



HAL
open science

Contribution à l'étude des propriétés physiques des minéraux à haute pression : Spectroscopie et calcul des grandeurs thermodynamiques de la lawsonite, des épidotes et des polymorphes de SiO₂.

A. Le Cleac'H

► **To cite this version:**

A. Le Cleac'H. Contribution à l'étude des propriétés physiques des minéraux à haute pression : Spectroscopie et calcul des grandeurs thermodynamiques de la lawsonite, des épidotes et des polymorphes de SiO₂. Minéralogie. Université Rennes 1, 1989. Français. NNT : . tel-00655926

HAL Id: tel-00655926

<https://theses.hal.science/tel-00655926>

Submitted on 3 Jan 2012

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.

A. LE CLEAC'H

ISSN 0755-978X

ISBN 2-905532-35-1

contribution à l'étude
des propriétés physiques
des minéraux
à haute pression :

SPECTROSCOPIE ET CALCUL
DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES
DE LA LAWSONITE, DES EPIDOTES
ET DES POLYMORPHES DE SiO_2

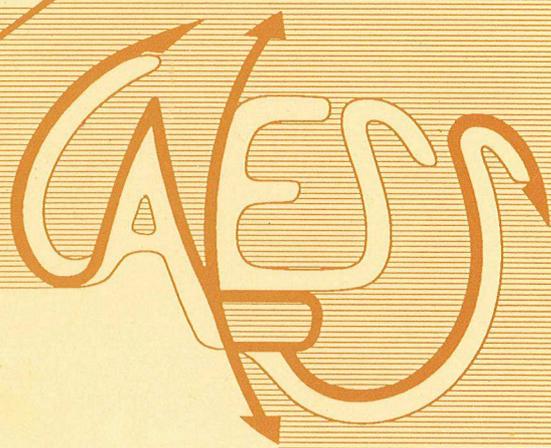
MEMOIRES ET DOCUMENTS

du Centre Armoricaïn

n° 36

d'Etude Structurale

des Socles



Rennes 1990

**MEMOIRES ET DOCUMENTS
DU
CENTRE ARMORICAIN D'ETUDE STRUCTURALE DES SOCLES**

N° 36

A. LE CLEAC'H

**Contribution à l'étude des propriétés physiques
des minéraux à haute pression :
Spectroscopie et calcul des grandeurs thermodynamiques
de la lawsonite, des épidotes et des polymorphes de SiO₂.**

**Thèse de l'Université de Rennes I
soutenue le 3 Novembre 1989.**

**Centre Armoricain d'Etude Structurale des Socles
LP CNRS n° 4661
Université de Rennes I
Campus de Beaulieu
F-35042 - RENNES Cédex
(France)**

1989

Vertical text or markings on the right edge of the page, possibly a page number or header.

ISSN : 0755-978 X

ISBN : 2-905532-35-1

1990

**Centre Armoricaïn d'Etude Structurale des Socles
LP CNRS n°4661
Université de Rennes I - Campus de Beaulieu
F-35042 - RENNES Cédex (France)**

A. LE CLEAC'H (1989).

**Contribution à l'étude des propriétés physiques des minéraux
à haute pression :
Spectroscopie et calcul des grandeurs thermodynamiques de la
lawsonite, des épidotes et des polymorphes de SiO₂.**

Mém. Docum. Centre Arm. Et. Struct. Socles, Rennes, 36 ; 190 p.

à S.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
---------------------	----------

Liste des constantes et abréviations	3
---	----------

1^{ère} PARTIE

INTRODUCTION	5
---------------------	----------

VIBRATIONS MOLECULAIRES : CONCEPTS	7
---	----------

I. OSCILLATEURS MOLECULAIRES	9
1) La molécule diatomique	9
1.1) <u>modèle classique</u>	9
1.2) <u>modèle quantique</u>	9
1.3) <u>anharmonicité des liaisons chimiques</u>	9
2) Cas d'une molécule polyatomique	10
3) Vibrations dans un cristal	10
4) Interactions des vibrations moléculaires avec le rayonnement électromagnétique	11
4.1) <u>absorption / réflexion infrarouge</u>	11
4.2) <u>diffusion Raman</u>	11
5) Remarques	14
II. DENOMBREMENT DES MODES DE VIBRATION DANS LES CRISTAUX	14
1) Rappels sur la théorie des groupes	15
2) Les vibrations moléculaires et la théorie des groupes	16
3) Applications de la théorie des groupes aux vibrations dans les cristaux	17
3.1) <u>groupe d'espace et groupe facteur</u>	17
3.2) <u>méthodes de dénombrement</u>	18
4) Exemple : la lawsonite	19
4.1) <u>méthode générale</u>	19
4.2) <u>méthode du site</u>	23
III. QUELQUES VIBRATIONS PARTICULIERES DANS LES SILICATES	24
1) Les spectres de silicates : aspects généraux	24
2) Modes d'étirement de SiO₄ et Si₂O₇ : fréquences et symétries	25
CONCLUSION	28

**METHODES SPECTROSCOPIQUES ET APPLICATION A LA
LAWSONITE**

29

I. TECHNIQUES ET INSTRUMENTATION	31
1) Spectroscopie Raman	31
1.1) <u>"macro" et "micro" Raman</u>	31
1.2) <u>polarisation en spectroscopie Raman</u>	32
2) Spectroscopie infrarouge	32
2.1) <u>spectroscopie de réflexion</u>	35
2.2) <u>spectroscopie de transmission ou d'absorption sur poudre</u>	35
II. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA LAWSONITE	36
1) IR and Raman study of natural lawsonite	
Résumé	36
2) Commentaires : limites des méthodes spectroscopiques	55
CONCLUSION	55

DES VIBRATIONS AUX PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

57

I. LES SPECTRES DE VIBRATIONS : UNE IMAGE DE L'ENERGIE INTERNE	58
II. MODELES DYNAMIQUES DE SOLIDES	59
1) Le modèle d'Einstein (1907)	59
2) Le modèle de Debye (1912)	60
3) Le modèle de Kieffer et ses dérivés	60
3.1) <u>modes acoustiques</u>	60
3.2) <u>modes optiques</u>	62
3.3) <u>quelques modifications au modèle de Kieffer</u>	65
3.3.1) <u>modèle de Salje</u>	65
3.3.2) <u>rôle de l'anharmonicité</u>	65
III. CAPACITE CALORIFIQUE ET ENTROPIE DE LA LAWSONITE	67
1) Mesures préliminaires	68
1.1) <u>dilatation thermique</u>	68
1.2) <u>incompressibilité</u>	70
2) Modèle de Debye	70
3) Modèle de Kieffer	72
3.1) <u>modes acoustiques</u>	72
3.2) <u>modes optiques</u>	72
CONCLUSION	78

2^{ème} PARTIE

SPECTROSCOPIE ET PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE LA ZOISITE, LA CLINOZOISITE ET L'EPIDOTE : IMPLICATIONS SUR L'EQUILIBRE ZOISITE-CLINOZOISITE	79
---	-----------

