

La nécessité d'une deuxième version de cet article m'est apparue en rédigeant sa suite, traitant de la modélisation de l'élastoplasticité à partir de la notion de tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques.

Par rapport à la première version, j'ai assez profondément revisité : - i) dans "l'approche discrète" (Paragraphe 3), la définition du tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques, $\langle \mathbf{C} \rangle$, laquelle fait désormais intervenir toutes les liaisons interatomiques potentielles d'un atome donné, et non plus seulement celles qu'il a avec ses 'voisins'. À l'usage, en effet, la notion de 'voisinage' s'est avérée discutable, sinon purement subjective ; ii) dans "l'approche continue" (Paragraphe 4), là encore, la définition du tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques, $\mathbf{\Gamma}$, laquelle est désormais basée sur la notion de densité massique d'atomes ayant au moins une liaison interatomique \mathbf{C} -conformée, et non plus sur celle de densité massique moyenne d'atomes ayant au moins une liaison interatomique $\langle \mathbf{C} \rangle$ -conformée. Autrement dit, alors que la grandeur moyenne $\mathbf{\Gamma}$ était calculée à partir d'une première grandeur moyenne, $\langle \mathbf{C} \rangle$, dans la Version 1, elle est calculée à partir de la grandeur géométriquement caractéristique d'une liaison interatomique, \mathbf{C} , dans la Version 2.

J'ai également apporté quelques modifications de moindre importance à d'autres parties du texte, notamment dans l'introduction (Paragraphe 1) – où ma critique du choix d'un tenseur de déformations comme variable d'état dans le cas du comportement élastoplastique porte désormais sur la "configuration relâchée" – et dans la conclusion (Paragraphe 6) – où le problème de l'extension de la notion de conformation moyenne à des corps non purs est maintenant posé en termes de types (de nombre) de tenseurs de conformation à prendre en considération.

Une alternative au tenseur des déformations en tant que variable d'état : le tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques (Version 2).

Thierry DÉSOYER (thierry.desoyer@ec-marseille.fr), EC-Marseille & LMA (UPR 7051-CNRS), Technopôle de Château-Gombert, 38 rue Joliot Curie, 13451 Marseille Cedex 20, France.

Résumé

La plupart des modèles de comportement (thermo)mécanique des matériaux à l'état solide s'inscrivent dans un cadre méthodologique où un tenseur de déformations, quel qu'il soit, est considéré comme une variable d'état thermodynamique. Cette façon de faire ne va toutefois pas sans poser quelques problèmes, notamment vis-à-vis du principe d'objectivité. Aussi propose-t-on, dans cet article, une variable d'état alternative au tenseur des déformations : le tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques. Dans le double souci de bien mettre en relief les concepts importants et de ne pas alourdir l'écriture des équations, le cadre de l'étude est cependant restreint aux seuls corps purs. La liaison chimique (covalente, par exemple) qui rend solidaire deux atomes d'un corps pur à l'état solide est schématiquement assimilée à une barre – au sens d'une structure déformable unidimensionnelle globalement caractérisée par sa longueur et sa direction et ne travaillant qu'en traction-compression. On montre alors que sa cinématique et sa sthénique globales peuvent être entièrement caractérisées par un tenseur, dit "de conformation", et une fonction à valeur scalaire de ce tenseur : le potentiel d'état d'énergie libre de la liaison (ou potentiel d'interaction). Ces deux notions sont ensuite étendues, en moyenne, à chacun des éléments d'un ensemble fini d'atomes, *i.e.* d'un "petit" volume de corps pur considéré comme un milieu discret. Toujours en moyenne, elles sont transposées au cas continu, où la notion discrète d'ensemble fini d'atomes est tout d'abord remplacée par celle de densité massique d'atomes. On en déduit alors une expression du tenseur des contraintes de Cauchy en tant que dérivée première d'un potentiel d'état de densité massique d'énergie libre moyenne des liaisons interatomiques, lequel est explicitement fonction du tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques. Par une argumentation désormais classique en Thermodynamique des milieux continus, on montre finalement que, dans le cas où le comportement du corps pur est thermo-élastique, la dérivée particulière de cette nouvelle variable d'état est nécessairement égale au tenseur de la partie symétrique du gradient eulérien des vitesses (ou taux de déformations).

Mots-clés : Mécanique des milieux continus, état solide, liaisons interatomiques, tenseur de conformation, tenseur des contraintes de Cauchy, thermodynamique des milieux continus.

Nomenclature

– Notations générales (Unité) :

Soit X un réel, Y un vecteur de \mathbb{R}^3 et Z un tenseur symétrique de $\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3$.

G	tenseur métrique
\dot{X} (resp. \dot{Y} ou \dot{Z})	dérivée particulière ou matérielle de X (resp. de Y ou de Z)
$\text{dev}(Z)$	partie déviatoire de Z <i>i.e.</i> $\text{Tr}(\text{dev}(Z)) = 0$
$\text{Tr}(Z) \triangleq Z:G$	premier invariant fondamental de Z :
$\text{Tr}(Z^2) \triangleq (Z.Z):G$	$Z = \frac{1}{3} \text{Tr}(Z)G + \text{dev}(Z)$ deuxième invariant fondamental de Z , <i>i.e.</i> carré de sa norme euclidienne
$\text{Tr}(Z^3) \triangleq (Z.Z.Z):G$	troisième invariant fondamental de Z
$C \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$	tenseur de conformation d'une liaison interatomique
$f \in \mathbb{R}^3$	vecteur de l'effort intérieur à une liaison interatomique (en N)
$f \in \mathbb{R}$	valeur algébrique de f (en N)
$F \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$	tenseur de l'effort intérieur à une liaison interatomique (en N)
$\pm n \in \mathbb{R}^3$	vecteur unitaire caractéristique de la direction d'une liaison interatomique
$N \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$	tenseur de direction d'une liaison interatomique
$r \in \mathbb{R}^{+*}$	distance entre deux noyaux atomiques ponctuels, <i>i.e.</i> longueur de la liaison entre ces deux atomes (en m)
$r_{eq} \in \mathbb{R}^{+*}$	longueur d'une liaison interatomique en l'absence de toute force (en m)
$\bar{r} \in \mathbb{R}^{+*}$	longueur normalisée d'une liaison interatomique
u	potentiel d'état d'énergie libre d'une liaison interatomique ou potentiel d'interaction entre deux atomes
$u(C) \in \mathbb{R}$	énergie libre d'une liaison interatomique C -conformée (en J)

– Notations particulières à l'approche discrète, cf. Paragraphe ?? (Unité) :

$C^{j,k} \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$	tenseur de conformation de la liaison entre les atomes j et k de d
$\langle C^j \rangle \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$	tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques de l'atome j de d
$\langle\langle C \rangle\rangle \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$	tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques des atomes de d
$d \subset \mathcal{E}$	domaine occupé par un corps pur en phase solide considéré comme un milieu discret
$\langle\langle F \rangle\rangle \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$	tenseur des efforts intérieurs moyens aux liaisons interatomiques de d (en N)
$m_a \in \mathbb{R}^{+*}$	masse atomique du corps pur considéré (en kg)
$N_a \in \mathbb{N}^*$	nombre d'atomes dans d
$N^{j,k} \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$	tenseur de direction de la liaison entre les atomes j et k de d
$r^{j,k} \in \mathbb{R}^{+*}$	longueur de la liaison entre les atomes j et k de d (en m)
$r_{eq}^{j,k} \in \mathbb{R}^{+*}$	longueur de la liaison entre les atomes j et k de d en l'absence de toute force(en m)
$\bar{r}^{j,k} \in \mathbb{R}^{+*}$	longueur normalisée de la liaison entre les atomes j et k de d

$\langle\langle \bar{r} \rangle\rangle \in \mathbb{R}^{+*}$	longueur moyenne normalisée des liaisons interatomiques de d
$\langle\langle r_{eq} \rangle\rangle \in \mathbb{R}^{+*}$	longueur moyenne des liaisons interatomiques de d en l'absence de toute force (en m)
$u^{j,k}$	potentiel d'état d'énergie libre de la liaison entre les atomes j et k de d
$\langle\langle u \rangle\rangle$	énergie libre moyenne des liaisons interatomiques des atomes de d (en J)
u	potentiel d'état d'énergie libre moyenne des liaisons interatomiques des atomes de d
$u(\langle\langle \mathbf{C} \rangle\rangle) \in \mathbb{R}$	énergie libre moyenne des liaisons interatomiques des atomes de d (en J)
$v \in \mathbb{R}^{+*}$	volume de d (en m^3)

– **Notations particulières à l'approche continue, cf. Paragraphe ?? et Paragraphe ?? (Unité) :**

$\mathbf{\Gamma} \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$	tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques en P
$\mathcal{D} \subset \mathcal{E}$	domaine occupé par un corps pur à l'état solide considéré comme un milieu continu
$\mathbf{D} \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$	tenseur de la partie symétrique du gradient eulérien des vitesses en P ou taux de déformations (en s^{-1})
$\delta(\bar{r}, \mathbf{N}) \in \mathbb{R}^+$	densité massique d'atomes ayant au moins une liaison interatomique \bar{r} -longue et \mathbf{N} -orientée en P (en kg^{-1})
$\Delta_a \in \mathbb{R}^+$	densité massique d'atomes ; caractéristique du corps pur considéré (en kg^{-1})
e	potentiel d'état de densité massique d'énergie interne moyenne des liaisons interatomiques en P
$\mathbb{E}_c = \mathbb{R}^{+*} \times \mathbb{E}_N$	espace des conformations
$\mathbb{E}_N \subset (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$	espace des directions
$\mathbf{H}(\bar{r})$	tenseur de densité massique d'atomes ayant au moins une liaison interatomique \bar{r} -longue en P (en kg^{-1})
$K \in \mathbb{R}^+$	conductivité thermique du corps pur considéré (en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
$v \in \mathbb{R}^+$	viscosité du corps pur considéré (en $N \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
$P \in \mathcal{D}$	point quelconque de \mathcal{D}
$\mathbf{q} \in \mathbb{R}^3$	vecteur flux de chaleur en P (en $W \cdot m^{-2}$)
$\rho \in \mathbb{R}^{+*}$	masse volumique en P (en $kg \cdot m^{-3}$)
$s \in \mathbb{R}$	entropie massique en P (en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
$\boldsymbol{\sigma} \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$	tenseur des contraintes de Cauchy en P (en $N \cdot m^{-2}$)
$T \in \mathbb{R}^{+*}$	température absolue en P (en K)
$\boldsymbol{\tau} \in \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3$	tenseur du gradient de la transformation en P
Υ	potentiel d'état de densité massique d'énergie libre moyenne des liaisons interatomiques du corps pur considéré
$\Upsilon(\mathbf{\Gamma}) \in \mathbb{R}$	densité massique d'énergie libre moyenne des liaisons interatomiques en P (en $J \cdot kg^{-1}$)
$V \in \mathbb{R}^{+*}$	volume de \mathcal{D} (en m^3)
$V_N \in \mathbb{R}^{+*}$	"volume" de l'espace des directions
$\Phi \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$	tenseur de la densité massique des efforts intérieurs en P (en $N \cdot kg^{-1}$)
$\omega \in \mathbb{R}^+$	puissance volumique dissipée en P (en $W \cdot m^{-3}$)
$\mathbf{X} \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$	un tenseur des déformations en P

