\text{eff})\text{s}}}{\partial T} \right)_P \Big|_0 \quad (22c)$$

$$Q_1^{(2)} = C_{11,0}^{(\text{eff})\text{s}} + C_{12,0}^{(\text{eff})\text{s}} - \frac{(T_0 + \theta_{D,0})}{2} \left( \frac{\partial (C_{11}^{(\text{eff})\text{s}} + C_{12}^{(\text{eff})\text{s}})}{\partial T} \right)_P \Big|_0 \quad (22a)$$

$$Q_2^{(2)} = C_{13,0}^{(\text{eff})\text{s}} - \frac{(T_0 + \theta_{D,0})}{2} \left( \frac{\partial C_{13}^{(\text{eff})\text{s}}}{\partial T} \right)_P \Big|_0 \quad (22b)$$

où  $C_{11}^{(\text{eff})\text{s}}$ ,  $C_{12}^{(\text{eff})\text{s}}$ ,  $C_{13}^{(\text{eff})\text{s}}$ ,  $C_{33}^{(\text{eff})\text{s}}$  sont les modules élastiques effectifs adiabatiques indépendants pour un cristal de symétrie rhomboédrique, hexagonale ou quadratique [9]. Ces modules élastiques effectifs, obtenus en appliquant à la configuration actuelle (associée à la compression hydrostatique  $\sigma_{ij} = -P\delta_{ij}$ ) une déformation infinitésimale à entropie constante [12, 9], s'expriment par la formule (Cf. (19) dans [9]) :

$$C_{IJ}^{(\text{eff})\text{s}} = \frac{\bar{v}}{v} (1 + 2 \varepsilon \eta_I) (1 + 2 \varepsilon \eta_J) \left[ \bar{C}_{IJ} + \frac{\bar{u}_i}{2\bar{v}} \left( \bar{H}_{IJ}^{(\eta)} + \frac{1}{2} \bar{G}_I \bar{G}_J \right) + \bar{C}_{IJK}^{(\eta)} \eta_K + \frac{1}{2} \bar{C}_{IJKL}^{(\eta)} \eta_K \eta_L \right] + P(1 - 2 \varepsilon \delta_{IJ}) \quad (23)$$

sans sommation sur  $I$  et  $J$ ;  $\delta_{IJ}$  est le symbole de Kronecker.

On obtient alors neuf équations indépendantes reliant les douze inconnues  $H_1^{(\eta)}$ ,  $H_2^{(\eta)}$ ,  $H_3^{(\eta)}$ ,  $Q_i^{(3,n)}$  ( $i = 1$  à  $4$ ) et  $Q_j^{(4,n)}$  ( $j = 1$  à  $5$ ) en écrivant, pour les combinaisons  $C_{11}^{(\text{eff})\text{s}} + C_{12}^{(\text{eff})\text{s}}$ ,  $C_{13}^{(\text{eff})\text{s}}$ ,  $C_{33}^{(\text{eff})\text{s}}$  :

a) les dérivées isothermes par rapport à  $P$  des  $C_{IJ}^{(\text{eff})\text{s}}$  dans l'état initial :

$$\left( \frac{\partial C_{IJ}^{(\text{eff})\text{s}}}{\partial P} \right)_T \Big|_0 = 1 - 2 \varepsilon \delta_{IJ} + (\chi_0 - 2 \varepsilon \chi_{I,0} - 2 \varepsilon \chi_{J,0}) C_{IJ,0}^{(\text{eff})\text{s}} - \frac{\bar{v}}{v_0} (1 + 2 \varepsilon \eta_{I,0}) (1 + 2 \varepsilon \eta_{J,0}) \left[ \sum_{K=1}^3 \chi_{K,0} (\bar{C}_{IJK}^{(\eta)} + \bar{C}_{IJKL}^{(\eta)} \eta_{L,0}) (1 + 2 \varepsilon \eta_{K,0}) \right] \quad (24)$$

sans sommation sur  $I$  et  $J$ ; les  $\chi_I = -\frac{1}{\lambda_I} \left( \frac{\partial \lambda_I}{\partial P} \right)_T$  sont les coefficients de compressibilité linéaire isotherme,

$\chi = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T (= 2 \chi_1 + \chi_3)$  est le coefficient de compressibilité volumique isotherme ;