I. STRUCTURE ET DOMAINE DE STABILITE	81
1) Structure	81
2) Domaine de stabilité	82
II. TRAVAUX ANTERIEURS SUR L'EQUILIBRE ZOISITE-CLINOZOISITE	84
III. MESURES EXPERIMENTALES	89
1) Dilatation thermique et incompressibilité	89
1.1) <u>dilatation thermique</u>	89
1.2) <u>incompressibilité</u>	92
2) Spectroscopie vibrationnelle	92
2.1) <u>dénombrement</u>	92
2.2) <u>spectres Raman et IR</u>	95
2.2.1) <u>échantillons</u>	95
2.2.2) <u>spectres IR</u>	96
2.2.3) <u>spectres Raman</u>	102
IV. MODELE DE KIEFFER	107
1) Zoïsite	107
2) Clinozoïsite	112
3) Epidotes	112
V. L'EQUILIBRE ZOISITE-CLINOZOISITE	116
1) Méthode	116
2) Résultats	118
CONCLUSION	122

LES POLYMORPHES DE SiO₂ : MODELISATION VIBRATIONNELLE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES A HAUTE TEMPERATURE	125
---	------------

I. INTRODUCTION	127
II. DETECTER ET MESURER L'ANHARMONICITE	129
III. STRUCTURE DES POLYMORPHES DE SiO₂	131
IV. MESURES EXPERIMENTALES	133
1) Dénombrement	134
2) Spectroscopie sous pression	134
2.1) <u>Quartz-α</u>	135
2.2) <u>Coésite</u>	135
2.3) <u>Stishovite</u>	135

3) Spectroscopie sous température	135
3.1) <u>Montage expérimental</u>	135
3.2) <u>Quartz</u>	137
3.3) <u>Coésite</u>	141
3.4) <u>Stishovite</u>	141
V. PARAMETRES D'ANHARMONICITE INTRINSEQUE ET MODELISATION THERMODYNAMIQUE	147
1) Les paramètres α_i : une quantification de l'anharmonicité des liaisons chimiques	147
2) Modèles vibrationnels	149
2.1) <u>Quartz</u>	152
2.2) <u>Coésite</u>	152
2.3) <u>Stishovite</u>	154
VI. CONCLUSION : DISCUSSION DES PROPRIETES RELATIVES DES 3 POLYMORPHES	157
1) Les données existantes	159
1.1) <u>Akaogi et Navrotsky (1984)</u>	159
1.2) <u>Kuskov et Fabrichnaya (1987)</u>	159
2) Apport de la modélisation vibrationnelle	159

CONCLUSION	163
-------------------	------------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	165
------------------------------------	------------

INTRODUCTION

La connaissance des conditions chimiques et physiques de formation des assemblages minéraux dans les roches métamorphiques passe par celle de leurs propriétés thermodynamiques (entropie, capacité calorifique, enthalpie...), qui régissent les positions des courbes d'équilibre dans l'espace pression-température. Les expériences de pétrologie expérimentales achoppent fréquemment sur des problèmes de cinétique ou de croissance métastable et les mesures calorimétriques restent la voie d'accès la plus directe aux propriétés thermodynamiques d'un minéral, mais elle n'est pas toujours praticable car:

- elle nécessite une quantité relativement importante de produit, en particulier pour les mesures de basse température.
- les mesures à haute température sont irréalisables sur des phases métastables à pression et température ambiantes et qui se transforment au cours du chauffage.

Pour palier à ces difficultés, l'une des approches les plus couramment utilisées consiste à décomposer le minéral en une somme d'oxydes dont les valeurs des fonctions thermodynamiques sont tabulées : la capacité calorifique (C_p) et l'entropie (S) sont alors immédiatement accessibles par simple additivité, avec une marge d'erreur de 1 à 5% (Robinson et Haas, 1983; Berman et Brown, 1985; Holland, 1989). Malheureusement, cette méthode ne permet pas d'estimer les différences de C_p et S entre des phases minérales de même composition mais de structure différente (polymorphes).

Dans cette optique, les modélisations à partir de données spectroscopiques, bien que plus complexes, constituent une alternative intéressante et un outil précieux. En effet, les fonctions thermodynamiques ne sont que la traduction macroscopique d'un état énergétique à l'échelle atomique dont les spectres de vibration (IR et Raman) sont une image. Différentes méthodes de calcul, qui seront discutées, permettent de passer de l'un à l'autre. Grâce aux techniques actuelles de spectroscopie, quelques mg de matériel suffisent alors.

La lawsonite, silicate hydraté de calcium et d'aluminium répondant à la formule $\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, est un minéral caractéristique du faciès schiste bleu de basse température. Elle a été choisie comme exemple de sorosilicate pour une étude détaillée des modes de vibration des polyèdres Si_2O_7 , de manière à

décrire de façon plus précise la densité d'états optique, dont dépendent essentiellement les fonctions thermodynamiques. Les échantillons ont été recherchés dans les Alpes franco-italiennes, où les chemins (P,T) rétrogrades ont permis l'excellente conservation de cristaux millimétriques à centimétriques.

Les groupements Si_2O_7 se retrouvent dans une autre famille minérale ubiquiste des roches de haute pression, la série zoïsite-clinozoïsite-épidote. Il existe un problème sur la stabilité relative des deux polymorphes orthorhombique (zoïsite) et monoclinique (clinozoïsite), que l'incohérence des données expérimentales ne permet pas de résoudre. Les mesures calorimétriques n'existent que sur la forme orthorhombique (Jenkins et al., 1985). C'est pourquoi une approche indirecte par le biais de la modélisation vibrationnelle est tentée. Cette démarche permet de plus d'évaluer l'effet de la substitution Al/Fe sur les propriétés thermodynamiques de la solution clinozoïsite-épidote.

Les polymorphes de SiO_2 (quartz, coesite et stishovite) sont des constituants importants de la croûte et du manteau terrestres qui ont déjà fait l'objet de nombreuses études (mesures calorimétriques (Holm et al., 1967; Ghiorso et al., 1979; Akaogi et Navrotsky, 1984; Kuskov et Fabricznaya, 1987), élastiques (Weidner et Carlton, 1977; Weidner et al., 1982) et modélisation vibrationnelle (Kieffer, 1979)). Cependant, et particulièrement pour la stishovite, forme de très haute pression dans laquelle le silicium est en coordinance 6, les résultats ne sont pas toujours cohérents.

Dans les conditions de haute pression et haute température ces minéraux ne se comportent pas comme des solides harmoniques : les spectres Raman enregistrés sous pression par Hemley (1987) montrent que la fréquence de certaines bandes varie de façon sensible avec P; ces données sont complétées par l'acquisition de spectres sous température et les variations de fréquences ainsi obtenues sont introduites dans le calcul des capacités calorifiques et entropies des 3 minéraux, de manière à calculer l'effet de l'anharmonicité sur celles-ci. Un jeu cohérent de données thermodynamiques pour les polymorphes de SiO_2 est alors proposé.

Liste des constantes et abréviations

N_A = nombre d'Avogadro $6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

k = constante de Boltzman $1.33062 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

h = constante de Planck $6.6262 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

R = constante des gaz parfaits $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

c = célérité de la lumière dans le vide $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

N = nombre d'atomes par maille

V = volume de la maille

v = vitesse des ondes acoustiques

ν = fréquence en $\text{cm}^{-1} = \omega/2\pi c$ si ω est la fréquence angulaire en rad.s^{-1}

λ = longueur d'onde

K = vecteur d'onde $|\vec{K}| = 2\pi/\lambda$

T = température

C_v = capacité calorifique à volume constant

C_p = capacité calorifique à pression constante

S_v = entropie harmonique

S = entropie anharmonique

γ_{iT} = paramètre microscopique de Gruneisen à température constante

γ_{iP} = paramètre microscopique de Gruneisen à pression constante

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

1^{ERE} PARTIE

INTRODUCTION

L'objectif des deux premiers chapitres est d'exposer succinctement les fondements théoriques et les outils (méthodes et techniques) nécessaires à la compréhension et à l'étude des vibrations dans les cristaux et particulièrement dans les silicates.