1 Introduction

Tout modèle de comportement (thermo-)mécanique d'un matériau à l'état solide se présente sous la forme d'un ensemble d'équations, dites "constitutives", parmi lesquelles on trouve systématiquement une équation liant le tenseur des contraintes de Cauchy $\boldsymbol{\sigma}$ (à la température absolue T .) à un tenseur des déformations \mathbf{X} et, bien souvent, à d'autres variables dites internes¹. Dans la très grande majorité des cas – et dans le souci de définir précisément les conditions d'admissibilité thermodynamique du modèle de comportement (thermo-)mécanique proposé, *i.e.* de ses équations constitutives –, cette équation tensorielle est obtenue par différentiation d'un potentiel d'état de densité massique d'énergie libre Υ , soit :

$$\boldsymbol{\sigma} = \rho \frac{\partial \Upsilon}{\partial \mathbf{X}} \quad (1)$$

où ρ est la masse volumique du matériau. Au même titre que T et les éventuelles variables internes, un tenseur de déformations \mathbf{X} , que celles-ci soient infinitésimales ou non, est ainsi l'un des arguments du potentiel d'état Υ , *i.e.* est considéré comme une *variable d'état*. Depuis, notamment, les travaux pionniers de Truesdell, [1] et Mandel, [2], cette façon d'envisager l'écriture d'un modèle de comportement (thermo-) mécanique a été de très nombreuses fois mise en œuvre, et, bien souvent, avec un indéniable succès. Ainsi, la plupart des modèles de comportement (thermo-)élastiques dont la pertinence physique est reconnue par la communauté des mécaniciens des matériaux s'inscrivent-ils dans ce cadre méthodologique. Ils sont d'ailleurs parfois présentés comme des modèles de comportement *hyper*(thermo-)élastique pour souligner le fait que la relation entre $\boldsymbol{\sigma}(, T)$ et \mathbf{X} dérive d'un potentiel d'état. À leur propos, on rappellera simplement un problème intrinsèquement lié à l'utilisation de \mathbf{X} comme variable d'état : alors que la dérivée partielle de la masse volumique (resp. de la température absolue), $\dot{\rho}$ (resp. \dot{T}), est une grandeur objective (cf. p. ex. Truesdell et al., [3], pour un énoncé du principe d'objectivité), celle du tenseur des contraintes de Cauchy obtenue à partir de Eq. (??) n'est pas une grandeur objective car la *dérivée partielle de \mathbf{X} n'est pas une grandeur objective*, que la description retenue pour \mathbf{X} soit lagrangienne ou eulérienne (cf. p. ex. Garrigues, [4]). Il est à noter que cette remarque ne remet pas en cause la pertinence physique des modèles de comportement thermo-mécanique définis selon Eq. (??), qui ne font intervenir que des grandeurs objectives. Elle illustre seulement le fait que le choix de \mathbf{X} comme variable d'état a une fâcheuse conséquence sur la relation entre les "taux de contraintes" et les "taux de déformations" obtenue par dérivation de Eq. (??) par rapport au temps, laquelle est usuellement corrigée en recourant à la notion de "dérivée objective" (cf. p. ex. Truesdell, [1]).

Bon nombre de modèles de comportement plus sophistiqués que ceux de (thermo-)élasticité relèvent de cette même méthodologie, qui, outre (T et) \mathbf{X} , font intervenir d'autres variables d'état, dites "internes". Les modèles d'élastoplasticité en sont un exemple bien connu, qui tous, cependant, se heurtent à un problème inhérent, là encore, au choix de \mathbf{X} comme variable d'état : celui de la définition de la variable d'état interne associée aux déformations permanentes (ou plastiques). La solution apportée par les mécaniciens des matériaux à ce problème est fondée sur l'hypothèse que le tenseur du gradient de la transformation $\boldsymbol{\mathcal{T}}$ – ingrédient de base de la cinématique des milieux continus, dont tout tenseur de déformations \mathbf{X} découle ; cf. p. ex. Garrigues [4] – doit être décomposé multiplicativement en parties élastique, $\boldsymbol{\mathcal{T}}^e$, et plastique, $\boldsymbol{\mathcal{T}}^p$. La plupart de ces mêmes auteurs optent pour la décomposition $\boldsymbol{\mathcal{T}} = \boldsymbol{\mathcal{T}}^e \cdot \boldsymbol{\mathcal{T}}^p$ (cf. p. ex. Mandel [2]). Ce choix n'est cependant guère justifié, ni cinématiquement, ni physiquement, qui semble avoir comme unique vertu de mener à des calculs et expressions relativement plus simples que ceux découlant du choix de la décomposition inverse, $\boldsymbol{\mathcal{T}} = \boldsymbol{\mathcal{T}}^p \cdot \boldsymbol{\mathcal{T}}^e$. Outre cela, ces deux décompositions font intervenir une configuration² dite "relâchée", laquelle sert de référence pour le calcul de $\boldsymbol{\mathcal{T}}^e$ (resp. de $\boldsymbol{\mathcal{T}}^p$) dans le cas de la décomposition $\boldsymbol{\mathcal{T}}^e \cdot \boldsymbol{\mathcal{T}}^p$ (resp. de la décomposition $\boldsymbol{\mathcal{T}}^p \cdot \boldsymbol{\mathcal{T}}^e$). Or, si la notion de configuration est purement cinématique, celle de configuration relâchée ne peut être comprise qu'en invoquant également un argument sthénique, soit celui de la nullité des contraintes. En d'autres termes, la notion de configuration relâchée présuppose un certain type de modèles de comportement, *i.e.* elle ne peut être directement transposée à d'autres types de modèles. Il faut aussi souligner que la configuration relâchée est généralement fictive : elle ne coïncide avec la configuration réelle du domaine matériel plastifié, telle qu'elle est observée après que tous les efforts extérieurs ont été annulés, que dans les très rares cas où aucune contrainte résiduelle n'existe dans le domaine. C'est pourtant à partir de la configuration relâchée que des tenseurs de déformations plastiques, \mathbf{X}^p , et élastiques, \mathbf{X}^e , sont construits, ce qui pose inévitablement un nouveau problème, auquel aucune réponse convaincante n'a été apportée à ce jour : celui du lien entre ces deux tenseurs et le tenseur de déformations \mathbf{X} – clairement défini, quant à lui, et sur la seule base de considérations cinématiques. Au mieux, cette dernière remarque, liée aux précédentes sur la configuration relâchée, laisse ouverte la question de l'interprétation physique de \mathbf{X}^e et \mathbf{X}^p . Au pire, elle sème le doute sur leur pertinence cinématique. *A minima*, elle impose de reconnaître que, dans l'écriture d'un

1. Une façon de rendre compte de la viscosité du matériau consiste à lier également le tenseur des contraintes de Cauchy au tenseur de la partie symétrique du gradient eulérien des vitesses (ou taux de déformations) \mathbf{D} . Ces effets de viscosité sont cependant hors du propos développé dans cet article. Ils ne seront donc pas pris en compte, sauf dans une dernière et brève Remarque, cf. Rmq. ??-4.

2. La configuration d'un domaine matériel continu \mathcal{D} à l'instant t peut être définie par l'ensemble des vecteurs positions, par rapport à une origine quelconque, de ses points à ce même instant.

modèle de comportement élastoplastique, le choix d'un tenseur de déformations \mathbf{X} en tant que variable d'état pose le problème de la définition de la variable d'état interne qui doit lui être associée pour rendre compte de l'existence de déformations permanentes (ou plastiques).

Ce problème et la remarque précédente (non-objectivité de $\dot{\mathbf{X}}$) tendent à suggérer qu'un tenseur des déformations n'est peut-être pas la grandeur la mieux à même de jouer le rôle de variable d'état dans un modèle de comportement thermomécanique, en particulier dans le cas de déformations non infinitésimales et non réversibles. En tout état de cause, le problème auquel le présent article entend apporter quelques éléments de réponse est bien celui de l'existence d'une variable d'état, notée Γ par la suite, alternative à un tenseur des déformations \mathbf{X} , quel qu'il soit. Plus formellement, et dans la mesure où ce problème est étroitement lié à celui de la définition du tenseur des contraintes de Cauchy $\boldsymbol{\sigma}$, la question centrale de cette article est la suivante :

Existe-t-il $\Gamma \neq \mathbf{X}$ et existe-t-il $\Upsilon(T, \Gamma, \dots)$ tels que

$$\boldsymbol{\sigma} = \rho \frac{\partial \Upsilon}{\partial \Gamma} ? \quad (2)$$

la variable d'état Γ proposée, si elle existe bien, devant être physiquement pertinente et, en particulier, objective. Dans le souci de simplifier la présentation des nouvelles notions, la question Eq. (2) ne sera abordée dans cette étude que dans le cas des corps purs³ à l'état solide.

Cet article est organisé comme suit : deux atomes d'un corps pur à l'état solide, *i.e.* maintenus solidaires par une liaison interatomique, sont considérés dans le Paragraphe ??, de façon à précisément définir la grandeur cinématique et la grandeur sthénique indispensables à la suite de l'étude, à savoir le tenseur de conformation d'une liaison interatomique et le tenseur de l'effort intérieur associé. La description discrète d'un ensemble fini d'atomes d'un corps pur à l'état solide, où chacun des atomes a , au moins potentiellement, une liaison interatomique avec tous les autres atomes du corps, est abordée dans le Paragraphe ?. Par généralisation des notions introduites au Paragraphe ??, on y définit le tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques ainsi que le tenseur des efforts intérieurs moyens associé. Le Paragraphe ?? est consacré à la description continue d'un corps pur à l'état solide, où la notion discrète d'ensemble fini d'atomes est tout d'abord remplacée par celle, continue, de densité massique d'atomes. On y donne les définitions, entièrement compatibles avec l'hypothèse de distribution continue de la matière, du tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques et du tenseur de la densité massique des effort intérieurs. En lien direct avec celui-ci, on y propose également une définition du tenseur des contraintes de Cauchy. Les notions introduites au Paragraphe ?? sont inscrites dans un cadre thermodynamique au Paragraphe ??, ce qui permet notamment de donner une expression à la dérivée particulière du tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques, laquelle s'avère être la seule possible dans le cas où le comportement du corps pur à l'état solide considéré est thermo-élastique.

Il est finalement important de souligner dans cette Introduction que tous les raisonnements, hypothèses et équations proposés dans les Paragraphes ??, ?? et ?? sont relatifs à un état *figé* de la matière du corps pur à l'état solide considéré, observé à l'instant générique t . Les expressions proposées dans ces trois Paragraphes pour les diverses grandeurs sthéniques ne sont donc valables qu'aux effets de viscosité et de température près, lesquels ne sont effectivement pris en compte que dans le Paragraphe ??.

2 Tenseur de conformation de la liaison entre deux atomes et tenseur de l'effort intérieur associé : définitions

Soient deux atomes d'un corps pur à l'état solide, *i.e.* maintenus solidaires par une *liaison* interatomique (covalente par exemple). Dans toute la suite de cette étude, cette liaison sera très schématiquement assimilée à une *barre*, *i.e.*, selon la terminologie usuelle en Mécanique des milieux continus, à une structure unidimensionnelle globalement caractérisée par sa longueur et sa direction et ne travaillant qu'en traction-compression.

La masse de chacun de ces atomes est essentiellement concentrée dans son noyau, qu'on assimile à un point (cf. Rmq. ??-1). La distance entre ces deux noyaux atomiques – la longueur de la barre – est notée r , le vecteur unitaire de la direction qu'ils définissent – la direction de la barre –, $\pm \mathbf{n}$ (cf. Fig. ??). Ces deux grandeurs sont objectives, dont le produit, $\pm r\mathbf{n}$, est simplement le vecteur de la position relative des deux noyaux atomiques.

3. À strictement parler, il s'agit en fait de corps purs *simples*, *i.e.* constitués d'un seul type d'atomes, et non pas d'un seul type de molécules.