b) les dérivées secondes isothermes par rapport à  $P$  des  $C_{IJ}^{(\text{eff})\text{s}}$  dans l'état initial :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 C_{IJ}^{(\text{eff})\text{s}}}{\partial P^2} \right)_T \Big|_0 = & \left[ \left( \frac{\partial (\chi - 2 \varepsilon \chi_I - 2 \varepsilon \chi_J)}{\partial P} \right)_T \Big|_0 - (\chi_0 - 2 \varepsilon \chi_{I,0} - 2 \varepsilon \chi_{J,0})^2 \right] C_{IJ,0}^{(\text{eff})\text{s}} + \\ & + 2(\chi_0 - 2 \varepsilon \chi_{I,0} - 2 \varepsilon \chi_{J,0}) \left[ \left( \frac{\partial C_{IJ}^{(\text{eff})\text{s}}}{\partial P} \right)_T \Big|_0 - (1 - 2 \varepsilon \delta_{IJ}) \right] \\ & - \frac{\bar{v}}{v_0} (1 + 2 \varepsilon \eta_{I,0}) (1 + 2 \varepsilon \eta_{J,0}) \left[ \sum_{K=1}^3 \left[ \left( \frac{\partial \chi_K}{\partial P} \right)_T \Big|_0 - 2 \varepsilon \chi_{K,0}^2 \right] (\bar{C}_{IJK}^{(\eta)} + \bar{C}_{IJKL}^{(\eta)} \eta_{L,0}) \right. \\ & \left. \times (1 + 2 \varepsilon \eta_{K,0}) - \sum_{K,L=1}^3 \chi_{K,0} \chi_{L,0} \bar{C}_{IJKL}^{(\eta)} (1 + 2 \varepsilon \eta_{K,0}) (1 + 2 \varepsilon \eta_{L,0}) \right] \quad (25) \end{aligned}$$

sans sommation sur  $I$  et  $J$  ;

c) les dérivées par rapport à la température, à pression constante, des  $C_{IJ}^{(\text{eff})\text{s}}$ , dans l'état initial :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_{IJ}^{(\text{eff})\text{s}}}{\partial T} \right)_P \Big|_0 = & (-\alpha_0 + 2 \varepsilon \alpha_{I,0} + 2 \varepsilon \alpha_{J,0}) C_{IJ,0}^{(\text{eff})\text{s}} + \frac{\bar{v}}{v_0} (1 + 2 \varepsilon \eta_{I,0}) (1 + 2 \varepsilon \eta_{J,0}) \\ & \left[ \frac{\bar{c}_{i,0}}{2\bar{v}} \left( \bar{H}_{IJ}^{(\eta)} + \frac{1}{2} \bar{G}_I \bar{G}_J \right) + \sum_{K=1}^3 \alpha_{K,0} (\bar{C}_{IJK}^{(\eta)} + \bar{C}_{IJKL}^{(\eta)} \eta_{L,0}) (1 + 2 \varepsilon \eta_{K,0}) \right] \quad (26) \end{aligned}$$

sans sommation sur  $I$  et  $J$ ; les  $\alpha_I = \frac{1}{\lambda_I} \left( \frac{\partial \lambda_I}{\partial T} \right)_P$  sont les coefficients de dilatation thermique linéaire,  $\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$  ( $= 2 \alpha_1 + \alpha_3$ ) est le coefficient de dilatation thermique volumique.

Aux neuf équations précédentes, adjoignons les deux relations obtenues en écrivant les relations du comportement (13) dans l'état initial. Enfin, rappelons que l'on peut obtenir des coefficients généralisés de Grüneisen,  $\gamma_I = -\lambda_I \left( \frac{\partial \text{Log } \theta_D}{\partial \lambda_I} \right)$  (sans sommation sur  $I$ ) [8] <sup>(3)</sup>, d'où l'on déduit (à partir de  $\gamma = \frac{1}{3} (2 \gamma_1 + \gamma_3)$ ) l'expression du paramètre de Grüneisen dans l'état initial en fonction des constantes  $\bar{G}_1, \bar{G}_3, H_1^{(n)}, H_2^{(n)}, H_3^{(n)}$ , soit :

$$-3 \gamma_0 = \bar{G}_1 + \frac{\bar{G}_3}{2} + (2 \varepsilon \bar{G}_1 + H_1^{(n)} + H_2^{(n)}) \eta_{1,0} + \left( \varepsilon \bar{G}_3 + H_2^{(n)} + \frac{H_3^{(n)}}{2} \right) \eta_{3,0} + 2 \varepsilon H_1^{(n)} \eta_{1,0}^2 + 4 \varepsilon H_2^{(n)} \eta_{1,0} \eta_{3,0} + \varepsilon H_3^{(n)} \eta_{3,0}^2. \quad (27)$$

Au total, on obtient ainsi un système linéaire de douze équations pour calculer les douze inconnues considérées, système dont le déterminant est non nul en général.

Malheureusement, il n'existe pas à l'heure actuelle de valeurs mesurées des  $(\partial^2 C_{IJ}^{(eff)s} / \partial P^2)_T |_0$ . En conséquence, les équations (25) ne peuvent être utilisées dans la pratique et il ne sera pas possible de calculer les  $Q_i^{(4,n)}$  ( $i = 1$  à 5).