La dualité onde-particule est à la base de l'interaction du rayonnement électromagnétique avec les vibrations moléculaires, qui donne lieu, suivant les techniques mises en oeuvre, à des spectres de *diffusion Raman* ou *Brillouin*, d'*absorption* ou de *réflexion infrarouge*. La symétrie cristalline joue un rôle capital sur celle des vibrations: *le dénombrement*, qui conduit au décompte et classement des modes normaux selon leur *espèce de symétrie* et leur *activité Raman* ou IR, est un préambule utile à la l'interprétation des spectres.

Les différentes étapes de cette démarche, du dénombrement à l'enregistrement et à l'analyse des spectres vibrationnels, sont illustrées par l'exemple d'un des minéraux étudiés, la lawsonite.

Enfin, parce qu'ils constituent une "image" de l'énergie interne du cristal, les spectres de vibrations conduisent au calcul des *capacités calorifiques* et *entropies* du minéral : différentes méthodes sont présentées dans un troisième chapitre et leur adéquation aux silicates discutée par le biais de la lawsonite.

Un certain nombre d'ouvrages, auxquels le lecteur est invité à se référer, traitent ces diverses notions de manière exhaustive :

- physique de l'état solide :

Kittel (1983)

physique de l'état solide

Cochran (1973)

the dynamics of atoms in crystals

- dénombrement et théorie des groupes :

Poulet et Mathieu (1970)

spectres de vibration et symétrie des cristaux

Cotton (1968)

application de la théorie des groupes à la chimie

Kahan (1971)

théorie des groupes en physique classique et quantique

Fateley et al. (1972)

infrared and Raman selection rules for molecules and lattice vibrations : the correlation method

- vibrations dans les silicates :

Lazarev (1972)

vibrational spectra and structure of silicates

Farmer (1974)

the infrared spectra of minerals

Karr (1975)

infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals

- spectroscopie appliquée aux Sciences de la Terre :

Kieffer et Navrotsky (1985)

microscopic to macroscopic : atomic environments to mineral thermodynamics

Hawthorne (1988)

spectroscopic method in mineralogy and geology

VIBRATIONS MOLECULAIRES : CONCEPTS

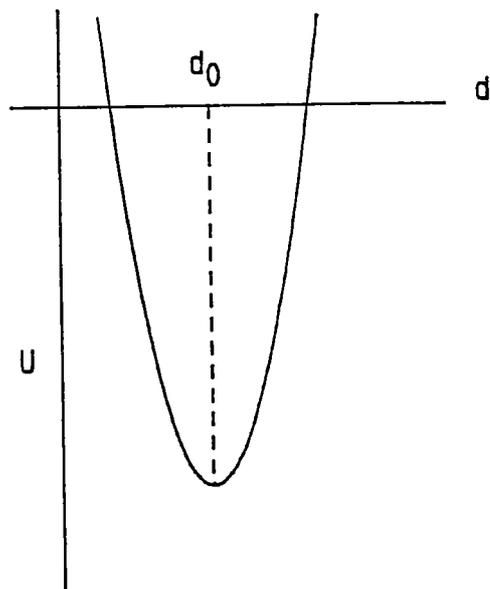


Fig. I.1: Potentiel harmonique d'une liaison chimique diatomique. La distance interatomique d'équilibre d_0 reste constante.

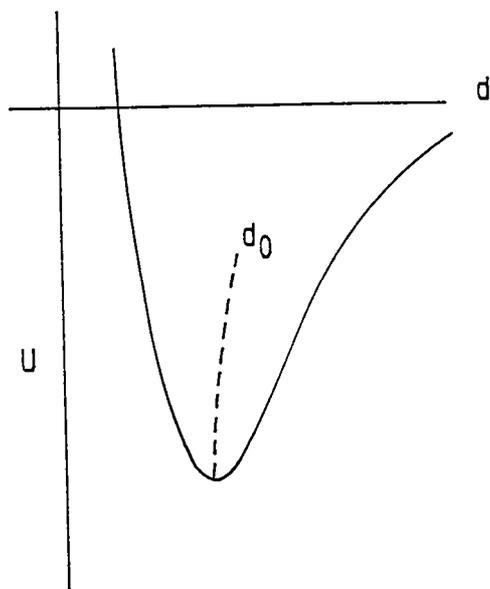


Fig. I.2: Potentiel anharmonique d'une liaison chimique. La courbe est dissymétrique et la distance d'équilibre d_0 croît avec l'énergie.

I. OSCILLATEURS MOLECULAIRES

1) La molécule diatomique

1.1) modèle classique

En première approximation, il est possible de décrire une molécule diatomique comme deux masses ponctuelles m_1 et m_2 liées par un ressort de constante de force k . Dans ce cas, l'énergie potentielle de la liaison est une fonction quadratique du déplacement interatomique Δd : ($U = \frac{1}{2}k(\Delta d)^2$) (1); Fig. I.1) et la fréquence de vibration de l'oscillateur définie par $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} (k/\mu)^{1/2}$ (2) (où μ , la masse réduite, est égale à $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$). Un tel oscillateur est dit harmonique.

1.2) modèle quantique

Le modèle classique ne rend pas compte de l'interaction des vibrations moléculaires avec un rayonnement électro-magnétique ; pour ce faire, un modèle quantique doit être envisagé.

L'énergie d'un oscillateur n'est alors pas une fonction continue et ne peut prendre que les valeurs discrètes $E_n = (n + \frac{1}{2}) h\nu_0$ (3). A l'état fondamental $E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0$. La population N_n des différents états énergétiques est régie par la distribution de Maxwell-Boltzman :

$$N_n/N_0 = e^{-(E_n - E_0)/kT} \quad (4).$$

1.3) anharmonicité des liaisons chimiques

La liaison chimique n'obéit pas à un potentiel harmonique : il est évident que son énergie est nulle lorsque les atomes constitutifs sont totalement séparés les uns des autres. L'intensité des forces répulsives varie plus rapidement avec la distance que celle des forces attractives : il en résulte une dissymétrie de la courbe de potentiel qui tend vers 0 pour les grandes valeurs de d (Fig. I.2). Cela revient à introduire dans les équations (1) et (4) des termes d'ordre supérieur :

$$E_n = h\nu_e [(n + \frac{1}{2}) - x_e (n + \frac{1}{2})^2 + y_e (n + \frac{1}{2})^3 - \dots] \quad (5)$$

où x_e , y_e sont les constantes d'anharmonicité de la molécule.

L'une des conséquences de l'anharmonicité est la dilatation thermique : la distance d'équilibre d_0 croît avec l'énergie.

2) Cas d'une molécule polyatomique

Dans une molécule polyatomique à N atomes, la résolution de l'équation de mouvement donne $3N$ solutions (fréquence, déplacement) (en effet, chaque atome dispose d'un degré de liberté dans chaque direction de l'espace).