On note r_{eq} la longueur de la liaison interatomique quand aucune force n'est appliquée aux atomes. On définit alors la distance normalisée entre ces deux atomes par :

$$\bar{r} = \frac{r}{r_{eq}} \quad (3)$$

Puisque r et r_{eq} sont des grandeurs objectives, \bar{r} est également une grandeur objective.

L'arbitraire sur le vecteur unitaire de la direction définie par les deux noyaux atomiques est levé en considérant le tenseur du second ordre \mathbf{N} défini par :

$$\mathbf{N} = \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} = (-\mathbf{n}) \otimes (-\mathbf{n}) \quad (4)$$

Par construction, ce tenseur est symétrique et défini positif. C'est une grandeur objective, puisqu'elle est définie comme le produit tensoriel d'une grandeur objective, \mathbf{n} , par elle-même. Ses trois invariants fondamentaux (cf. p. ex. Garrigues, [4]) sont liés puisque :

$$\text{Tr}(\mathbf{N}) = \text{Tr}(\mathbf{N}^2) = \text{Tr}(\mathbf{N}^3) = 1 \quad (5)$$

En d'autres termes, 1 est la seule valeur propre non nulle de ce tenseur. La conformation⁴ de la liaison interatomique étant définie par le couple (\bar{r}, \mathbf{N}) , on en retiendra ici une représentation tensorielle, *i.e.* on définira le *tenseur de conformation* de la liaison entre ces deux atomes par :

$$\mathbf{C} = \bar{r} \mathbf{N} \quad (6)$$

Ce tenseur est symétrique et n'a qu'une valeur propre non nulle, \bar{r} , laquelle est nécessairement strictement positive (cf. Rmq. ??-2). Il est donc également défini positif. C'est une grandeur objective puisqu'elle est définie par le produit de deux grandeurs objectives.

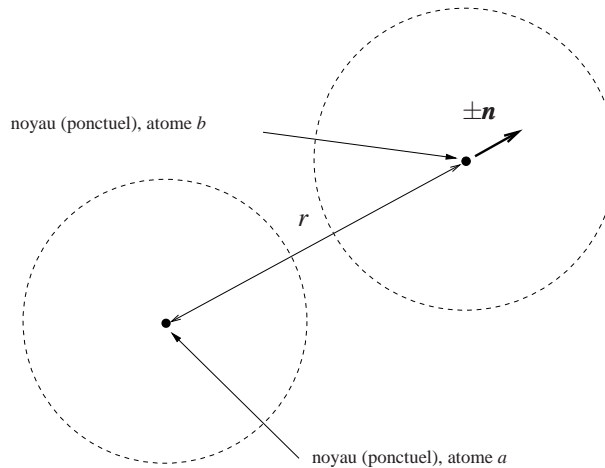


FIGURE 1 – Représentation schématique 2D de deux atomes a et b d'un corps pur à l'état solide et de la liaison interatomique qui les rend solidaires. La masse de ces atomes est essentiellement concentrée dans leurs noyaux, considérés comme ponctuels. La distance entre ces deux noyaux ponctuels est notée r , le vecteur unitaire de la direction qu'ils définissent, $\pm \mathbf{n}$. Les cercles en pointillés sont une illustration naïve des nuages électroniques.

L'énergie de la liaison interatomique qui maintient les deux atomes solidaires peut ensuite être classiquement caractérisée par un potentiel d'état d'énergie libre⁵, $p(r) = q(\bar{r}(r))$, parfois appelé potentiel d'interaction, dont on ne cherchera pas à spécifier l'expression ici, notant seulement que ce potentiel doit être minimal pour $\bar{r} = 1$, soit $r = r_{eq}$. Tout aussi classiquement, la valeur algébrique de l'effort intérieur agissant dans la liaison est donnée par la dérivée première du potentiel d'état d'énergie libre, soit :

$$f = p'(r) = \frac{1}{r_{eq}} q'(\bar{r}) \quad \text{puisque, selon Eq. (??) : } \bar{r}(r) = \frac{1}{r_{eq}} r \quad (7)$$

4. En Chimie, on appelle *conformation* d'une molécule l'arrangement spatial des atomes qui la composent, *i.e.* les positions relatives de ces atomes. Bien qu'un corps pur simple (cf. note de bas de page ??) soit composé d'atomes et non de molécules, c'est bien la notion de position relative de deux atomes maintenus solidaires par une liaison interatomique qui est représentée par \mathbf{C} , d'où son nom de tenseur de conformation de la liaison interatomique.

5. Il s'agit bien ici de l'énergie libre, parfois appelée énergie de déformations en Mécanique des matériaux. Elle n'est formellement égale à l'énergie interne que si l'on décide d'ignorer les effets de température ; ce qui est le cas dans ce Paragraphe et les deux suivants ; ce qui n'est plus le cas dans Paragraphe ??, où il s'avère crucial de bien distinguer ces deux types d'énergie.

avec, par convention, $f > 0$ (resp. $f < 0$) quand l'effort intérieur est de traction (resp. de compression)⁶.

La direction de cet effort intérieur, quant à elle, est celle de la direction définie par les deux noyaux atomiques, $\pm \mathbf{n}$, d'où $\mathbf{f} = \pm f \mathbf{n}$. À l'instar du vecteur de la position relative des deux noyaux atomiques, $\pm r \mathbf{n}$, le vecteur de l'effort intérieur \mathbf{f} est une grandeur objective.

On propose cependant ici une autre écriture de cet effort qui, là encore, permet de lever l'arbitraire sur le vecteur unitaire de la direction. L'énergie libre, tout d'abord, est réexprimée en fonction de \mathbf{C} , soit $u(\mathbf{C})$. Pour que le principe d'objectivité soit bien respecté, le potentiel d'état d'énergie libre u ne doit en fait dépendre que des invariants fondamentaux de \mathbf{C} , lesquels sont liés, comme on l'a signalé précédemment. On retiendra ici la norme de ce tenseur comme argument de u , $(\mathbf{C}:\mathbf{C})^{1/2}$, qui vaut \bar{r} . L'état d'énergie libre de la liaison interatomique étant évidemment le même que le potentiel d'état d'énergie libre soit exprimé en fonction de r , de \bar{r} ou de \mathbf{C} , la relation suivante est nécessairement vérifiée :

$$u((\mathbf{C}:\mathbf{C})^{\frac{1}{2}}) = q(\bar{r}) = p(r) \quad (8)$$

Compte tenu que (cf. également Rmq. ??-3) :

$$u'((\mathbf{C}:\mathbf{C})^{\frac{1}{2}}) = q'(\bar{r}) = r_{eq} p'(r) \quad \text{et} \quad \frac{\partial (\mathbf{C}:\mathbf{C})^{\frac{1}{2}}}{\partial \mathbf{C}} = \mathbf{N} \quad (9)$$

d'où, en accord avec Eq. (??) :

$$\frac{\partial u}{\partial \mathbf{C}} = q'(\bar{r}) \mathbf{N} = r_{eq} p'(r) \mathbf{N} \quad (10)$$

on peut alors définir le *tenseur de l'effort intérieur* suivant :

$$\mathbf{F} = \frac{1}{r_{eq}} \frac{\partial u}{\partial \mathbf{C}} = \frac{1}{r_{eq}} q'(\bar{r}) \mathbf{N} = p'(r) \mathbf{N} \quad (11)$$

Ce tenseur symétrique, en effet, n'a qu'une valeur propre non nulle, $p'(r)$ qui, d'après Eq. (??), est la valeur algébrique de la force intérieure vectorielle habituellement considérée (cf. également Rmq. ??-4). Cette valeur propre, qui plus est, est associée à la direction propre unitaire $\pm \mathbf{n}$. Enfin, parce qu'il est éfini à partir de grandeurs qui sont toutes objectives, le tenseur \mathbf{F} est lui-même une grandeur objective.

– *Remarque ??-1* : On rappelle que la taille d'un nucléon (proton ou neutron) est d'environ $10^{-15} m$ et que le premier rayon de Bohr vaut environ $5.10^{-11} m$. Dans un corps pur à l'état solide dont le noyau atomique est constitué de n nucléons, la taille r_n du noyau est donc d'environ $n^{1/3} 10^{-15} m$, la distance r entre deux noyaux atomiques, quant à elle, étant au moins égale à deux fois le premier rayon de Bohr, soit environ $10^{-10} m$. On a donc $r_n/r \leq n^{1/3} 10^{-5}$: à l'échelle du rayon de Bohr, le noyau est bien assimilable à un point. On rappelle également que la masse d'un nucléon est d'environ $10^{-27} kg$ quand celle de l'électron est d'environ $10^{-30} kg$: la masse d'un atome, quel qu'il soit, est donc bien essentiellement concentrée dans son noyau.

– *Remarque ??-2* : Le cas $\bar{r} = 0$ correspondrait à la fusion des noyaux atomiques. Ce phénomène est clairement en dehors du cadre de cette étude, où l'on a donc bien $\bar{r} > 0$. La question de l'existence d'une borne supérieure à \bar{r} , en revanche, est plus complexe. Dans le cas (idéal) de deux atomes considérés comme un système thermodynamique fermé, il n'est pas inconcevable de supposer que la liaison qui les maintient solidaire existe quel que soit \bar{r} , le potentiel d'interaction $q(\bar{r})$ n'étant finalement astreint qu'à la vérification de la condition suivante :

$$\lim_{\bar{r} \rightarrow +\infty} q(\bar{r}) = 0$$

Dans le cas plus réaliste d'un système discret constitué d'un grand nombre d'atomes, $N_a \gg 1$, tel celui considéré dans le Paragraphe ??, la question n'est pas si simple de savoir si chaque atome a une liaison interatomique avec les $N_a - 1$ autres atomes du système. En l'absence de réponse physiquement argumentée à cette question, on n'interdira pas, dans la suite de cette étude, que les $N_a(N_a - 1)/2$ liaisons interatomiques potentielles existent effectivement. Parce qu'il est peu contraignant, ce point de vue donne un large domaine de validité aux raisonnements et équations présentés dans cette étude.

– *Remarque ??-3* : Compte tenu que $\mathbf{C} = \bar{r} \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} = \bar{r} \mathbf{N}$ est un tenseur *uniaxial*, la différentiation de toute fonction

6. L'effort intérieur des Mécaniciens – conventionnellement, là encore – est l'opposé de la force d'interaction usuellement considérée par les Physiciens.

$H((\mathbf{C}:\mathbf{C})^{\frac{1}{2}}) = g(\bar{r})$ est soumise à contrainte. À l'inverse, à partir de la représentation vectorielle de la conformation, soit $\mathbf{c} = \pm \bar{r}\mathbf{n}$, on peut définir la fonction h telle que :

$$h((\mathbf{c}:\mathbf{c})^{1/2}) = H((\mathbf{C}:\mathbf{C})^{\frac{1}{2}}) = g(\bar{r})$$

dont la différentiation n'est pas soumise à contrainte, soit :

$$dh = \frac{\partial h}{\partial \mathbf{c}} \cdot d\mathbf{c} \quad \text{avec} \quad \frac{\partial h}{\partial \mathbf{c}} = \pm g'(\bar{r})\mathbf{n}$$

Anticipant les développements ultérieurs – où les diverses fonctions à valeur scalaire considérées auront pour arguments des tenseurs symétriques définis positifs et non plus des tenseurs uniaxiaux –, mais sans pouvoir étayer cette expression par une démonstration mathématique rigoureuse, on écrira, malgré tout, dans ce paragraphe⁷ :

$$dH = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{C}} : d\mathbf{C} \quad \text{avec} \quad \frac{\partial H}{\partial \mathbf{C}} = g'(\bar{r})\mathbf{N}$$

ce qui revient à considérer que la dérivée partielle de $(\mathbf{C}:\mathbf{C})^{\frac{1}{2}}$ par rapport à \mathbf{C} n'est pas contrainte. Sans prétendre y voir une preuve de la validité de cette dernière assertion, on notera simplement que :

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{C}} = \frac{\partial h}{\partial \mathbf{c}} \otimes (\pm \mathbf{n})$$

– *Remarque ??-4* : Ainsi qu'on l'a déjà signalé, le système constitué par les deux noyaux atomiques et la liaison interatomique est ici assimilé à une barre. Notant \mathbf{n}^a la normale extérieure unitaire à l'extrémité de la barre où se trouve le noyau de l'atome a , on peut alors remarquer que le tenseur de l'effort intérieur \mathbf{F} permet bien de retrouver les conditions aux limites sthéniques puisque, sachant que $\mathbf{N} = \mathbf{n}^a \otimes \mathbf{n}^a$:

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{n}^a = p'(r) (\mathbf{n}^a \otimes \mathbf{n}^a) \cdot \mathbf{n}^a = p'(r) \mathbf{n}^a$$

soit encore, selon Eq. (??) : $\mathbf{F} \cdot \mathbf{n}^a = f \mathbf{n}^a$. De la même façon, on obtient, pour l'autre extrémité de la barre, où la normale extérieure est $-\mathbf{n}^a$: $\mathbf{F} \cdot (-\mathbf{n}^a) = -f \mathbf{n}^a$.