Pour les applications numériques, nous avons donc appliqué les relations de comportement (13) dans l'approximation du troisième ordre, c'est-à-dire en négligeant les coefficients  $Q_i^{(4,n)}$  ( $i = 1$  à 5). Le système constitué par les trois équations (24), les trois équations (26) (écrites pour  $C_{11}^{(eff)s} + C_{12}^{(eff)s}, C_{13}^{(eff)s}, C_{33}^{(eff)s}$ ), les deux équations (13) et la relation (27) permettent alors la détermination des constantes  $Q_i^{(3,n)}$  pour  $i = 1$  à 4 et  $H_1^{(n)}, H_2^{(n)}, H_3^{(n)}$ . Ce système est donné dans l'annexe 1. Toutes les quantités exprimées dans l'état initial qui y figurent sont connues expérimentalement, on sait donc calculer la solution de ce système au sens des moindres carrés. Une autre méthode, moins précise mais plus rapide, pour calculer les constantes  $Q_i^{(3,e)}$  pour  $i = 1$  à 4 et  $H_j^{(e)}$  pour  $j = 1$  à 3 est donnée dans l'annexe 2. La totalité des constantes des équations de comportement (13) écrites au troisième ordre (i.e. avec  $Q_i^{(4,n)} = 0$  pour  $i = 1$  à 5) est alors parfaitement déterminée. Il reste à calculer la courbe de fusion. La température de fusion à pression nulle,  $T_{M0}$ , est connue expérimentalement; les équations (13) écrites pour  $P = 0$  et  $T = T_{M0}$  permettent d'obtenir  $\eta_{1M0}$  et  $\eta_{3M0}$  puis  $v_{M0}$  d'après (16). Ensuite, pour chaque valeur de  $T_M$ , la valeur correspondante de la pression,  $P_M$ , est calculée grâce à (12), (13a) et (13b) par la méthode classique d'approximations successives de Newton-Raphson <sup>(4)</sup>.

#### 4. Applications numériques.

Nous avons calculé la courbe de fusion théorique, selon le modèle exposé ci-dessus, pour deux métaux du système hexagonal : le cadmium et le magnésium. En premier lieu, les données ultrasoniques utilisées pour les calculs sont regroupées dans le tableau I. Ces données sont tirées des références [14, 15] pour le cadmium, [16, 17, 15] pour le magnésium. Le tableau II donne les valeurs des constantes de l'équation d'état (13), écrite au troisième ordre, calculées par la méthode exposée dans le paragraphe précédent. Enfin, les valeurs des autres constantes figurant dans la loi de fusion (12) sont réunies dans le tableau III.

Les figures 1 et 2 montrent alors l'évolution des paramètres de la déformation le long de la courbe de fusion théorique pour le cadmium et le magnésium respectivement. En valeur relative, l'écart entre les représentations utilisant  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{e}$  reste inférieur à 10 % sauf pour la déformation linéaire du cadmium orthogonalement à l'axe de répétition (60 % pour  $T_M = 1050$  K) mais cette déformation est faible et l'écart absolu est du même ordre de grandeur que pour les autres déformations. La comparaison des figures 1 et 2 nous paraît intéressante, en effet, elle illustre parfaitement la différence de comportement entre le cadmium fortement anisotrope et le magnésium dont l'anisotropie reste faible.

Les courbes de fusion théoriques, calculées par la méthode exposée au paragraphe 3 sont présentées figure 3 pour le cadmium et figure 4 pour le magnésium. En ce qui concerne le cadmium, on constate tout d'abord que la courbe correspondant à  $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{E}$  est pratiquement confondue avec celle utilisant  $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{e}$  dans l'intervalle de pression choisi ( $0 \leq P \leq 10$  GPa).

<sup>(3)</sup> Soit, en fonction de  $\boldsymbol{\eta}$  :  $\gamma_I^{(n)} = -(1 + 2 \varepsilon \eta_I) \times \left( \frac{\partial \text{Log } \theta_D}{\partial \eta_I} \right)$  où  $\text{Log } \theta_D$  est donné par (3).

<sup>(4)</sup> Plus précisément, on calcule d'abord  $\eta_{1M}$  et  $\eta_{3M}$  (et donc  $v_M$  d'après (16)) à partir de (12) et de l'équation obtenue en éliminant  $P$  entre (13a) et (13b) soit, en notant  $-P = A_1$  l'équation (13a) et  $-P = A_3$  l'équation (13b),  $A_1 = A_3$ . La pression correspondante est alors  $P_M = -\frac{1}{3} \times (2 A_1(\eta_{1M}, \eta_{3M}) + A_3(\eta_{1M}, \eta_{3M}))$  [13].

Tableau I. — Données expérimentales pour le cadmium [14, 15] et pour le magnésium [16, 17, 15].

[Experimental data for cadmium [14, 15] and magnesium [16, 17, 15]].