Six solutions ont une fréquence nulle : ce sont les rotations et translations de la molécule. Dans les $3N-6$ autres cas, les atomes vibrent en phase autour de leur position d'équilibre, de telle sorte à ce que le centre de masse de la molécule demeure fixe. Ces vibrations sont appelées modes normaux. Dans l'approximation harmonique, ces oscillateurs sont indépendants ($E_n = (n + 1/2)h \nu$). Ils deviennent dépendants dans le modèle anharmonique.

3) Vibrations dans un cristal

La périodicité du cristal réduit l'étude des vibrations à l'échelle de la maille. Les vibrations du cristal dans sa totalité sont décrites par les mouvements relatifs des atomes dans les mailles adjacentes, mouvements qui déterminent une vibration du réseau dont la longueur d'onde λ rend compte des relations de phase entre atomes de mailles voisines. Une telle onde est quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon, par analogie au photon. Le phonon a un vecteur d'onde K ($K = 2\pi/\lambda$).

En raison des symétries de translation du réseau, le domaine des valeurs de K est limité et possède la périodicité de l'espace réciproque, dont la maille élémentaire est appelée première zone de Brillouin. Quand les mailles adjacentes du réseau direct sont en phase, K est nul (au centre de la zone de Brillouin); il est maximal quand elles sont en opposition de phase. La variation de fréquence (ν) d'un phonon quand il traverse l'espace des vecteurs d'onde donne lieu à un phénomène de dispersion : la relation (ν, K) forme, pour chaque mode de vibration, une "branche" (Fig. I.3) :

- *acoustique* si $\nu = 0$ quand $K = 0$ (les atomes se déplacent tous dans la même direction. Il existe une branche acoustique pour chacune des trois directions de l'espace).

- *optique* dans le cas contraire ($3N-3$ si N est le nombre d'atomes de la maille).

Les mouvements atomiques lors d'un mode normal peuvent être décrits relativement à la direction de propagation du phonon par la somme d'une composante longitudinale (LO) et de deux composantes transverses (TO).

L'étude des vibrations peut encore être simplifiée par la distinction, au sein de la maille, d'entités moléculaires dont l'identité vibrationnelle est préservée (cela suppose des liaisons chimiques fortes -de type covalente- à l'intérieur de la molécule et faibles -de type Van der Waals- à l'extérieur, par exemple : SiO_4 dans les olivines, CO_3 dans les carbonates.). Dans ce cas, les vibrations qui reproduisent les modes normaux de la molécule à l'état libre sont appelés *modes internes* et les rotations et translations d'ensemble de la molécule *modes externes*.

4) Interaction des vibrations moléculaires avec le rayonnement électromagnétique

4.1) absorption/réflexion infrarouge

Reprenons l'équation (2) : $\nu_0 = 1/2\pi (k/\mu)^{1/2}$. Sachant que la masse moyenne d'un atome est d'environ de 10^{-29} kg et que la valeur de k varie de 10^2 à 10^3 Nm^{-1} , la fréquence d'un oscillateur moléculaire est de l'ordre de 10^{12} à 10^{14} s^{-1} : une interaction avec le rayonnement infrarouge du spectre électromagnétique est donc prévisible.

L'activité infrarouge d'une vibration est liée à l'existence d'un moment dipolaire électrique. Si le dipôle électrique généré par la vibration de fréquence ν_0 est oscillant ($\mu = \mu_0 + d\mu/dr \cos(2\pi\nu_0 t)$), il interagit avec le champ électrique associé au rayonnement incident. Seules les vibrations induisant une modification du moment dipolaire (*i.e.* $d\mu/dr \neq 0$) donnent lieu à des phénomènes d'absorption ou réflexion IR.

4.2) diffusion Raman

Les molécules soumises à un rayonnement électromagnétique de fréquence ν constituent un système diffusant pour la lumière. La diffusion peut être élastique -il s'agit alors de *diffusion Rayleigh*- ou inélastique -c'est la *diffusion*

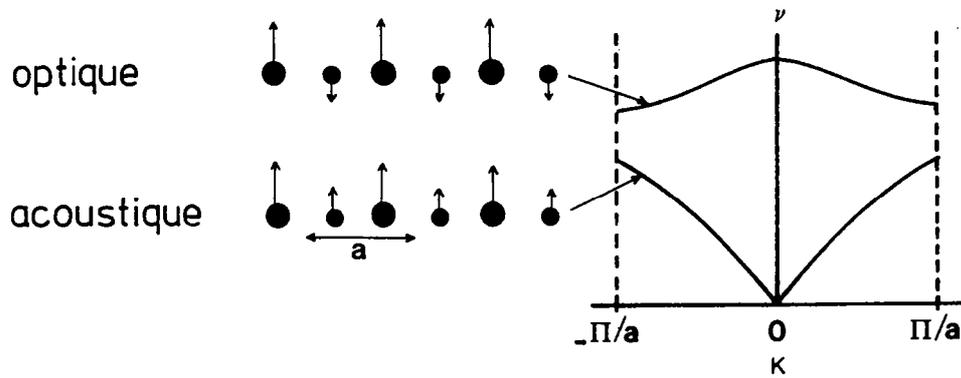


Fig. I.3: Exemple d'une chaîne diatomique de paramètre a : modes acoustique et optique et relations de dispersion dans la première zone de Brillouin.

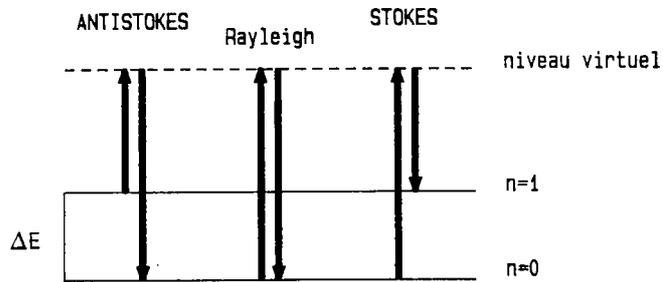


Fig. I.4: Spectre de diffusion de la lumière : rayonnement Rayleigh d'énergie E et diffusion Raman Stokes ($E-\Delta E$) et anti-Stokes ($E+\Delta E$).

Raman. La variation d'énergie ΔE lors de l'interaction est mesurée en nombre d'onde (cm^{-1}). Elle résulte de transitions énergétiques du système diffusant :

- soit du niveau fondamental $n = 0$ à un niveau excité d'énergie supérieure : le photon diffusé a alors une énergie $\Delta E = h(\nu - \nu_0)$ et donne lieu à l'émission d'une Raie Raman Stockes,

- soit d'un niveau excité au niveau fondamental, l'énergie du photon diffusé étant alors $h(\nu + \nu_0)$ et la raie émise une raie Raman anti-Stockes (Fig. I.4).