Résumé du Paragraphe ?? :

La *liaison* interatomique qui rend solidaire deux atomes d'un corps pur à l'état solide, schématiquement représentée par une barre de longueur r et de direction $\pm \mathbf{n}$, est entièrement caractérisée par :

– son *tenseur de conformation* \mathbf{C} (adimensionnel), tel que :

$$\mathbf{C} = \bar{r}\mathbf{N} \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s \quad \text{où} \quad \bar{r} = \frac{r}{r_{eq}} > 0 \text{ (adimensionnel)} \quad \text{et} \quad \mathbf{N} = \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \text{ (n unitaire)}$$

avec $r = r_{eq}$ lorsqu'aucune force extérieure n'est appliquée aux atomes,

– un *potentiel d'état d'énergie libre* u , tel que $u(\mathbf{C})$ (en J) est l'énergie libre de la liaison, dont dérive le *tenseur de l'effort intérieur* à la liaison interatomique \mathbf{F} (en N) :

$$\mathbf{F} = \frac{1}{r_{eq}} \frac{\partial u}{\partial \mathbf{C}} \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s \quad \text{avec} \quad \frac{\partial u}{\partial \mathbf{C}} = 0 \quad \text{quand} \quad \mathbf{C} = \mathbf{N}$$

Le tenseur de conformation de la liaison interatomique, \mathbf{C} , est une grandeur objective. Il est symétrique et défini positif mais sa seule valeur propre non nulle est \bar{r} (ou, de façon équivalente : $\text{Tr}(\mathbf{C})^3 = \text{Tr}(\mathbf{C}^2)^{3/2} = \text{Tr}(\mathbf{C}^3) = \bar{r}^3$). Cette valeur propre est nécessairement strictement positive.

Le potentiel d'état d'énergie libre u ne dépend en fait que de la seule valeur propre non nulle de \mathbf{C} (ou, de façon équivalente, que de la norme de \mathbf{C}). L'énergie libre $u(\mathbf{C})$ de la liaison interatomique est donc une grandeur objective.

Le tenseur de l'effort intérieur à la liaison interatomique, \mathbf{F} , est une grandeur objective. Il est symétrique mais n'a qu'une seule valeur propre non nulle, égale à la valeur algébrique f de la force intérieure vectorielle habituellement considérée (ou, de façon équivalente : $\text{Tr}(\mathbf{F})^3 = \text{Tr}(\mathbf{F}^2)^{3/2} = \text{Tr}(\mathbf{F}^3) = f^3$).

7. Les trois invariant de \mathbf{C} étant liés, on aurait tout aussi bien pu considérer ici une fonction H^1 telle que $H^1(\mathbf{C}:\mathbf{G}) = H((\mathbf{C}:\mathbf{C})^{1/2})$. Si l'on avait alors différentié H^1 sans tenir compte de la contrainte imposée par le fait que \mathbf{C} est un tenseur uniaxial, on aurait obtenu un résultat ostensiblement faux, à savoir : $\partial H^1 / \partial \mathbf{C} = g'(\bar{r})\mathbf{G}$.

3 Tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques et tenseur des efforts intérieurs moyens associé : approche discrète

Soit un corps pur à l'état solide, considéré comme un milieu discret occupant un "petit" domaine d de volume v et comptant $N_a \gg 1$ atomes. En accord avec Rmq. ??-2 (cf. Paragraphe ??), on suppose qu'un quelconque atome j de d a une liaison interatomique avec tous les autres atomes de d . En toute généralité, on suppose également que, en l'absence de toute force, les $N_a - 1$ liaisons interatomiques de l'atome j ont des longueurs différentes, soit $r_{eq}^{j,k}$.

D'après les notions introduites au Paragraphe ??, la liaison interatomique entre les atomes j et k est entièrement caractérisée par son tenseur de conformation $\mathbf{C}^{j,k} = \bar{r}^{j,k} \mathbf{N}^{j,k}$, où $\bar{r}^{j,k} = r^{j,k} / r_{eq}^{j,k}$. On peut alors définir le tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques de l'atome j , $\langle \mathbf{C}^j \rangle$, soit :

$$\langle \mathbf{C}^j \rangle = \frac{1}{(N_a - 1)} \sum_{k=1}^{N_a} \mathbf{C}^{j,k} \quad \text{sachant que } \mathbf{C}^{j,j} = 0 \quad (12)$$

Comme \mathbf{C} , cf. Eq. (??), le tenseur $\langle \mathbf{C}^j \rangle$ est symétrique. En revanche, à la différence de \mathbf{C} , il a en général trois valeurs propres non nulles et distinctes dont on exigera par la suite (cf. Rmq. ??-1) qu'elles soient strictement positives : $\langle \mathbf{C}^j \rangle$ est donc défini positif. De plus, puisqu'il est défini par une somme de grandeurs objectives, il est lui-même une grandeur objective.

De la même manière qu'à l'atome j de d , un tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques peut évidemment être associé à chacun des autres atomes de d . Il est donc possible de définir le tenseur de conformation moyenne de l'ensemble des $N_a(N_a - 1)/2$ liaisons des N_a atomes de d , i.e. :

$$\langle \langle \mathbf{C} \rangle \rangle = \frac{1}{2N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \langle \mathbf{C}^j \rangle = \frac{1}{2N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \left(\frac{1}{(N_a - 1)} \sum_{k=1}^{N_a} \mathbf{C}^{j,k} \right) \quad (13)$$

le facteur $1/2$ étant dû au fait que le tenseur de conformation de chaque liaison interatomique de d apparaît deux fois dans les sommes de Eq. (??) puisque $\mathbf{C}^{jk} = \mathbf{C}^{kj}$. Parce qu'il est défini par une somme de grandeurs objectives, le tenseur $\langle \langle \mathbf{C} \rangle \rangle$ est lui-même une grandeur objective. Comme $\langle \mathbf{C}^j \rangle$, cf. Eq. (??), $\langle \langle \mathbf{C} \rangle \rangle$ est un tenseur symétrique défini positif. Sa trace vaut (\mathbf{G} désigne le tenseur métrique) :

$$\text{Tr}(\langle \langle \mathbf{C} \rangle \rangle) = \frac{1}{2N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \left(\frac{1}{(N_a - 1)} \sum_{k=1}^{N_a} (\mathbf{C}^{j,k} : \mathbf{G}) \right) = \frac{1}{2N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \left(\frac{1}{(N_a - 1)} \sum_{k=1}^{N_a} \bar{r}^{j,k} \right) = \langle \langle \bar{r} \rangle \rangle \quad (14)$$

où $\langle \langle \bar{r} \rangle \rangle$ s'interprète simplement comme la longueur moyenne (normalisée) des liaisons interatomiques présentes dans d ou, de manière équivalente, comme la distance moyenne (normalisée) entre les noyaux des atomes de d .

Suivant Eq. (??), l'énergie libre de la liaison entre les atomes j et k peut ensuite être caractérisée par son potentiel d'état d'énergie libre, celui-ci n'étant pas nécessairement le même pour les $N_a - 1$ atomes avec lesquels j a une liaison. À l'instar de $r_{eq}^{j,k}$, on indexera donc ce potentiel d'état par j et k , soit $u^{j,k}(\mathbf{C}^{j,k})$. L'énergie libre moyenne des liaisons interatomiques des N_a atomes de d est alors simplement donnée par :

$$\langle \langle u \rangle \rangle = \frac{1}{2N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \left(\frac{1}{(N_a - 1)} \sum_{k=1}^{N_a} u^{j,k}(\mathbf{C}^{j,k}) \right) \quad (15)$$

On postule alors que cette énergie libre moyenne est la valeur d'une fonction u , qu'on appellera par la suite *potentiel d'état d'énergie libre moyenne* des liaisons interatomiques des atomes de d et dont l'unique argument est le tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques des atomes de d , cf. Eq. (??), soit :

$$u(\langle \langle \mathbf{C} \rangle \rangle) = \langle \langle u \rangle \rangle = \frac{1}{2N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \left(\frac{1}{(N_a - 1)} \sum_{k=1}^{N_a} u^{j,k}(\mathbf{C}^{j,k}) \right) \quad (16)$$

Suivant la démarche développée au Paragraphe ??, le tenseur des *efforts intérieurs moyens* aux liaisons interatomiques des N_a atomes de d est alors donné par :

$$\langle \langle \mathbf{F} \rangle \rangle = \frac{1}{\langle \langle r_{eq} \rangle \rangle} \frac{\partial u}{\partial \langle \langle \mathbf{C} \rangle \rangle} \quad (17)$$

où la longueur moyenne des liaisons interatomiques en l'absence de toute force des N_a atomes de d , $\langle \langle r_{eq} \rangle \rangle$, grandeur objective, est donnée par (cf. également Rmq. ??-2) :

$$\langle \langle r_{eq} \rangle \rangle = \frac{1}{2N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \left(\frac{1}{(N_a - 1)} \sum_{k=1}^{N_a} r_{eq}^{j,k} \right) \quad (18)$$

3 TENSEUR DE CONFORMATION MOYENNE DES LIAISONS INTERATOMIQUES ET TENSEUR DES EFFORTS INTÉRIEURS MOYENS ASSOCIÉ : APPROCHE DISCRÈTE

Pour que le principe d'objectivité soit bien respecté, le potentiel d'état \mathcal{U} ne doit en fait dépendre que des trois invariants fondamentaux de $\langle\langle \mathbf{C} \rangle\rangle$ ou, de façon équivalente, des trois valeurs propres de $\langle\langle \mathbf{C} \rangle\rangle$. Puisque $\langle\langle \mathbf{C} \rangle\rangle$ et $\langle\langle r_{eq} \rangle\rangle$ sont des grandeurs objectives, le tenseur $\langle\langle \mathbf{F} \rangle\rangle$ est également une grandeur objective. Comme \mathbf{F} , cf. Eq. (??), $\langle\langle \mathbf{F} \rangle\rangle$ est un tenseur symétrique. En revanche, à la différence de \mathbf{F} , il a en général trois valeurs propres non nulles et distinctes.