	Cd	Mg		Cd	Mg
$C_{11,0}^{(eff)s}$ (GPa)	115,2	59,40	$\left(\frac{\partial C_{11}^{(eff)s}}{\partial T}\right)_P \Big _0$ (GPa K <sup>-1</sup> )	- 0,075	- 0,017
$C_{12,0}^{(eff)s}$ (GPa)	39,72	25,61	$\left(\frac{\partial C_{12}^{(eff)s}}{\partial T}\right)_P \Big _0$ (GPa K <sup>-1</sup> )	- 0,002	- 0,002
$C_{13,0}^{(eff)s}$ (GPa)	40,53	21,44	$\left(\frac{\partial C_{13}^{(eff)s}}{\partial T}\right)_P \Big _0$ (GPa K <sup>-1</sup> )	- 0,009	- 0,002
$C_{33,0}^{(eff)s}$ (GPa)	51,22	61,60	$\left(\frac{\partial C_{33}^{(eff)s}}{\partial T}\right)_P \Big _0$ (GPa K <sup>-1</sup> )	- 0,0235	- 0,020
$\left(\frac{\partial C_{11}^{(eff)s}}{\partial P}\right)_T \Big _0$	9,29	6,11	$v_0$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,1166	0,5793
$\left(\frac{\partial C_{12}^{(eff)s}}{\partial P}\right)_T \Big _0$	4,10	3,39	$\gamma_0$	2,28	1,50
$\left(\frac{\partial C_{13}^{(eff)s}}{\partial P}\right)_T \Big _0$	4,14	2,56			
$\left(\frac{\partial C_{33}^{(eff)s}}{\partial P}\right)_T \Big _0$	7,26	7,22			

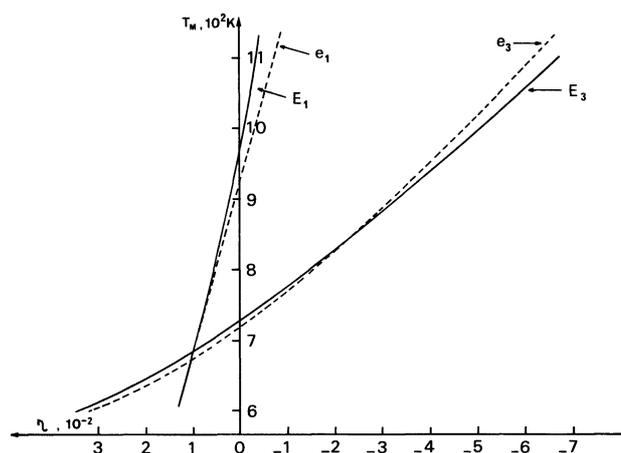


Fig. 1. — Variation des paramètres de déformation  $E_1, E_3$  (en trait plein) et  $e_1, e_3$  (en pointillé) le long de la courbe de fusion théorique pour le cadmium.

[Variation of the strain parameters  $E_1, E_3$  (solid line) and  $e_1, e_3$  (dashed line) along the theoretical melting curve for cadmium].

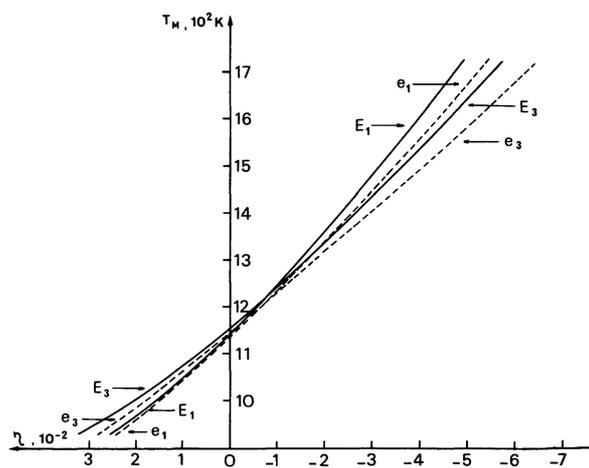


Fig. 2. — Variation des paramètres de déformation  $E_1, E_3$  (en trait plein) et  $e_1, e_3$  (en pointillé) le long de la courbe de fusion théorique pour le magnésium.

[Variation of the strain parameters  $E_1, E_3$  (solid line) and  $e_1, e_3$  (dashed line) along the theoretical melting curve for magnesium].

Tableau II. — Valeurs des constantes figurant dans les équations (13a) et (13b) pour le cadmium et le magnésium.  
[Values of the constants of equations (13a) and (13b) for cadmium and magnesium].