Une approche plus détaillée de l'effet Raman prend en compte la variation du moment dipolaire induit lors de la collision photon-molécule : ce moment dipolaire induit est égal au produit de la polarisabilité moléculaire par le champ électrique E associé au photon incident :

$$\begin{aligned} [\mu] &= \alpha \cdot [E] \\ &= \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t \end{aligned}$$

Au cours de la vibration de fréquence ν_0 , la polarisabilité varie suivant l'expression

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_0 + (d\alpha/dr) \Delta r \\ &= \alpha_0 + (d\alpha/dr) \cos 2\pi \nu_0 t \end{aligned}$$

d'où

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} (d\alpha/dr) [\cos 2\pi(\nu - \nu_0)t \\ &\quad \text{(a)} \\ &\quad + \cos 2\pi(\nu + \nu_0)t] \\ &\quad \text{(b)} \end{aligned}$$

Le second terme de cette équation correspond à la diffusion Raman Stockes (a) et anti-Stockes (b). Il s'ensuit que la diffusion Raman n'aura lieu que si la polarisabilité dérivée $d\alpha/dr$ est différente de 0. Comme le dipôle induit et le champ électrique ne sont en général pas parallèles α_0 et $d\alpha/dr$ sont en réalité des

tenseurs de rang 3 : il y a diffusion si l'une au moins des composantes du tenseur de polarisabilité dérivée est non nulle.

5) Remarques

1° Dans le modèle harmonique, seules les transitions de $\Delta n = \pm 1$ donnent lieu à l'absorption IR ou à la diffusion Raman. Pour des oscillateurs anharmoniques, des transitions de $\Delta n \geq 1$ deviennent théoriquement possibles ainsi que des excitations de modes de combinaison : elles ont toutefois une probabilité bien plus faible.

2° En raison de l'anharmonicité, la fréquence ν_0 correspondant à l'énergie nécessaire pour passer du niveau fondamental $n = 0$ au premier niveau excité $n = 1$ n'est pas exactement une fréquence de vibration de la molécule : en effet, d'après l'équation (5), $E_{0 \rightarrow 1} = h\nu_e [1 - 2x_e + 26/8y_e \dots]$, soit $\nu_0 = \nu_e [1 - 2x_e + 26/8 y_e \dots]$. En conséquence, la fréquence observée ν_0 est généralement légèrement inférieure à la fréquence de vibration ν_e . Cette différence est négligée par la suite.

3° Pour que l'interaction phonon-photon ait lieu, il doit y avoir coïncidence de leurs longueurs d'ondes λ . Le rayonnement incident (IR ou visible) a une longueur d'onde de l'ordre de 10^3 à 10^5 nm soit 1 000 à 10 000 fois supérieures à la taille moyenne d'une maille cristalline. En conséquence, seuls les phonons de grand λ i.e. de vecteur d'onde proche de 0 seront impliqués dans les couplages avec le rayonnement électromagnétique : les spectres IR et Raman ne fournissent donc d'informations que sur les vibrations au centre de la zone de Brillouin. Pour connaître la relation (ν, K) , il est donc nécessaire d'avoir recours à des rayonnements d'énergie plus grande (neutrons).

4° Il existe un autre type de diffusion, par les modes acoustiques du réseau : c'est la *diffusion Brillouin*.

II. DENOMBREMENT DES MODES DE VIBRATION DANS LES CRISTAUX

Le rôle des propriétés de symétrie de la maille sur les mouvements atomiques lors des vibrations moléculaires est déterminant : la prise en compte de cette symétrie est à l'origine d'un classement des modes normaux. Comme l'activité IR ou Raman dépend étroitement du type de mouvements atomiques

impliqués dans les vibrations, via un changement de dipôle électrique ou de polarisabilité, ce classement renseigne sur le nombre de modes actifs dans chacun des cas.

La théorie des groupes est l'outil mathématique qui permet de passer de la symétrie du cristal au dénombrement des modes normaux.

1) Rappels sur la théorie des groupes

Les *éléments de symétrie* que peut posséder une molécule -ou tout objet de dimension finie- sont axe, axe inverse, plan ou centre. Le jeu des *opérations de symétrie* relatives à ces éléments amène la molécule en coïncidence avec elle-même :

- par une rotation de $2\pi/n$ autour de l'axe C_n (si $n=1$, c'est l'opération identité notée E)
- par une réflexion dans le plan σ
- par une rotation de $2\pi/n$ autour de l'axe impropre S_n suivie d'une réflexion par rapport à un miroir perpendiculaire à l'axe
- par une inversion par rapport au centre (soit un axe impropre S_2)

L'ensemble des opérations de symétrie reconnues dans une molécule constitue un groupe mathématique (le groupe moléculaire), dont les éléments sont regroupés en classes. Ces opérations de symétrie sont représentées par des matrices carrées et l'ensemble de ces matrices constitue une *représentation* du groupe. Si, par une opération de similitude, l'ensemble des matrices peut être transformé en un ensemble de matrices d'ordre inférieur, la représentation est dite *réductible*. Elle est *irréductible* dans le cas contraire. Le nombre de représentations irréductibles est égal au nombre de classes du groupe. Une représentation irréductible est parfaitement définie par la trace, appelée *caractère* et notée $X_i(R)$, de chacune des matrices qui la constitue. Dans une même classe, les caractères sont tous identiques. Il est donc possible de représenter chaque groupe par un tableau à deux dimensions dans lequel figurent en abscisses les classes d'opérations et ordonnées les représentations irréductibles (nommées "espèces de symétrie"). Les éléments du tableau sont les caractères associés aux opérations de symétrie dans chaque représentation. Ces tableaux sont appelés *tables de caractères*. Les tables de caractères comportent, en outre, en face de chaque représentation irréductible, les coordonnées simples x , y ou z , les rotations R_x , R_y ou R_z et les produits -carrés ou binaires- qui forment une base pour (ou "se transforment comme") cette représentation.

. notations

Les représentations unidimensionnelles sont notées A (symétriques par rapport à l'axe principal C_n) ou B (antisymétriques par rapport à C_n), bidimensionnelles E et tridimensionnelles F ou T.

2) Les vibrations moléculaires et la théorie des groupes

Le nombre a_i de fois qu'une représentation irréductible i est contenue dans une représentation réductible quelconque de caractère $X(R)$ est donné par :

$$a_i = 1/H \sum X(R) X_i(R) h(R) \quad (6)$$

où H est l'ordre du groupe et $h(R)$ l'ordre de la classe de l'opération R.

Cette relation joue un rôle capital dans l'application de la théorie des groupes aux vibrations moléculaires : en effet, l'état vibratoire d'une molécule peut être décrit par les trois déplacements de chacun des atomes qui la composent; le jeu des opérateurs de symétrie sur ces déplacements forme un ensemble de matrices qui constituent une représentation Γ_M (dite "*mécanique*") du groupe moléculaire G_M . La décomposition de Γ_M en représentations irréductibles de G_M donne les espèces de symétrie auxquelles appartiennent les modes normaux de la molécule, lesquelles déterminent l'activité Raman ou IR.

Le problème est le suivant : combien de fois chaque représentation irréductible de G_M est-elle contenue dans Γ_M ? Il est résolu par l'application de la relation (6).

h , H et $X_i(R)$ étant évident, reste à déterminer $X(R)$, caractère de la représentation Γ_M pour l'opération R ;

La matrice d'une opération R est :

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

(symétrie propre)

(symétrie impropre)

avec $\theta = 0$ pour l'identité

$\theta = \pi$ pour un centre

$$\theta = 2\pi/n \text{ pour un axe } C_n \text{ ou } S_n$$

$$\theta = 0 \text{ pour un plan } \sigma$$

Comme seuls les atomes invariants par R (soit U_R atomes) participent à X(R), X(R) est égal à $U_R(2\cos\theta \pm 1)$.