—
 – *Remarque ??-1* : D'après Rmq. ??-2, la seule valeur propre non nulle, $\bar{r}^{j,k}$, du tenseur de conformation de la liaison entre les atomes j et k , $\mathbf{C}^{j,k} = \bar{r}^{j,k} \mathbf{N}^{j,k}$, est strictement positive. Le tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques de l'atome j , $\langle\langle \mathbf{C}^j \rangle\rangle$, défini à partir de la somme des $\mathbf{C}^{j,k}$, peut donc théoriquement avoir, soit une seule valeur propre strictement positive (cas où les $N_a - 1$ tenseurs $\mathbf{N}^{j,k}$ sont tous colinéaires), soit deux valeurs propres strictement positives (cas où $N_a - 2$ des $N_a - 1$ tenseurs $\mathbf{N}^{j,k}$ sont colinéaires), soit encore trois valeurs propres strictement positives.

Dans le Paragraphe ?? et les suivants, on exigera de tout tenseur de conformation moyenne qu'il ait trois valeurs propres strictement positives, *i.e.* qu'il soit défini positif. Cette exigence n'est pas forte, dont l'interprétation physique est que tout atome d'un corps pur à l'état solide a au moins trois liaisons interatomiques dont les tenseurs de conformation respectifs sont deux-à-deux non colinéaires.

– *Remarque ??-2* : On rappelle que, du point de vue discret adopté dans ce Paragraphe, la masse des atomes est essentiellement concentrée dans leurs noyaux ponctuels, lesquels sont, en moyenne, distants de $\text{Tr}(\langle\langle r_{eq} \mathbf{C} \rangle\rangle) = \langle\langle r \rangle\rangle$. Du point de vue continu qui sera adopté dans le Paragraphe suivant (cf. Paragraphe ??), cette notion de masse ponctuelle discrète sera remplacée par celle, classique, de masse volumique : ρ . Or, $\langle\langle r \rangle\rangle$ et ρ peuvent être mises en relation par le simple raisonnement suivant :

le domaine matériel d défini par les N_a atomes occupant le volume fini v a une masse égale à $N_a m_a$, où m_a est la masse unitaire des N_a noyaux ponctuels, *i.e.*, à la masse des électrons près, la masse atomique du corps pur considéré. Du point de vue discret, ces noyaux étant distants de $\langle\langle r \rangle\rangle$ en moyenne, le 'libre volume moyen' offert à chacun d'eux est un cube d'arête $\langle\langle r \rangle\rangle$, *i.e.* de volume $\langle\langle r \rangle\rangle^3$; on a donc $v = N_a \langle\langle r \rangle\rangle^3$. Du point de vue continu, la masse n'étant plus considérée comme ponctuellement distribuée mais comme continuellement répartie, la définition d'un champ de masse volumique régulier devient possible. Si l'on suppose celui-ci uniforme dans v – et étant donné que la masse du domaine d doit être la même, que le point de vue adopté soit discret ou continu –, on obtient alors la relation suivante entre $\langle\langle r \rangle\rangle$ et la masse volumique ρ :

$$\rho = \frac{N_a m_a}{N_a \langle\langle r \rangle\rangle^3} = \frac{m_a}{\langle\langle r \rangle\rangle^3}$$

Il est important de souligner que, puisque la longueur en l'absence de toute force n'est généralement pas la même dans toutes les liaisons, $\langle\langle r \rangle\rangle = \langle\langle r_{eq} \bar{r} \rangle\rangle \neq \langle\langle r_{eq} \rangle\rangle \langle\langle \bar{r} \rangle\rangle$.

Résumé du Paragraphe ?? :

D'un point de vue discret, l'ensemble des liaisons interatomiques qui rendent solidaires les N_a atomes compris dans un "petit" volume fini d'un corps pur à l'état solide peut être caractérisé *en moyenne* par :

- le tenseur de conformation moyenne de ces liaisons interatomiques, $\langle\langle \mathbf{C} \rangle\rangle$ (adimensionnel), tel que :

$$\langle\langle \mathbf{C} \rangle\rangle = \frac{1}{2N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \langle \mathbf{C}^j \rangle \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s \text{ avec } \langle \mathbf{C}^j \rangle = \frac{1}{(N_a - 1)} \sum_{k=1}^{N_a} \mathbf{C}^{j,k} \quad (\mathbf{C}^{j,j} = 0)$$

où $\langle \mathbf{C}^j \rangle$ est le tenseur de conformation moyenne des $N_a - 1$ liaisons interatomiques de l'atome j et \mathbf{C}^{jk} , le tenseur de conformation de la liaison entre les atomes j et k ,

- un potentiel d'état d'énergie libre moyenne \mathcal{U} , tel que $\mathcal{U}(\langle\langle \mathbf{C} \rangle\rangle)$ (en J) est l'énergie libre moyenne des liaisons interatomiques, dont dérive le tenseur des efforts intérieurs moyens aux liaisons interatomiques $\langle\langle \mathbf{F} \rangle\rangle$ (en N) :

$$\langle\langle \mathbf{F} \rangle\rangle = \frac{1}{\langle\langle r_{eq} \rangle\rangle} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \langle\langle \mathbf{C} \rangle\rangle} \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$$

où $\langle\langle r_{eq} \rangle\rangle$ est la distance moyenne (en m) en l'absence de toute force entre les noyaux atomiques.

Il est également à noter que la notion discrète de distance moyenne entre noyaux atomiques, $\langle\langle r \rangle\rangle = \text{Tr}(\langle\langle r_{eq} \mathbf{C} \rangle\rangle)$ (en m), et la notion continue de masse volumique, ρ , sont liées par :

$$\rho = \frac{m_a}{\langle\langle r \rangle\rangle^3}$$

où m_a , à la masse des électrons près, est la masse atomique du corps pur considéré.

Le tenseur de conformation moyenne $\langle\langle \mathbf{C} \rangle\rangle$ est une grandeur objective. Il est symétrique et défini positif. Ses trois valeurs propres strictement positives sont, en général, distinctes.

Le potentiel d'état d'énergie libre moyenne \mathcal{U} ne dépend en fait que des trois valeurs propres de $\langle\langle \mathbf{C} \rangle\rangle$ (ou, de façon équivalente, des trois invariants fondamentaux de $\langle\langle \mathbf{C} \rangle\rangle$). L'énergie libre moyenne $\mathcal{U}(\langle\langle \mathbf{C} \rangle\rangle)$ des liaisons interatomiques est donc une grandeur objective.

Le tenseur des efforts intérieurs moyens aux liaisons interatomiques $\langle\langle \mathbf{F} \rangle\rangle$ est une grandeur objective. Il est symétrique. Ses trois valeurs propres sont, en général, distinctes.

4 Tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques ; tenseur de la densité massique des effort intérieurs et tenseur des contraintes associés : approche continue

Soit un corps pur à l'état solide, considéré comme un milieu continu et occupant le domaine \mathcal{D} , de volume V , de l'espace euclidien \mathcal{E} . Puisque ce corps est considéré comme un milieu continu – et puisque le nombre d'atomes N_a considéré au Paragraphe ?? est une grandeur extensive –, on peut définir le champ continu de la densité massique d'atomes Δ_a , lequel est nécessairement uniforme puisqu'il s'agit d'une caractéristique du corps pur considéré. Pour les mêmes raisons, on peut aussi définir, en un quelconque point P de \mathcal{D} , la densité massique d'atomes ayant au moins une liaison interatomique \mathbf{C} -conformée, soit, puisque $\mathbf{C} = \bar{r}\mathbf{N}$, $\delta(\bar{r}, \mathbf{N})$. Cette densité doit être une grandeur objective. Une condition suffisante pour qu'elle le soit est qu'il existe un tenseur symétrique, défini positif et objectif, $\mathbf{H}(\bar{r})$, tel que :

$$\delta(\bar{r}, \mathbf{N}) = \mathbf{H}(\bar{r}) : \mathbf{N} \quad (19)$$

Physiquement, \mathbf{H} s'interprète comme le tenseur de densité massique d'atomes ayant au moins une liaison interatomique de longueur (normalisée) \bar{r} . Plus précisément, la densité massique d'atomes ayant au moins une liaison interatomique de longueur (normalisée) \bar{r} est maximale dans la direction $\pm \mathbf{E}^1$, où $\pm \mathbf{E}^1$ est le vecteur propre unitaire associé à la plus grande valeur propre de \mathbf{H} ; elle est minimale dans la direction $\pm \mathbf{E}^3$, où $\pm \mathbf{E}^3$ est le vecteur propre unitaire associé à la plus petite valeur propre de \mathbf{H} . Dans toute la suite de l'étude, on postulera que le tenseur \mathbf{H} existe bien (cf. Rmq. ??-1).

L'ensemble des tenseurs de conformation défini ce que l'on appelle l'espace des conformations, \mathbb{E}_c . La longueur (normalisée) d'une liaison, $\bar{r} > 0$, et sa direction \mathbf{N} étant des grandeurs indépendantes, cet espace peut s'écrire :

$$\mathbb{E}_c = \mathbb{R}^{+*} \times \mathbb{E}_N \quad \text{avec} \quad \mathbb{E}_N = \{\mathbf{N} = \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} ; \mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = 1\} \subset \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \quad (20)$$

où l'espace des directions \mathbb{E}_N a pour "volume"⁸ $V_N = 2\pi$. La densité massique d'atomes Δ_a (qui est la même en tout point de \mathcal{D}) et la densité massique d'atomes en P ayant au moins une liaison interatomique \mathbf{C} -conformée, $\delta(\bar{r}, \mathbf{N})$, sont ainsi liées par la relation suivante (cf. Rmq. ??-2) :

$$\Delta_a = \int_0^{+\infty} \int_{V_N} \delta(\bar{r}, \mathbf{N}) d\bar{r} dV_N = 2\pi \int_0^{+\infty} \text{Tr}(\mathbf{H}(\bar{r})) d\bar{r} \quad (21)$$

À partir de Δ_a et de $\delta(\bar{r}, \mathbf{N})$, et de façon analogue à ce qui a été fait dans le Paragraphe ??, on peut alors définir le tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques en P (qu'on notera $\mathbf{\Gamma}$ pour bien distinguer les approches discrète et continue), soit :

$$\mathbf{\Gamma} = \frac{1}{\Delta_a} \int_0^{+\infty} \int_{V_N} \delta(\bar{r}, \mathbf{N}) \bar{r} \mathbf{N} d\bar{r} dV_N = \frac{1}{\Delta_a} \int_0^{+\infty} \int_{V_N} \delta(\bar{r}, \mathbf{N}) \mathbf{C} d\bar{r} dV_N \quad (22)$$

dont la trace vaut, puisque $\mathbf{N} : \mathbf{C} = 1$:

$$\text{Tr}(\mathbf{\Gamma}) = \frac{1}{\Delta_a} \int_0^{+\infty} \int_{V_N} \delta(\bar{r}, \mathbf{N}) \bar{r} d\bar{r} dV_N = \frac{2\pi}{\Delta_a} \int_0^{+\infty} \text{Tr}(\mathbf{H}(\bar{r})) \bar{r} d\bar{r} = \langle \bar{r} \rangle \quad (23)$$

où, de la même façon que dans Paragraphe ??, $\langle \bar{r} \rangle$ s'interprète simplement comme la longueur moyenne (normalisée) des liaisons interatomiques en P ou, de manière équivalente, comme la distance moyenne (normalisée) entre les noyaux des atomes en P . Comme $\langle \langle \mathbf{C} \rangle \rangle$, cf. Eq. (??), le tenseur symétrique $\mathbf{\Gamma}$ est défini positif et a, en général, trois valeurs propres distinctes. Puisque Δ_a , \bar{r} , \mathbf{N} et $\delta(\bar{r}, \mathbf{N})$ sont des grandeurs objectives, le tenseur $\mathbf{\Gamma}$ est une grandeur objective. Selon ce qui a été présenté au Paragraphe ??, l'énergie libre d'une liaison interatomique \mathbf{C} -conformées peut être caractérisée (cf. Rmq. ??-3) par un potentiel d'état d'énergie libre u , fonction de \bar{r} , à partir duquel on peut exprimer l'énergie libre moyenne des liaisons interatomiques en P , soit :

$$\langle u \rangle = \frac{1}{\Delta_a} \int_0^{+\infty} \int_{V_N} \delta(\bar{r}, \mathbf{N}) u(\bar{r}) d\bar{r} dV_N = \frac{2\pi}{\Delta_a} \int_0^{+\infty} \text{Tr}(\mathbf{H}(\bar{r})) u(\bar{r}) d\bar{r} \quad (24)$$