	Cd	Mg		Cd	Mg
$Q_1^{(2)}$ (GPa)	177,3	91,9	$\bar{v}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,1133	0,5662
$Q_2^{(2)}$ (GPa)	41,6	21,4	$\bar{G}_1$	- 6,18	- 3,42
$Q_3^{(2)}$ (GPa)	59,3	68,0	$\bar{G}_3$	- 5,18	- 3,44
$Q_1^{(3,E)}$ (GPa)	- 4 420	- 1 070	$Q_1^{(3,e)}$ (GPa)	- 2 493	33
$Q_2^{(3,E)}$ (GPa)	- 250	- 41	$Q_2^{(3,e)}$ (GPa)	- 85	45
$Q_3^{(3,E)}$ (GPa)	- 220	- 92	$Q_3^{(3,e)}$ (GPa)	- 41	- 6
$Q_4^{(3,E)}$ (GPa)	- 675	- 723	$Q_4^{(3,e)}$ (GPa)	- 52	93
$H_1^{(E)}$	34,12	11,40	$H_1^{(e)}$	0,94	- 2,28
$H_2^{(E)}$	6,69	2,34	$H_2^{(e)}$	6,69	2,34
$H_3^{(E)}$	18,77	4,34	$H_3^{(e)}$	- 1,95	- 9,42

Tableau III. — Valeurs des autres constantes figurant dans l'équation (12) pour le cadmium et le magnésium.  
[Values of the other constants of equation (12) for cadmium and magnesium].

	$T_{M0}$ (K)	$E_{1M0}$	$E_{3M0}$	$v_{M0}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$e_{1M0}$	$e_{3M0}$	$v_{M0}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
Cd	594,2	0,01361	0,03499	0,1204	0,01389	0,03172	0,1205
Mg	924	0,02552	0,03235	0,6140	0,02419	0,02849	0,6127

D'autre part, les résultats expérimentaux tirés de la référence [1] se répartissent suivant deux courbes distinctes, les valeurs de Kennedy et Newton [18] étant bien inférieures aux autres, sans que l'on puisse trancher de façon catégorique sur leur validité respective. On remarquera que les courbes théoriques présentées sont en excellent accord avec les valeurs de Kennedy et Newton [18] mais diffèrent notablement des autres résultats expérimentaux.

Les seules données expérimentales concernant la courbe de fusion du magnésium sont celles de Kennedy

et Newton [18] et l'on voit, sur la figure 4, que nos courbes théoriques restent nettement au-dessous de ces données. L'utilisation du tenseur de déformation  $\mathbf{E}$  semble, dans ce cas, donner de meilleurs résultats que  $\mathbf{e}$ . Pour une pression de 4 GPa, l'écart relatif entre les valeurs expérimentales et la courbe théorique pour  $\eta = \mathbf{E}$  (resp.  $\eta = \mathbf{e}$ ) est de 10 % (resp. 14 %) et l'écart entre les deux courbes théoriques de 3,5 %. Ce dernier reste sensiblement constant par la suite (2 % environ pour  $P = 10$  GPa).

Pour tenter d'expliquer le fait que les courbes

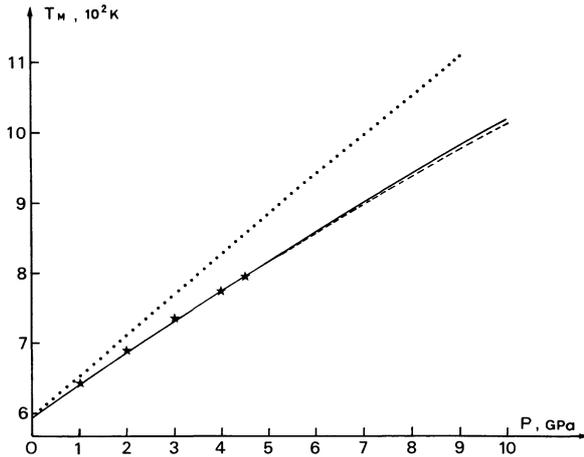


Fig. 3. — Courbes de fusion théoriques du cadmium calculées avec  $\mathbf{E}$  (en trait plein) et  $\mathbf{e}$  (en pointillé). Comparaison avec les données de Kennedy et Newton [18] (★) et Cannon [1] (···).

[Theoretical melting curves for cadmium, calculated in terms of  $\mathbf{E}$  (solid line) and  $\mathbf{e}$  (dashed line). Comparison with melting data of Kennedy and Newton [18] (★) and Cannon [1] (dotted line)].

théoriques calculées avec  $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{E}$  sont, dans les cas étudiés ici (et contrairement au cas des solides cubiques [10]) plus proches de l'expérience que les courbes calculées avec  $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{e}$ , rappelons :

— que la théorie exposée ci-dessus au quatrième ordre n'a pu être appliquée qu'au troisième ordre par manque de données expérimentales et que l'on ne saurait préjuger de l'influence des constantes élastiques du quatrième ordre ;

— que les données ultrasoniques utilisées (cf. Tableau I) ont toujours été interprétées à l'aide du tenseur de Green-Lagrange  $\mathbf{E}$ , d'où un manque de données précises pour tout ce qui se rapporte au tenseur  $\mathbf{e}$ .