A chaque représentation irréductible de la décomposition ainsi obtenue est associé un (ou plusieurs si la représentation est de dimension 2 ou 3) mode(s) de vibration de la molécule. L'étude des fonctions d'onde des modes normaux aboutit aux deux règles fondamentales suivantes :

1° Une transition est active dans l'infrarouge si le mode normal impliqué appartient à la même représentation qu'une ou plusieurs coordonnées cartésiennes.

2° Une transition fondamentale sera active en Raman si le mode normal impliqué appartient à la même représentation qu'une ou plusieurs composantes du tenseur de polarisabilité, c'est à dire que les produits binaires ou carrés des coordonnées cartésiennes.

3) Applications de la théorie des groupes aux vibrations dans les cristaux

3.1) groupe d'espace et groupe facteur

Le cristal n'est pas, du point de vue de la symétrie, une simple molécule : en plus des opérations précédemment citées, il est décrit par la répétition d'un motif suivant les translations du réseau. L'ensemble des translations primitives constitue un sous-groupe invariant G_T du groupe d'espace G_E , ce qui permet de définir un groupe facteur G_F tel que $G_T \times G_F = G_E$. Les représentations de G_E sont donc les produits directs de celles de G_F et de G_T ; il en est de même pour leurs caractères. Au centre de la zone de Brillouin, les atomes congruents vibrent en phase et les représentations des opérations de G_T ont pour caractère 1. Il est donc possible de s'affranchir de G_T . Comme le groupe facteur est isomorphe au groupe ponctuel cristallographique G_P , les représentations des éléments de G_E pour les modes à $K = 0$ sont alors décomposables suivant les représentations irréductibles du groupe ponctuel cristallographique.

3.2) méthodes de dénombrement

Il existe deux méthodes de dénombrement des vibrations dans les cristaux.

La première considère la maille comme une seule molécule à N atomes dont la symétrie est celle du groupe ponctuel (ce qui revient à étudier la maille primitive) et la démarche est celle exposée précédemment. Les espèces de symétrie de l'ensemble des $3N$ vibrations sont classées suivant les représentations irréductibles de G_P : c'est une méthode générale qui permet de prédire le nombre de modes actifs en Raman et en IR.

La seconde -appelée *méthode du site* (Halford, 1946 ; Horning, 1948 ; Winston et Halford, 1949)- décompose les contributions de chaque entité moléculaire reconnue dans le cristal. Elle est plus détaillée et offre l'avantage de classer les modes internes et externes. Dans ce cas, interviennent de plus :

- le groupe de symétrie auquel appartient (ou appartiendrait) l'entité moléculaire à l'état libre (G_M)
- la symétrie à laquelle est soumise la molécule dans le cristal, appelée *symétrie de site*. Le *groupe de site* (G_S) est défini par l'ensemble des opérations que peuvent réaliser les éléments de symétrie du cristal se rencontrant au centre de masse de la molécule.

Il s'agit en définitive de corréliser le groupe moléculaire et le groupe de site et, puisque les modes normaux de la molécule doivent appartenir aux représentations irréductibles du groupe ponctuel cristallographique, le groupe de site et le groupe ponctuel, ce qui s'effectue de la manière suivante :

1° déterminer les peuplements respectifs des représentations irréductibles du groupe moléculaire à l'aide de la formule (6),

2° corréliser le groupe moléculaire et le groupe de site,

3° corréliser le groupe de site et le groupe ponctuel.

Ces deux derniers points reviennent à calculer le nombre b_{ij} de fois que la représentation $\Gamma_S(j)$ du G_S est contenue dans la représentation $\Gamma(i)$ de G_M et de G_P .

$$b_{ij} = 1/h \sum h_S(R) X_S^{(j)}(R) X^{(i)}(R) \quad (7)$$

avec h = ordre du groupe de site

$h_S(R)$ = ordre de la classe de l'opération R dans G_S

$X_S^{(j)}(R)$ = caractère, pour l'opération R , de la représentation j de G_S

$X^{(i)}(R)$ = caractère de la représentation i pour chaque classe R
commune, selon la corrélation recherchée, à G_S et G_M ou à G_S et G_P .

4) Exemple : la lawsonite

La lawsonite, sorosilicate de formule $\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cristallise dans le système orthorhombique, dans le groupe d'espace C_{2mm} . Le groupe ponctuel associé est mmm (holoédrie orthorhombique) dans la notation de Hermann-Mauguin ou D_{2h} dans la notation de Schoenflies (plus couramment utilisée dans les tables de caractères). La structure cristalline de la lawsonite est décrite à partir de chaînes d'octaèdres AlO_6 définissant l'axe Y du minéral, reliées entre elles par des doubles tétraèdres Si_2O_7 . Les atomes de calcium, les molécules d'eau et les ions hydroxyles se situent dans les canaux ainsi délimités (Fig. II.1). La reconstitution de la maille à partir des coordonnées atomiques fournies par Baur (1978) et à l'aide des Tables Internationales de Cristallographie conduit à l'établissement des symétries de site suivantes :

<u>atome</u>	<u>nb/maille</u>	<u>symétrie</u>
Ca	2 x 2	\overline{mm} (001) et (010)
Al	4 x 2	$\overline{1}$
Si	4 x 2	m (010)
O(1)	2 x 2	\overline{mm} (001) et (010)
O(2)	8 x 2	1
O(3)	4 x 2	m (010)
O(OH)	4 x 2	m (010)
O(eau)	2 x 2	\overline{mm} (001) et (010)
H(OH)	4 x 2	m (010)
H(eau)	4 x 2	m (010)

Tableau II.1 : symétrie de site des atomes constitutifs de la lawsonite

N.B. Il s'agit d'une maille multiple d'ordre 2 (faces C centrées).

4.1) méthode générale

Le nombre d'atomes invariants par chaque opération R est déduit du tableau II.1. Le détail du calcul des nombres a_i à l'aide de la formule (6) et le

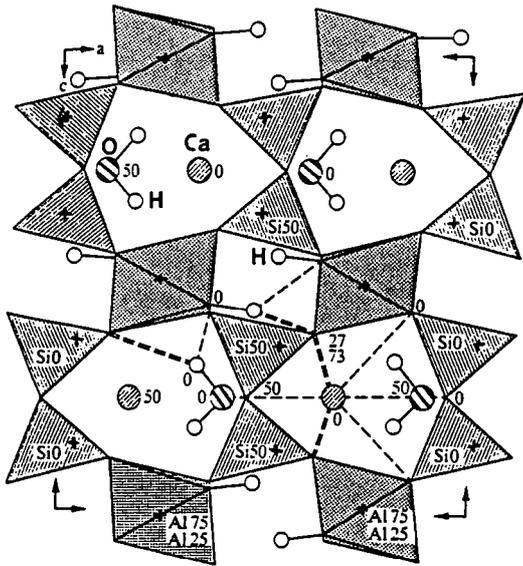


Fig. II.1: Structure de la lawsonite : projection dans le plan (010) ; les cotes sont indiquées en % du paramètre b (Baur, 1978).