On définit alors la densité massique d'énergie libre moyenne des liaisons en P , dont on postule, là encore, qu'elle est la valeur d'une fonction Υ , qu'on appellera par la suite potentiel d'état de densité massique d'énergie libre moyenne des liaisons interatomiques en P et dont l'unique argument est le tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques en P , cf. Eq. (??), soit :

$$\Upsilon(\mathbf{\Gamma}) = \Delta_a \langle u \rangle = \int_0^{+\infty} \int_{V_N} \delta(\bar{r}, \mathbf{N}) u(\bar{r}) d\bar{r} dV_N \quad (25)$$

De la même manière que dans le Paragraphe ??, où le tenseur des efforts intérieurs moyens a été défini à partir d'un potentiel d'état d'énergie libre, cf. Eq. (??), le tenseur de la densité massique des efforts intérieurs en P est alors donné par :

$$\mathbf{\Phi} = \frac{1}{\langle r_{eq} \rangle} \frac{\partial \Upsilon}{\partial \mathbf{\Gamma}} \quad (26)$$

où $\langle r_{eq} \rangle$ est la longueur moyenne en l'absence de toute force des liaisons interatomiques en P (cf. Rmq. ??-3). Pour que le principe d'objectivité soit bien respecté, le potentiel d'état d'énergie libre moyenne Υ ne doit en fait dépendre que des trois invariants fondamentaux de $\mathbf{\Gamma}$ ou, de façon équivalente, des trois valeurs propres de $\mathbf{\Gamma}$. La distance moyenne en l'absence de toute force entre noyaux atomiques $\langle r_{eq} \rangle$ étant une grandeur objective, la densité massique des efforts intérieurs en P , $\mathbf{\Phi}$, est alors nécessairement une grandeur objective.

La notion de densité massique des efforts intérieurs n'est pas considérée en Mécanique des milieux continus, où la grandeur sthénique unanimement utilisée est le tenseur des contraintes de Cauchy⁹, $\boldsymbol{\sigma}$. On propose ici de définir

8. Tout vecteur unitaire \mathbf{n} de \mathbb{R}^3 peut s'écrire, dans une quelconque base orthonormée ($\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$) : $\mathbf{n} = \sin\theta \cos\phi \mathbf{e}_1 + \sin\theta \sin\phi \mathbf{e}_2 + \cos\theta \mathbf{e}_3$ avec $\phi \in [0, 2\pi]$ et $\theta \in [0, \pi]$. L'ensemble de ces vecteurs décrit donc la surface de la sphère de rayon unitaire, soit 4π . Mais, puisque $\mathbf{N} = \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} = (-\mathbf{n}) \otimes (-\mathbf{n})$, l'ensemble des tenseurs \mathbf{N} (ou espace des directions) correspond à la surface de la seule demi-sphère de rayon unitaire : le "volume" de cet ensemble vaut donc bien $V_N = 2\pi$.

9. Trois avatars du tenseur de Cauchy sont également largement utilisés, soit le premier tenseur de Piola-Kirchhoff ou tenseur de Boussinesq, le second tenseur de Piola-Kirchhoff ou tenseur de Piola-Lagrange et le tenseur de Kirchhoff. Ces quatre tenseurs sont équivalents, au sens qu'ils contiennent tous la même information sur les efforts intérieurs, et ce n'est que pour des raisons de commodité de calculs que, selon les situations, l'un est retenu plutôt que l'autre.

très simplement celui-ci à partir de l'expression Eq. (??) de la densité massique des efforts intérieurs et de la masse volumique ρ (cf. Rmq. ??-2), soit :

$$\boldsymbol{\sigma} = \rho \langle r_{eq} \rangle \boldsymbol{\Phi} = \rho \frac{\partial \Upsilon}{\partial \boldsymbol{\Gamma}} \quad (27)$$

qui est nécessairement une grandeur objective puisque ρ , $\langle r_{eq} \rangle$ et $\boldsymbol{\Phi}$ sont des grandeurs objectives. Cette expression du tenseur des contraintes de Cauchy est bien celle recherchée dans cette étude, cf. Eq. (??), où $\boldsymbol{\Gamma}$ est une grandeur physique objective, de même que $\Upsilon(\boldsymbol{\Gamma})$. Anticipant les développements ultérieurs, cf. Paragraphe ??, on rappelle toutefois ici que l'expression Eq. (??) de $\boldsymbol{\sigma}$ n'est valable que pour un état *figé* de la matière, *i.e.* en l'absence de tout effet de viscosité et de température.

La définition Eq. (??) du tenseur des contraintes de Cauchy présente une claire analogie avec celle, très usuelle en Mécanique des milieux continus à l'état solide, où la relation entre $\boldsymbol{\sigma}$ et un quelconque tenseur des déformations \boldsymbol{X} est également supposée dériver d'un potentiel d'état d'énergie libre massique. Une différence essentielle existe cependant entre ces deux points de vue qui tient au fait que le tenseur de conformation moyenne $\boldsymbol{\Gamma}$ est indépendant de toute configuration de référence alors que, par définition, un tenseur de déformation \boldsymbol{X} , quel qu'il soit, est intrinsèquement lié à une configuration de référence. En d'autres termes, le champ des conformations moyennes des liaisons interatomiques est une caractéristique de la seule configuration actuelle de \mathcal{D} alors qu'un champ de déformations caractérise la transformation entre les configurations de référence et actuelle de \mathcal{D} .

—
– *Remarque ??-1* : La définition Eq. (??) de la densité massique d'atomes ayant au moins une liaison interatomique \mathbf{C} -conformée peut être généralisée en supposant qu'il existe, outre \mathbf{H} , une série de tenseurs d'ordre $2j$ ($j \geq 2$), \mathbf{H}^{2j} , symétriques, définis positifs et objectifs, et tels que (le symbole " \bullet " désigne le produit scalaire) :

$$\delta(\bar{r}, \mathbf{N}) = \mathbf{H}(\bar{r}) : \mathbf{N} + \sum_{j=2}^{+\infty} \mathbf{H}^{2j}(\bar{r}) \bullet \underbrace{(\mathbf{N} \otimes \mathbf{N} \dots \otimes \mathbf{N})}_{j \text{ fois } \mathbf{N}}$$

Une telle décomposition rend possible, au moins en principe, une description infiniment fine de $\delta(\bar{r}, \mathbf{N})$ – au sens de infiniment proche de la densité massique d'atomes ayant au moins une liaison interatomique \mathbf{C} -conformée telle qu'elle est physiquement observée. Les valeurs propres (ou les invariants) des tenseurs \mathbf{H}^{2j} , en revanche, sont plus délicates à interpréter que celles de \mathbf{H} . Dans la présente étude, on retiendra seulement que ces valeurs propres sont réelles et positives puisque les tenseurs \mathbf{H}^{2j} sont symétriques, définis positifs.

– *Remarque ??-2* : Dans Eq. (??), la densité massique d'atomes Δ_a est indépendante du point P de \mathcal{D} considéré puisqu'il s'agit d'une caractéristique intrinsèque du corps pur considéré. En revanche, la densité massique d'atomes ayant au moins une liaison interatomique \mathbf{C} -conformée, $\delta(\bar{r}, \mathbf{N})$, dépend du point P , soit (\mathbf{x} est le vecteur position du point P dans un quelconque référentiel) :

$$\delta(\bar{r}, \mathbf{N}, \mathbf{x}) = \mathbf{H}(\bar{r}, \mathbf{x}) : \mathbf{N}$$

On peut alors se poser la question de savoir s'il existe effectivement des fonctions δ des trois arguments \bar{r} , \mathbf{N} et \mathbf{x} vérifiant Eq. (??), c'est-à-dire :

$$\Delta_a = \int_0^{+\infty} \int_{V_N} \delta(\bar{r}, \mathbf{N}, \mathbf{x}) d\bar{r} dV_N = 2\pi \int_0^{+\infty} \text{Tr}(\mathbf{H}(\bar{r}, \mathbf{x})) d\bar{r}$$

Soient $H_1(\bar{r}, \mathbf{x})$, $H_2(\bar{r}, \mathbf{x})$ et $H_3(\bar{r}, \mathbf{x})$ les trois valeurs propres de $\mathbf{H}(\bar{r}, \mathbf{x})$. Pour que l'égalité précédente soit vérifiée quel que soit \mathbf{x} , il suffit que les trois fonctions H_i correspondent à des distributions statistiques définies sur \mathbb{R}^{+*} telle, par exemple, la distribution Gamma des paramètres $\mu_i(\mathbf{x}) > 0$ et $\kappa_i(\mathbf{x}) > 0$:

$$H_i(\bar{r}, \mathbf{x}) = \alpha_i \frac{\mu_i(\mathbf{x})^{\kappa_i(\mathbf{x})}}{\Gamma(\kappa_i(\mathbf{x}))} \bar{r}^{\kappa_i(\mathbf{x})-1} \exp(-\mu_i(\mathbf{x})\bar{r}) \quad \text{avec} \quad \Gamma(\kappa_i(\mathbf{x})) = \int_0^{+\infty} y^{\kappa_i(\mathbf{x})} \exp(-y) dy$$

où les "poids" $\alpha_i > 0$ peuvent éventuellement dépendre de \mathbf{x} , la seule contrainte à leur imposer étant :

$$\sum_{i=1}^3 \alpha_i(\mathbf{x}) = \frac{\Delta_a}{2\pi}$$

– Remarque ??-3 : Dans le Paragraphe ??, on a souligné le fait que, en toute généralité, il pouvait exister, pour un atome donné, autant de potentiels d'état distincts – c'est-à-dire autant de fonctions à valeur réelle distinctes – que de liaisons, chacune de ces fonctions étant définie quel que soit $\bar{r} > 0$. Ces différents types de potentiel ne sont pas pris en compte dans Eq. (??), où l'énergie $u(\bar{r})$ doit donc s'interpréter comme une énergie moyenne soit, si l'on suppose que p potentiels d'état distincts u^i (avec p éventuellement très grand devant 1 mais fini) peuvent exister :

$$u(\bar{r}) = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p u^i(\bar{r})$$

On peut toutefois souligner que ce passage à la moyenne ne serait plus nécessaire si l'on enrichissait la notion de densité massique d'atomes ayant au moins une liaison interatomique **C**-conformée introduite dans le Paragraphe ??. Ainsi pourrait-on considérer p fonctions d^i , ayant chacune pour arguments \bar{r} et \mathbf{N} , dont la valeur $d^i(\bar{r}, \mathbf{N})$ s'interpréterait comme la densité massique d'atomes ayant au moins une liaison **C**-conformée régie par le potentiel d'interaction u^i . Le tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques en P s'écrirait alors :

$$\mathbf{\Gamma} = \frac{1}{\Delta_a} \sum_{i=1}^p \left(\int_0^{+\infty} \int_{V_N} d^i(\bar{r}, \mathbf{N}) \bar{r} \mathbf{N} d\bar{r} dV_N \right)$$

et l'énergie libre moyenne des liaisons interatomiques en P :

$$\langle u \rangle = \frac{1}{\Delta_a} \sum_{i=1}^p \left(\int_0^{+\infty} \int_{V_N} d^i(\bar{r}, \mathbf{N}) u^i(\bar{r}) d\bar{r} dV_N \right)$$

Quant à la longueur moyenne en l'absence de toute force des liaisons interatomiques en P , elle serait alors définie par :

$$\langle r_{eq} \rangle = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p r_{eq}^i$$

où r_{eq}^i est la longueur, en l'absence de toute force, d'une liaison interatomique régie par le potentiel d'interaction u^i .