## 5. Conclusion.

La loi de Lindemann associée à un modèle d'équation d'état, où la théorie non linéaire du quatrième ordre des vibrations dans les réseaux cristallins est

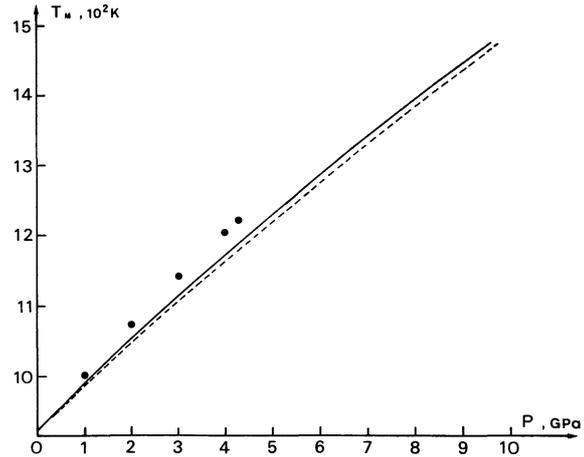


Fig. 4. — Courbes de fusion théoriques du magnésium calculées avec  $\mathbf{E}$  (en trait plein) et  $\mathbf{e}$  (en pointillé). Comparaison avec les données de Kennedy et Newton [18] (●).

[Theoretical melting curves for magnesium, calculated in terms of  $\mathbf{E}$  (solid line) and  $\mathbf{e}$  (dashed line). Comparison with melting data of Kennedy and Newton [18] (●)].

développée dans le domaine des déformations finies, nous a permis de formuler les équations d'une courbe de fusion théorique pour un solide cristallin de symétrie au moins orthorhombique. Au quatrième ordre, la détermination des constantes figurant dans ce modèle requiert la connaissance des dérivées secondes par rapport à la pression des modules élastiques effectifs, quantités qui ne sont pas accessibles à l'expérience à l'heure actuelle. On peut pallier cette difficulté pour un solide cubique en lissant les résultats expérimentaux à basse pression [10] mais cela reste impossible pour un solide non cubique. En application, nous avons donc calculé les courbes de fusion théoriques de deux métaux du système hexagonal, le cadmium et le magnésium, en utilisant les constantes élastiques des deuxième et troisième ordres uniquement. Malgré cela, la comparaison avec l'expérience, qui s'avère peu satisfaisante pour le magnésium, est en bon accord avec une partie des données disponibles pour le cadmium.

**Annexe 1.** — Pour un solide de symétrie rhomboédrique, hexagonale ou quadratique, en supposant les  $Q_i^{(4,\eta)}$  nuls pour  $i = 1$  à 5, les équations (24) écrites pour  $C_{11}^{(\text{eff})s} + C_{12}^{(\text{eff})s}$ ,  $C_{13}^{(\text{eff})s}$ ,  $C_{33}^{(\text{eff})s}$  donnent :

$$\begin{aligned} \chi_{1,0}(1 + 2 \varepsilon \eta_{1,0}) Q_1^{(3,\eta)} + \chi_{3,0}(1 + 2 \varepsilon \eta_{3,0}) Q_2^{(3,\eta)} = \\ = - \frac{v_0}{v} (1 + 2 \varepsilon \eta_{1,0})^{-2} \left[ \left( \frac{\partial (C_{11}^{(\text{eff})s} + C_{12}^{(\text{eff})s})}{\partial P} \right)_T \Big|_0 - (\chi_0 - 4 \varepsilon \chi_{1,0}) (C_{11,0}^{(\text{eff})s} + C_{12,0}^{(\text{eff})s}) - \zeta_\eta \right] \quad (\text{A1.1}) \end{aligned}$$

où  $\zeta_\eta = 0$  si  $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{E}$ ,  $\zeta_\eta = 4$  si  $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{e}$  ;

$$\chi_{1,0}(1 + 2 \varepsilon \eta_{1,0}) Q_2^{(3,\eta)} + \chi_{3,0}(1 + 2 \varepsilon \eta_{3,0}) Q_3^{(3,\eta)} = -\frac{v_0}{\bar{v}}(1 + 2 \varepsilon \eta_{1,0})^{-1}(1 + 2 \varepsilon \eta_{3,0})^{-1} \left[ \left( \frac{\partial C_{13}^{(\text{eff})s}}{\partial P} \right)_T \Big|_0 - (\chi_0 - 2 \varepsilon (\chi_{1,0} + \chi_{3,0})) C_{13,0}^{(\text{eff})s} - 1 \right] \quad (\text{A1.2})$$

$$2 \chi_{1,0}(1 + 2 \varepsilon \eta_{1,0}) Q_3^{(3,\eta)} + \chi_{3,0}(1 + 2 \varepsilon \eta_{3,0}) Q_4^{(3,\eta)} = -\frac{v_0}{\bar{v}}(1 + 2 \varepsilon \eta_{3,0})^{-2} \left[ \left( \frac{\partial C_{33}^{(\text{eff})s}}{\partial P} \right)_T \Big|_0 - (\chi_0 - 4 \varepsilon \chi_{3,0}) C_{33,0}^{(\text{eff})s} - \zeta_\eta \right] \quad (\text{A1.3})$$

où  $\zeta_\eta = -1$  si  $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{E}$ ,  $\zeta_\eta = 3$  si  $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{e}$ .