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	
2Ca	2	0	0	2	0	2	2	0		
4Al	4	0	0	0	4	0	0	0		
4Si	4	0	0	0	0	0	4	0		
2O ₁	2	0	0	2	0	2	2	0		
8O ₂	8	0	0	0	0	0	0	0		
4O ₃	4	0	0	0	0	0	4	0		
4OH	4	0	0	0	0	0	4	0		
2O _{eau}	2	0	0	2	0	2	2	0		
4H _{eau}	4	0	0	0	0	0	4	0		
4H _{eau}	4	0	0	0	0	0	4	0		
Γ_M	38	0	0	6	4	6	26	0		
$2\cos\theta \pm 1$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1		
Γ_M	114	0	0	-6	-12	6	26	0		

$$\begin{aligned}
 a_1 &= 1/8 ((1)(114)(1)+(1)(-6)(1)+(1)(-12)(1)+(1)(6)(1)+(1)(26)(1)) = 16 \\
 a_2 &= 1/8 ((1)(114)(1)+(1)(-6)(-1)+(1)(-12)(1)+(1)(6)(1)+(1)(26)(-1)) = 11 \\
 a_3 &= 1/8 ((1)(114)(1)+(1)(-6)(-1)+(1)(-12)(1)+(1)(6)(-1)+(1)(26)(1)) = 16 \\
 a_4 &= 1/8 ((1)(114)(1)+(1)(-6)(1)+(1)(-12)(1)+(1)(6)(-1)+(1)(26)(-1)) = 8 \\
 a_5 &= 1/8 ((1)(114)(1)+(1)(-6)(1)+(1)(-12)(-1)+(1)(6)(-1)+(1)(26)(-1)) = 11 \\
 a_6 &= 1/8 ((1)(114)+(1)(-6)(-1)+(1)(-12)(-1)+(1)(6)(-1)+(1)(26)(1)) = 19 \\
 a_7 &= 1/8 ((1)(114)+(1)(-6)(-1)+(1)(-12)(-1)+(1)(6)(1)+(1)(26)(-1)) = 14 \\
 a_8 &= 1/8 ((1)(114)(1)+(1)(-6)(1)+(1)(-12)(-1)+(1)(6)(1)+(1)(26)(1)) = 19
 \end{aligned}$$

$$\Gamma_M = 16A_g + 11B_{1g} + 16B_{2g} + 8B_{3g} + 11A_u + 19B_{1u} + 14B_{2u} + 19B_{3u}$$

Tableau II.2: Dénombrement des modes de vibration de la lawsonite : décomposition de la représentation mécanique Γ_M en représentations irréductibles du groupe D_{2h} .

entité moléculaire	groupe moléculaire	groupe de site
Si ₂ O ₇	mm = C _{2v}	mm = C _{2v}
H ₂ O	mm = C _{2v}	mm = C _{2v}
OH	m = C _s	m = C _s
Al		1 = C _i
Ca		mm = C _{2v}

Tableau II.3: Entités moléculaires de la lawsonite : symétrie moléculaire et symétrie de site.

C _{2v}	E	C ₂ (X)	σ (xz)	σ (xy)		
A ₁	1	1	1	1	z	x ² , y ² , z ²
A ₂	1	1	-1	-1	R _z	xy
B ₁	1	-1	1	-1	x, R _y	xz
B ₂	1	-1	-1	1	y, R _x	yz
U _R	9	1	5	1		
2cos θ ±1	3	-1	1	1		
Γ_M	27	-1	5	1		

$$a_1 = 1/4 (27-1+5+1) = 8$$

$$a_2 = 1/4 (27-1-5-1) = 5$$

$$a_3 = 1/4 (27+1+5-1) = 8$$

$$a_4 = 1/4 (27+1-5+1) = 6$$

$$\Gamma_M = 8A_1 + 5A_2 + 8B_1 + 6B_2$$

rotations: 1A₂, 1B₁, 1B₂

translations: 1A₁, 1B₁, 1B₂

modes internes: 7A₁ + 4A₂ + 6B₁ + 4B₂

Corrélation groupe de site-groupe moléculaire:

$$\begin{aligned} b_{A_g-A_1} &= 1/4 (1+1+1+1) = 1 \\ b_{B_{1g}-A_1} &= 1/4 (1-1+1-1) = 0 \\ b_{B_{2g}-A_1} &= 1/4 (1-1-1+1) = 0 \\ b_{B_{3g}-A_1} &= 1/4 (1+1-1-1) = 0 \\ b_{A_u-A_1} &= 1/4 (1+1-1-1) = 0 \\ b_{B_{1u}-A_1} &= 1/4 (1-1-1+1) = 0 \\ b_{B_{2u}-A_1} &= 1/4 (1-1+1-1) = 0 \\ b_{B_{3u}-A_1} &= 1/4 (1+1+1+1) = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_{B_{3g}-A_2} &= 1 \\ b_{A_u-A_2} &= 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_{B_{2g}-B_1} &= 1 \\ b_{B_{1u}-B_1} &= 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_{B_{1g}-B_2} &= 1 \\ b_{B_{2u}-B_2} &= 1 \end{aligned}$$

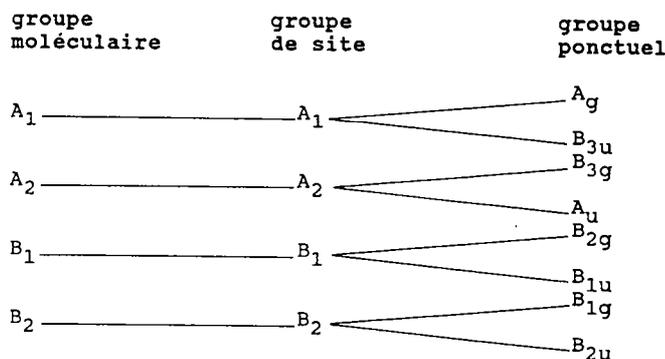


Tableau II.4: Méthode du site appliquée à la molécule Si₂O₇ de la lawsonite.

	rot.	trans.	m.i.	G _m	G _s	G _f
Si₂O₇	0	1	7	A ₁	A ₁	A _g B _{3u}
	1	0	4	A ₂	A ₂	B _{3g} A _u
	1	1	6	B ₁	B ₁	B _{2g} B _{1u}
	1	1	4	B ₂	B ₂	B _{1g} B _{2u}
H₂O	0	1	2	A ₁	A ₁	A _g B _{3u}
	1	0	0	A ₂	A ₂	B _{3g} A _u
	1	1	1	B ₁	B ₁	B _{2g} B _{1u}
	1	1	0	B ₂	B ₂	B _{1g} B _{2u}
OH	1	2	1	A'	A'	A _g B _{2g} B _{1u} B _{3u}
	1	1	0	A''	A''	B _{1g} B _{3g} A _u B _{2u}
Al	0	3	0		A _u	A _u B _{1u} B _{2u} B _{3u}
Ca	0	1	0		A ₁	A _g B _{3u}
	0	0	0		A ₂	B _{3g} A _u
	0	1	0		B ₁	B _{2g} B _{1u}
	0	1	0		B ₂	B _{1g} B _{2u}

Tableau II.5: classement des modes de vibration de la lawsonite par la méthode du site. Les vibrations de chaque entité moléculaire sont classées en rotations (rot.), translations (trans.) et modes internes (m.i.).

résultat de la décomposition de Γ_M en représentations irréductibles du groupe D_{2h} sont regroupés dans le tableau II.2. Les modes actifs en Raman appartiennent aux représentations A_g , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} et les modes actifs en IR aux représentations B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} . De ces derniers, il convient de retrancher les 3 modes acoustiques de fréquence nulle, ce qui aboutit au décompte suivant :

$$\begin{aligned} \Gamma_M = & 1B_{1u} + 1B_{2u} + 1B_{3u} && \text{(acoustiques)} \\ & + 18B_{1u} + 12B_{2u} + 18B_{3u} && \text{(IR = 49 modes)} \\ & + 11A_u && \text{(inactifs)} \\ & + 16A_g + 11B_{1g} + 16B_{2g} + 18B_{3g} && \text{(Raman = 51 modes)} \end{aligned}$$

Il est à remarquer que les modes actifs en IR ne le sont pas en Raman : les deux études s'avèrent alors complémentaires (cette *règle d'exclusion* est valable dans toutes les structures centrosymétriques).