Résumé du Paragraphe ?? :

D'un point de vue continu, les *liaisons interatomiques* qui rendent solidaires les atomes en un quelconque point d'un corps pur à l'état solide peuvent être caractérisés *en moyenne* par :

- le *tenseur de conformation moyenne* de ces liaisons interatomiques, $\mathbf{\Gamma}$ (adimensionnel), tel que :

$$\mathbf{\Gamma} = \frac{1}{\Delta_a} \int_0^{+\infty} \int_{V_N} \delta(\bar{r}, \mathbf{N}) \bar{r} \mathbf{N} d\bar{r} dV_N \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$$

où Δ_a est la densité massique d'atomes (en kg^{-1}) caractéristique du corps pur considéré, $\delta(\bar{r}, \mathbf{N})$, la densité massique d'atomes dont les liaisons sont \mathbf{C} -conformées et V_N , le "volume" (adimensionnel) de l'espace des directions \mathbb{E}_N ,

- un *potentiel d'état de densité massique d'énergie libre moyenne* Υ , tel que $\Upsilon(\mathbf{\Gamma})$ (en $J.kg^{-1}$) est la densité massique d'énergie libre moyenne des liaisons interatomiques, dont dérive le *tenseur de la densité massique des efforts intérieurs* $\mathbf{\Phi}$ (en $N.kg^{-1}$) :

$$\mathbf{\Phi} = \frac{1}{\langle r_{eq} \rangle} \frac{\partial \Upsilon}{\partial \mathbf{\Gamma}} \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$$

où $\langle r_{eq} \rangle$ est la longueur moyenne en l'absence de toute force des liaisons interatomiques. Par définition, le tenseur des contraintes de Cauchy $\mathbf{\sigma}$ est :

$$\mathbf{\sigma} = \rho \langle r_{eq} \rangle \mathbf{\Phi} = \rho \frac{\partial \Upsilon}{\partial \mathbf{\Gamma}} \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)_s$$

où ρ est la masse volumique.

Le tenseur de conformation moyenne $\mathbf{\Gamma}$ est une grandeur objective. Il est symétrique et défini positif. Ses trois valeurs propres sont, en général, distinctes.

Le potentiel d'état de densité massique d'énergie libre moyenne Υ ne dépend en fait que des trois valeurs propres de $\mathbf{\Gamma}$ (ou, de façon équivalente, des trois invariants fondamentaux de $\mathbf{\Gamma}$). La densité massique d'énergie libre moyenne $\Upsilon(\mathbf{\Gamma})$ des liaisons interatomiques est donc une grandeur objective.

Le tenseur de la densité massique des efforts intérieurs $\mathbf{\Phi}$ (resp. le tenseur des contraintes de Cauchy $\mathbf{\sigma}$) est une grandeur objective. Il est symétrique. Ses trois valeurs propres sont, en général, distinctes.

5 Thermodynamique et dérivée particulière du tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques

Le tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques $\mathbf{\Gamma}$ défini au Paragraphe ?? est maintenant considéré comme une *variable d'état*, au même titre qu'un tenseur des déformations \mathbf{X} dans l'approche thermodynamique usuelle en Mécanique des milieux continus à l'état solide (cf. p. ex. Garrigues, [4]). En revanche, à la différence d'un tenseur des déformations dont l'équation d'évolution peut toujours être exprimée en fonction du tenseur de la partie symétrique du gradient eulérien des vitesses (ou taux de déformations), \mathbf{D} , l'équation d'évolution de $\mathbf{\Gamma}$ est *a priori* inconnue. On se propose ici de la déterminer sur la base d'une argumentation thermodynamique, laquelle nécessite de considérer une autre variable d'état, à savoir la *température absolue* T . Le potentiel d'état de densité massique d'énergie libre moyenne Υ introduit au Paragraphe ?? est donc désormais une fonction des deux variables d'état T et $\mathbf{\Gamma}$. Aucune autre variable d'état n'étant considérée dans ce Paragraphe, et les effets de viscosité n'y étant pas pris en compte, l'équation d'évolution de $\mathbf{\Gamma}$ proposée n'est toutefois valable que pour des corps purs à l'état solide mécaniquement et thermiquement *isotropes* et dans le seul domaine *thermo-élastique* de leur comportement.

L'expression locale du premier principe de la Thermodynamique est (cf. p. ex. Garrigues, [4]) :

$$\rho \dot{e} = \mathbf{\sigma} : \mathbf{D} - \text{div}(\mathbf{q}) \quad (28)$$

où e est le potentiel d'état de densité massique d'énergie interne, fonction de T et de Γ , et \mathbf{q} , le flux de chaleur¹⁰. Par définition, les potentiels d'état de densité massique d'énergie interne e et de densité massique d'énergie libre Y sont liés par la relation $e = Y + sT$ où s est la fonction d'état entropie massique. On en déduit aussitôt une autre expression du premier principe de la Thermodynamique, soit :

$$\rho \dot{Y} + \rho s \dot{T} + \rho s \dot{T} = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \text{div}(\mathbf{q}) \quad (29)$$

ce qu'on peut encore écrire, puisque Y , à l'instar de e , dépend des deux variables d'état T et Γ :

$$\rho s \dot{T} + \text{div}(\mathbf{q}) = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \rho \left(s + \frac{\partial Y}{\partial T} \right) \dot{T} - \rho \frac{\partial Y}{\partial \Gamma} : \dot{\Gamma} \quad (30)$$

L'expression locale du second principe de la Thermodynamique – qui traduit le fait que la puissance volumique dissipée ω , usuellement appelée *dissipation*, est non négative, – est, quant à elle :

$$\omega = \rho T \dot{s} + \text{div}(\mathbf{q}) - \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \mathbf{grad}(T) \geq 0 \quad \forall (T, \Gamma), \forall (\dot{T}, \mathbf{D}), \forall \mathbf{grad}(T) \quad (31)$$

où les quantificateurs indiquent que cette inégalité doit être systématiquement vérifiée, *i.e.* quel que soit l'état (T, Γ) , quelle que soit l'évolution (\dot{T}, \mathbf{D}) et quel que soit le gradient de température $\mathbf{grad}(T)$. Compte tenu de Eq. (??), l'inégalité Eq. (??) peut se récrire :

$$\omega = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \rho \left(s + \frac{\partial Y}{\partial T} \right) \dot{T} - \rho \frac{\partial Y}{\partial \Gamma} : \dot{\Gamma} - \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \mathbf{grad}(T) \geq 0 \quad \forall (T, \Gamma), \forall (\dot{T}, \mathbf{D}), \forall \mathbf{grad}(T) \quad (32)$$

ou encore :

$$\begin{aligned} \omega &= \omega_{int} + \omega_{th} \geq 0 \quad \forall (T, \Gamma), \forall (\dot{T}, \mathbf{D}), \forall \mathbf{grad}(T) \\ \text{avec } \omega_{int} &= \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \rho \left(s + \frac{\partial Y}{\partial T} \right) \dot{T} - \rho \frac{\partial Y}{\partial \Gamma} : \dot{\Gamma} \quad \text{et} \quad \omega_{th} = -\frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \mathbf{grad}(T) \end{aligned} \quad (33)$$

où ω_{int} (resp. ω_{th}) est la dissipation *intrinsèque* (resp. *thermique*).

Comme dans l'approche thermodynamique usuelle en Mécanique des milieux continus à l'état solide, on formule alors quelques hypothèses simplificatrices, soit :

- H1 - en accord avec le fait que seul le comportement thermo-élastique des corps purs à l'état solide est étudié dans ce Paragraphe, les contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ ne dépendent ni de \mathbf{D} , ni de \dot{T} , ni de $\mathbf{grad}(T)$,
- H2 - le flux de chaleur \mathbf{q} ne dépend ni de \mathbf{D} , ni de \dot{T} ,
- H3 - la dérivée particulière du tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques, $\dot{\Gamma}$, ne dépend ni de $\mathbf{grad}(T)$, ni de \dot{T} ,
- H4 - la dissipation intrinsèque ω_{int} est non négative,
- H5 - la dissipation thermique ω_{th} est non négative.

Des hypothèses H2 et H5, compte tenu de Eq. (??), on déduit que :

$$\omega_{th} = -\frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \mathbf{grad}(T) \geq 0 \quad \forall (T, \Gamma), \forall \mathbf{grad}(T) \quad (34)$$

Cette inégalité est bien systématiquement satisfaite si l'on retient comme modèle de comportement thermique, par exemple, la loi de Fourier : $\mathbf{q} = -K \mathbf{grad}(T)$, où $K > 0$ est la conductivité thermique du corps pur considéré.

Le comportement thermo-élastique étant tel que, par définition, la dissipation intrinsèque est nulle, les hypothèses H1, H3 et H4, quant à elles, font que, selon Eq. (??) :

$$\omega_{int} = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \rho \left(s + \frac{\partial Y}{\partial T} \right) \dot{T} - \rho \frac{\partial Y}{\partial \Gamma} : \dot{\Gamma} = 0 \quad \forall (T, \Gamma), \forall (\dot{T}, \mathbf{D}) \quad (35)$$

Or, on a établi dans le Paragraphe ??, cf. Eq. (??), que, pour un état *figé* de configuration moyenne des liaisons interatomiques, *i.e.* en l'absence de tout effet de viscosité, $\boldsymbol{\sigma} = \rho (\partial Y / \partial \Gamma)$. L'égalité Eq. (??) peut donc se récrire :

$$\omega_{int} = \boldsymbol{\sigma} : (\mathbf{D} - \dot{\Gamma}) - \rho \left(s + \frac{\partial Y}{\partial T} \right) \dot{T} = 0 \quad \forall (T, \Gamma), \forall (\dot{T}, \mathbf{D}) \quad (36)$$

Cette égalité doit en particulier être vérifiée quand $\dot{T} = 0$, d'où l'on déduit que, *nécessairement*, pour tout modèle de comportement thermo-élastique :

$$\dot{\Gamma} = \mathbf{D} \quad \forall (T, \Gamma), \forall \mathbf{D} \quad (37)$$

¹⁰ On pourrait aussi faire apparaître, dans le second membre de Eq. (??), le terme de taux de production de chaleur à distance. Celui-ci jouant cependant un rôle analogue à $\text{div}(\mathbf{q})$, on a préféré l'omettre afin de ne pas surcharger inutilement la liste, déjà fort longue, des paramètres et variables utilisés dans cet article.

puisque, selon H3, $\dot{\Gamma}$ est indépendant de \dot{T} . L'entropie massique s étant une fonction d'état, *i.e.* une fonction des seules variables d'état, on déduit de Eq. (??) qu'une autre condition nécessaire à la vérification de l'égalité Eq. (??) est $s = -(\partial Y/\partial T)$. Il est finalement à noter que $\dot{\Gamma}$ est une grandeur objective puisque \mathbf{D} est une grandeur objective.

—
– Remarque ??-1 : L'expression locale du principe de conservation de la masse est :

$$\dot{\rho} = -\rho \text{Tr}(\mathbf{D})$$

Or, d'après Eq. (??), $\text{Tr}(\dot{\Gamma}) = \text{Tr}(\mathbf{D})$. Si l'on opte pour la description de Lagrange des champs ρ et Γ , on a donc :

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial \text{Tr}(\Gamma)}{\partial t}$$

Notant ρ_0 (resp. Γ_0) la masse volumique (resp. le tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques) à l'instant initial, on a donc, à tout instant, la relation suivante entre ρ et Γ :

$$\rho = \rho_0 \exp(\text{Tr}(\Gamma_0)) \exp(-\text{Tr}(\Gamma))$$

On peut donc choisir comme variable(s) d'état mécanique, soit le seul tenseur Γ , soit la paire $\{\rho, \text{dev}(\Gamma)\}$.