De même, les équations (26) conduisent à :

$$\frac{\bar{c}_{1,0}}{2\bar{v}} H_1^{(n)} + \alpha_{1,0}(1 + 2 \varepsilon \eta_{1,0}) Q_1^{(3,\eta)} + \alpha_{3,0}(1 + 2 \varepsilon \eta_{3,0}) Q_2^{(3,\eta)} = \frac{v_0}{\bar{v}}(1 + 2 \varepsilon \eta_{1,0})^{-2} \left[ \left( \frac{\partial (C_{11}^{(\text{eff})s} + C_{12}^{(\text{eff})s})}{\partial T} \right)_P \Big|_0 + (\alpha_0 - 4 \varepsilon \alpha_{1,0}) (C_{11,0}^{(\text{eff})s} + C_{12,0}^{(\text{eff})s}) \right] - \frac{\bar{c}_{1,0}}{2\bar{v}} \bar{G}_1^2 \quad (\text{A1.4})$$

$$\frac{\bar{c}_{1,0}}{2\bar{v}} H_2^{(n)} + \alpha_{1,0}(1 + 2 \varepsilon \eta_{1,0}) Q_2^{(3,\eta)} + \alpha_{3,0}(1 + 2 \varepsilon \eta_{3,0}) Q_3^{(3,\eta)} = \frac{v_0}{\bar{v}}(1 + 2 \varepsilon \eta_{1,0})^{-1}(1 + 2 \varepsilon \eta_{3,0})^{-1} \left[ \left( \frac{\partial C_{13}^{(\text{eff})s}}{\partial T} \right)_P \Big|_0 + (\alpha_0 - 2 \varepsilon (\alpha_{1,0} + \alpha_{3,0})) C_{13,0}^{(\text{eff})s} \right] - \frac{\bar{c}_{1,0}}{4\bar{v}} \bar{G}_1 \bar{G}_3 \quad (\text{A1.5})$$

$$\frac{\bar{c}_{1,0}}{2\bar{v}} H_3^{(n)} + 2 \alpha_{1,0}(1 + 2 \varepsilon \eta_{1,0}) Q_3^{(3,\eta)} + \alpha_{3,0}(1 + 2 \varepsilon \eta_{3,0}) Q_4^{(3,\eta)} = \frac{v_0}{\bar{v}}(1 + 2 \varepsilon \eta_{3,0})^{-2} \left[ \left( \frac{\partial C_{33}^{(\text{eff})s}}{\partial T} \right)_P \Big|_0 + (\alpha_0 - 4 \varepsilon \alpha_{3,0}) C_{33,0}^{(\text{eff})s} \right] - \frac{\bar{c}_{1,0}}{4\bar{v}} \bar{G}_3^2. \quad (\text{A1.6})$$

Les équations (13), écrites dans l'état initial, deviennent :

$$\frac{\bar{u}_{1,0}}{2\bar{v}} (\eta_{1,0} H_1^{(n)} + \eta_{3,0} H_2^{(n)}) + \frac{\eta_{1,0}^2}{2} Q_1^{(3,\eta)} + \eta_{1,0} \eta_{3,0} Q_2^{(3,\eta)} + \frac{\eta_{3,0}^2}{2} Q_3^{(3,\eta)} = -\frac{\bar{u}_{1,0}}{2\bar{v}} \bar{G}_1 - \left[ Q_1^{(2)} + \frac{(\bar{u}_{1,0} - T_0 \bar{c}_{1,0})}{2\bar{v}} \bar{G}_1^2 \right] \eta_{1,0} - \left[ Q_2^{(2)} + \frac{(\bar{u}_{1,0} - T_0 \bar{c}_{1,0})}{4\bar{v}} \bar{G}_1 \bar{G}_3 \right] \eta_{3,0} \quad (\text{A1.7})$$

$$\frac{\bar{u}_{1,0}}{2\bar{v}} (2 \eta_{1,0} H_2^{(n)} + \eta_{3,0} H_3^{(n)}) + \eta_{1,0}^2 Q_2^{(3,\eta)} + 2 \eta_{1,0} \eta_{3,0} Q_3^{(3,\eta)} + \frac{\eta_{3,0}^2}{2} Q_4^{(3,\eta)} = -\frac{\bar{u}_{1,0}}{2\bar{v}} \bar{G}_3 - \left[ 2 Q_2^{(2)} + \frac{(\bar{u}_{1,0} - T_0 \bar{c}_{1,0})}{2\bar{v}} \bar{G}_1 \bar{G}_3 \right] \eta_{1,0} - \left[ Q_3^{(2)} + \frac{(\bar{u}_{1,0} - T_0 \bar{c}_{1,0})}{4\bar{v}} \bar{G}_3^2 \right] \eta_{3,0}. \quad (\text{A1.8})$$