– Remarque ??-2 : Puisque $\sigma = \rho(\partial Y/\partial \Gamma)$, la dérivée particulaire de σ s'écrit :

$$\dot{\sigma} = \dot{\rho} \frac{\partial Y}{\partial \Gamma} + \rho \frac{\partial^2 Y}{\partial \Gamma \partial \Gamma} : \dot{\Gamma} + \rho \frac{\partial^2 Y}{\partial \Gamma \partial T} \dot{T}$$

ou encore, selon Eq. (??) et l'expression locale du principe de conservation de la masse précédemment rappelée :

$$\dot{\sigma} = \rho \left(- \frac{\partial Y}{\partial \Gamma} \text{Tr}(\mathbf{D}) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \Gamma \partial \Gamma} : \mathbf{D} + \frac{\partial^2 Y}{\partial \Gamma \partial T} \dot{T} \right)$$

Il apparaît ainsi – puisque les variables d'état T, ρ, Γ , et les variables d'évolution \dot{T}, \mathbf{D} sont toutes objectives, et puisque le potentiel d'état de densité massique d'énergie libre Y ne dépend que de T et des invariants de Γ – que la dérivée particulaire de σ est nécessairement objective.

– Remarque ??-3 : À partir de la décomposition du tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques en parties sphérique et déviatoire, $\Gamma = (1/3)(\text{Tr}(\Gamma) : \mathbf{G}) + \text{dev}(\Gamma)$, et en considérant également la masse volumique ρ comme variable d'état, il est formellement très simple de distinguer les phases gazeuse et solide¹¹ d'un corps pur, puisque :

– si le corps pur est en *phase gazeuse*, aucun de ses atomes n'a de liaison interatomique, soit :

$$\rho > 0 \quad \text{et} \quad \text{Tr}(\Gamma) = 0 \quad \text{et} \quad \text{dev}(\Gamma) = 0$$

– si le corps pur est en *phase solide*, tous ses atomes ont des liaisons interatomiques, soit, d'après Rmq. ??-1 :

$$\rho > 0 \quad \text{et} \quad \text{Tr}(\Gamma) = \ln \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right) + \text{Tr}(\Gamma_0) > 0 \quad \text{et} \quad \text{dev}(\Gamma) = \text{ou} \neq 0$$

La phase liquide est plus délicate à définir, qu'on propose de distinguer de la phase gazeuse *via* la conjecture que, en phase liquide, certains atomes ont des liaisons interatomiques¹², d'où $\text{Tr}(\Gamma) > 0$, celles-ci ayant toutefois une distribution isotrope, d'où $\text{dev}(\Gamma) = 0$. Si l'on suppose de plus que, en première approximation, la densité massique Δ_a^l de ces atomes "liés" est constante, soit $\Delta_a^l/\Delta_a = \alpha < 1$, on peut écrire que :

– si le corps pur est en phase liquide, une fraction $\alpha \Delta_a$ de sa densité massique d'atomes Δ_a a des liaisons interatomiques et celles-ci ont une distribution isotrope, soit, d'après Rmq. ??-1 :

$$\rho > 0 \quad \text{et} \quad \text{Tr}(\Gamma) = \alpha \ln \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right) + \text{Tr}(\Gamma_0) > 0 \quad \text{et} \quad \text{dev}(\Gamma) = 0$$

11. Il est des conditions de température et de masse volumique qui autorisent, en un même point du domaine occupé par un corps pur, la coexistence de deux, voire des trois phases (point triple du diagramme de phase, p. ex.). De tels états de la matière ne sont pas considérés ici.

12. Ces atomes "liés" ne sont pas nécessairement les mêmes à tout instant.

– *Remarque ??-4* : Une manière de modéliser le comportement thermovisco-élastique des corps purs à l'état solide est de relâcher l'hypothèse H2 en autorisant les contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ à dépendre de \mathbf{D} . On peut ainsi envisager d'écrire :

$$\boldsymbol{\sigma} = \rho \frac{\partial \Upsilon}{\partial \boldsymbol{\Gamma}} + \boldsymbol{\sigma}^v \text{ avec } \boldsymbol{\sigma}^v(\boldsymbol{\Gamma}, \mathbf{D})$$

La dissipation intrinsèque, qui peut être non nulle du fait des effets de viscosité, s'écrit alors :

$$\omega_{int} = \boldsymbol{\sigma} : (\mathbf{D} - \dot{\boldsymbol{\Gamma}}) + \boldsymbol{\sigma}^v : \mathbf{D} - \rho \left(s + \frac{\partial \Upsilon}{\partial T} \right) \dot{T} \geq 0 \quad \forall (T, \boldsymbol{\Gamma}), \forall (\dot{T}, \mathbf{D})$$

Cette inégalité doit en particulier être vérifiée quand $\dot{T} = 0$, d'où :

$$\omega_{int} = \boldsymbol{\sigma} : (\mathbf{D} - \dot{\boldsymbol{\Gamma}}) + \boldsymbol{\sigma}^v : \mathbf{D} \geq 0 \quad \forall (T, \boldsymbol{\Gamma}), \forall \mathbf{D}$$

On ne sait alors exhiber que des conditions suffisantes à la vérification systématique de cette inégalité, soient, par exemple :

$$\dot{\boldsymbol{\Gamma}} = \mathbf{D} \text{ et } \boldsymbol{\sigma}^v = \nu \mathbf{D} \text{ d'où } \boldsymbol{\sigma} = \rho \frac{\partial \Upsilon}{\partial \boldsymbol{\Gamma}} + \nu \mathbf{D}$$

où $\nu > 0$ est la viscosité du matériau. L'expression de la dissipation intrinsèque se réduit alors à :

$$\omega_{int} = \nu \mathbf{D} : \mathbf{D} - \rho \left(s + \frac{\partial \Upsilon}{\partial T} \right) \dot{T} \geq 0 \quad \forall (T, \boldsymbol{\Gamma}), \forall (\dot{T}, \mathbf{D})$$

Comme dans le cas thermo-élastique, une condition nécessaire à la vérification systématique de cette inégalité est : $s = -(\partial \Upsilon / \partial T)$.

Résumé du Paragraphe ?? :

Dans le cas où le comportement thermomécanique d'un corps pur à l'état solide vu comme un milieu continu peut être considéré comme *thermo-élastique isotrope*, et moyennant les hypothèses que :

- le tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ ne dépend ni de la dérivée particulaire de la température absolue, ni du gradient de température,
 - la dérivée particulaire du tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques, $\dot{\boldsymbol{\Gamma}}$, ne dépend ni de la dérivée particulaire de la température absolue, ni du gradient de température,
- une condition *nécessaire et suffisante* à la nullité de la dissipation intrinsèque est :

$$\dot{\boldsymbol{\Gamma}} = \mathbf{D}$$

où \mathbf{D} est le tenseur de la partie symétrique du gradient eulérien des vitesses (ou taux de déformations).

À l'instar de \mathbf{D} , $\dot{\boldsymbol{\Gamma}}$ est une grandeur objective.

6 Conclusion

Les trois principaux résultats de cette étude sont que, dans le cadre d'une description continue d'un corps pur à l'état solide : i – en tant que variable d'état, le tenseur objectif de conformation moyenne des liaisons interatomiques est une alternative physiquement pertinente à un quelconque tenseur objectif de déformations. De plus, et contrairement à tout tenseur de déformations, le tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques est défini indépendamment de la transformation liant les configurations actuelle et de référence (ou initiale) ; ii – aux effets de viscosité près, le tenseur des contraintes de Cauchy peut toujours s'exprimer comme une fonction du tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques, laquelle dérive d'un potentiel d'état de densité massique d'énergie libre moyenne des liaisons interatomiques ; iii – dans le cas où le comportement du corps pur peut être considéré comme thermo-élastique, la dérivée particulaire du tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques est nécessairement égale au

tenseur de la partie symétrique du gradient eulérien des vitesses (ou taux de déformations).

Pour que les résultats établis dans cette étude soient d'un réel intérêt en Mécanique des matériaux, il reste cependant à les étendre et/ou à les enrichir suivant au moins deux perspectives. La première concerne la classe de matériaux à l'état solide à laquelle ces résultats peuvent être effectivement appliqués. Dans cet article, elle a été restreinte aux corps purs "... dans le souci de simplifier la présentation des nouvelles notions" (cf. Paragraphe ??). Il se pourrait toutefois que l'extension de la démarche proposée à des corps non purs nécessite d'introduire des nuances dans ces "nouvelles" notions, voire d'autres nouvelles notions. Dans le cas d'un matériau biphasique à l'état solide, par exemple, il serait intéressant de savoir s'il est utile, sinon nécessaire, de distinguer les trois types de liaisons interatomiques possibles (entre deux atomes de la phase 1 ; entre deux atomes de la phase 2 ; entre un atome de la phase 1 et un atome de la phase 2). En d'autres termes : est-il utile, sinon nécessaire, de considérer non pas un mais trois tenseurs de conformation moyenne des liaisons interatomiques pour modéliser un matériau biphasique à l'état solide ? Et, si tel est le cas, comment sont alors définis les tenseurs des efforts intérieurs moyens et des contraintes de Cauchy ? Ignorer ces questions en arguant du fait que, en première approximation, un unique tenseur de conformation moyenne suffit est un *choix* possible. Il faut cependant comprendre qu'un tel choix *a priori* est heuristique, au sens qu'il ne repose sur aucune justification formelle : seule une étude physiquement et mécaniquement argumentée sera à même de le valider... ou de l'invalider !

L'autre perspective que devront suivre de futures études relève du type de comportement des matériaux à l'état solide dont la modélisation peut être envisagée en utilisant, entre autres variables d'état, le tenseur de conformation moyenne des liaisons interatomiques. Seul le comportement thermo-élastique, en effet, a été réellement abordé dans cette étude. Or, tous les matériaux à l'état solide, lorsqu'ils sont soumis à des sollicitations thermo-mécaniques dépassant un certain seuil, ont un comportement qui ne peut plus être considéré comme thermo-élastique. Apporter la preuve que les résultats établis dans cette étude, associés à d'autres résultats restant à établir, permettent bien de modéliser ces divers types de comportement – telle la thermo-élastoplasticité, par exemple – est donc une étape incontournable. Ce ne sera que lorsqu'elle aura été franchie que les résultats obtenus auront une portée suffisamment générale pour constituer une réelle alternative – voire une alternative physiquement et mécaniquement plus pertinente – à l'approche usuelle en Mécanique des matériaux, basée sur l'utilisation d'un tenseur de déformations en tant que variable d'état.

Références bibliographiques

- [1] C. A. Truesdell, A first course in rational continuum Mechanics - Volume 1, 2nd Edition, Academic Press, San Diego, 1991 (ISBN 0-12-701300-8)
- [2] J. Mandel, Plasticité classique et viscoplasticité, International Centre for mechanical sciences (CISM), Course No. 97, Wien - New-York, Springer-Verlag, 1972 (ISBN 3-211-81197-4).
- [3] C. A. Truesdell, W. Noll and S.S. Antman, The non-linear field theories of Mechanics, Vol.III/3, Berlin - Heidelberg - New York, Springer, 2004 (ISBN 3-540-02779-3).
- [4] J. Garrigues, Fondements de la mécanique des milieux continus, Hermès Science Publications, Paris, 2007 (ISBN 978-2-7462-1607-5).