S'y ajoute enfin la relation (27) qui s'écrit aussi :

$$\eta_{1,0}(1 + 2 \varepsilon \eta_{1,0}) H_1^{(n)} + (\eta_{1,0} + \eta_{3,0} + 4 \varepsilon \eta_{1,0} \eta_{3,0}) H_2^{(n)} + \frac{\eta_{3,0}^2}{2} (1 + 2 \varepsilon \eta_{3,0}) H_3^{(n)} = -3 \gamma_0 - (1 + 2 \varepsilon \eta_{1,0}) \bar{G}_1 - (1 + 2 \varepsilon \eta_{3,0}) \frac{\bar{G}_3}{2}. \quad (\text{A1.9})$$

**Annexe 2.** — Une fois les constantes  $Q_1^{(3,E)}$ ,  $Q_2^{(3,E)}$ ,  $Q_3^{(3,E)}$ ,  $Q_4^{(3,E)}$ ,  $H_1^{(E)}$ ,  $H_2^{(E)}$ ,  $H_3^{(E)}$  calculées à partir du système donné dans l'annexe 1, il est possible de calculer les constantes correspondant à  $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{e}$  sans résoudre à nouveau ce système. Dans le cas présent où le tenseur des déformations est diagonal et où (d'après (4) et (5))  $\mathbf{I} + 2 \mathbf{E} = (\mathbf{I} - 2 \mathbf{e})^{-1}$ , il suffit d'écrire (23) (où  $P$  est exprimé par (9)) en fonction de

$\mathbf{E}$ , puis de remplacer  $E_i$  par son développement au second ordre en fonction de  $e_i$  :

$$E_i = e_i + 2 e_i^2 + \dots \quad (\text{A2.1})$$

et d'identifier les coefficients des puissances correspondantes de  $e_i$ , dans la relation obtenue d'une part, et dans (23) écrit en fonction de  $\mathbf{e}$  d'autre part.

Pour les symétries hexagonale, rhomboédrique ou quadratique, on a alors les relations :

$$\begin{aligned} Q_1^{(3,e)} &= Q_1^{(3,E)} + 12 Q_1^{(2)} \\ Q_2^{(3,e)} &= Q_2^{(3,E)} + 4 Q_2^{(2)} \\ Q_3^{(3,e)} &= Q_3^{(3,E)} + 4 Q_2^{(2)} \\ Q_4^{(3,e)} &= Q_4^{(3,E)} + 12 Q_3^{(2)} \end{aligned} \quad (\text{A2.2})$$

et aussi, le développement de l'énergie interne thermique étant indépendant de celui de l'énergie potentielle statique [9] :

$$\begin{aligned} H_1^{(e)} &= H_1^{(E)} + 4 \bar{G}_1 \\ H_2^{(e)} &= H_2^{(E)} \\ H_3^{(e)} &= H_3^{(E)} + 4 \bar{G}_3 \end{aligned} \quad (\text{A2.3})$$

### Bibliographie

- [1] CANNON, J. F., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **3** (1974) 781.  
 [2] GILVARRY, J. J., *Phys. Rev.* **102** (1956) 308.  
 [3] GILVARRY, J. J., *Phys. Rev. Lett.* **16** (1966) 1089.  
 [4] KRAUT, E. A. et KENNEDY, G. C., *Phys. Rev. Lett.* **16** (1966) 608.  
 [5] GROVER, R., *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 3435.  
 [6] COUCHMAN, P. R. et REYNOLDS, C. L., *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 5201.  
 [7] ROMAIN, J. P., MIGAULT, A. et JACQUESSON, J., *J. Phys. Chem. Solids* **41** (1980) 323.  
 [8] DELANNOY, M. et PERRIN, G., *J. Phys. Chem. Solids* **41** (1980) 11.  
 [9] DELANNOY-COUTRIS, M. et PERRIN, G., *J. Physique* **44** (1983) 1287.  
 [10] PERRIN, G. et DELANNOY-COUTRIS, M., *J. Phys. Chem. Solids*, à paraître.  
 [11] PERRIN, G. et DELANNOY, M., *J. Mech. Phys. Solids* **25** (1977) 41.  
 [12] LEIBFRIED, G. et LUDWIG, W., *Solid State Phys.* **12** (1961) 275.  
 [13] DELANNOY, M. et PERRIN, G., *J. Physique* **36** (1975) 1123.  
 [14] GARLAND, C. W. et SILVERMAN, J., *Phys. Rev.* **119** (1960) 1218.  
 [15] RAMJI RAO, R. et RAMANAND, A., *Phys. Status Solidi (a)* **58** (1980) 11.  
 [16] SLUTSKY, L. J. et GARLAND, C. W., *Phys. Rev.* **107** (1957) 972.  
 [17] SCHMUNK, R. E. et SMITH, C. S., *J. Phys. Chem. Solids* **9** (1959) 100.  
 [18] KENNEDY, G. C. et NEWTON, R. C., *Solids Under Pressure* (McGraw-Hill, New York) 1963, p. 163.