4.2) méthode du site

De nombreuses études sur les silicates (cf chapitre suivant) montrent que ce sont les vibrations des tétraèdres silicatés qui sont généralement identifiables dans les spectres et dont l'intégrité est la mieux préservée. C'est pourquoi, dans la lawsonite, la méthode du site est appliquée à Si_2O_7 . Les autres entités moléculaires présentes dans la structure sont les molécules H_2O et les groupements hydroxyles, ce qui oblige, afin de ne pas avoir redondance de modes, à considérer Ca et Al comme des atomes isolés.

Les symétries de site de ces entités ainsi que leurs groupes moléculaires sont définis dans le tableau II.3. Le détail de la démarche pour Si_2O_7 est présenté dans le tableau II.4 et le bilan récapitulatif pour l'ensemble des entités moléculaires dans le tableau II.5. En ce qui concerne Al et Ca, trois modes seulement existent : ce sont les trois translations x, y et z des atomes dans le site : inutile donc de faire intervenir le G_M (en toute rigueur $D_{\infty h}$).

A chaque représentation du G_S correspondent 2 représentations du G_P pour Si_2O_7 , H_2O et Ca et 4 pour OH et Al dues aux corrélations des vibrations entre groupements équivalents de la maille primitive : cette multiplicité est appelée *splitting de Davidov*. Ainsi, une vibration de type A_1 de l'ion Si_2O_7 libre sera présente dans un mode A_g et un mode B_{3u} du cristal de lawsonite (soit un mode Raman et un mode IR); en revanche, une vibration de type A_2 de l'ion libre ne donnera lieu qu'à un mode Raman puisque A_u est inactif.

. remarques

1° La somme des $\Gamma_{M(i)}$ de toutes les entités moléculaires doit bien sûr être égale à la représentation Γ_M obtenue pour l'ensemble de la maille : c'est pourquoi il est prudent, dans un souci de vérification, d'utiliser successivement les deux méthodes.

2° L'utilisation de tables dans lesquelles sont reportées toutes les corrélations entre groupes ponctuels (voir "the infrared spectra of minerals", Farmer 1974, par exemple) accélère sensiblement la démarche.

III. QUELQUES VIBRATIONS PARTICULIERES DANS LES SILICATES

1) Les spectres de silicates : aspects généraux

La présence de polyèdres $(SiO_4)_n$ est à l'origine de quelques tendances systématiques observées dans les spectres des silicates. En raison des forces interatomiques qui les lient, leurs vibrations propres justifient de l'appellation "modes internes" et "modes externes".

Les modes internes sont nommés "déformation" (généralement notée δ ou ρ) s'ils induisent une variation angulaire entre les liaisons et "étirement" (noté ν) dans le cas contraire. L'étirement est dit symétrique ou antisymétrique par rapport à l'élément de symétrie principal de la molécule.

De nombreuses études ont eu pour but de déterminer, expérimentalement ou par le calcul, les fréquences de ces vibrations.

Les substitutions isotopiques $^{28}Si/^{29}Si$ ou chimiques Si/Ge (Tarte, 1962 et 1963; Pâques-Ledent et Tarte, 1973; Iishi, 1971; Tarte et al., 1973; Gabelica-Robert et Tarte, 1981) induisent des décalages de fréquences liés à la différence de masse atomique. Idéalement, ces décalages ne se produisent que pour les modes impliquant les atomes substitués, qui sont ainsi identifiés dans les spectres; en réalité, en raison de phénomènes de couplage et/ou de modifications structurales des sites environnants, l'ensemble du spectre peut être modifié et l'interprétation en est parfois rendue délicate.

D'autres auteurs (Ishi, 1978; Dowty, 1987a,b,c et d; Price et al., 1987) se proposent de calculer ces fréquences en résolvant l'équation de mouvement : une connaissance intime de la structure moléculaire, en termes de positions atomiques et de forces de liaison est alors indispensable. Pour pallier au manque

d'informations concernant ces dernières dans les molécules complexes, différents modèles d'énergie potentielle sont utilisés. Les solutions de l'équation séculaire, outre les fréquences des modes normaux, fournissent aussi les déplacements atomiques associés à ceux-ci et donc leur symétrie.

L'enregistrement de nombreux spectres de silicates et leur interprétation en termes de modifications structurales (voir par exemple Lazarev, 1972 ou White, 1975) appuient et complètent ces études. Les principales informations à en déduire sont, de manière tout à fait générale, les suivantes :

- les modes d'étirement des liaisons Si-O ont des fréquences de l'ordre de 700 à 1000 cm^{-1} , les modes de déformation de 400 à 700 cm^{-1} .

- la fréquence d'un mode symétrique est inférieure à celle d'un mode antisymétrique.

- la fréquence des modes d'étirement croît systématiquement avec le degré de polymérisation des tétraèdres SiO_4 depuis les orthosilicates (liaisons Si-O) jusqu'aux tectosilicates (liaisons Si-O-Si).

Des travaux similaires (Tarte, 1967) montrent que les modes d'étirement des polyèdres AlO_4 ou AlO_6 ont des fréquences légèrement inférieures (vers 600-700 cm^{-1}). Enfin, les autres cations, Mg, Fe, Mn, Ca,... sont bien moins fortement liés aux atomes d'oxygène : les plus basses fréquences des spectres concernent les vibrations les impliquant. La fréquence de ces dernières semble être contrôlée à la fois par un facteur structural et par un facteur de masse (Kieffer, 1985) : elle varie d'environ 60 à 80 cm^{-1} dans les feldspaths à près de 200 cm^{-1} dans les pyroxènes magnésiens (enstatite).

L'ensemble de ces observations conduit à diviser, de façon tout à fait schématique, les vibrations moléculaires dans les silicates en quatre groupes qui sont, par ordre de fréquence décroissante (Fig. III.1) :

- (1) étirement antisymétrique Si-O-Si et étirement Si-O
- (2) étirement symétrique Si-O-Si et étirement Al-O
- (3) déformation Si,Al-O
- (4) vibrations cation (Fe, Mg ...)-O et librations des polyèdres

2) modes d'étirement de SiO_4 et Si_2O_7 : fréquences et symétries

Parmi les minéraux étudiés, lawsonite et ortho/clino- zoïsite contiennent des groupements SiO_4 et/ou Si_2O_7 . C'est pourquoi quelques informations complémentaires concernant des modes internes de ces polyèdres sont données dans ce paragraphe.

Les modes d'étirement du tétraèdre SiO_4 en configuration T_d sont représentés figure III.2, ainsi que leurs fréquences théoriques calculées pour la

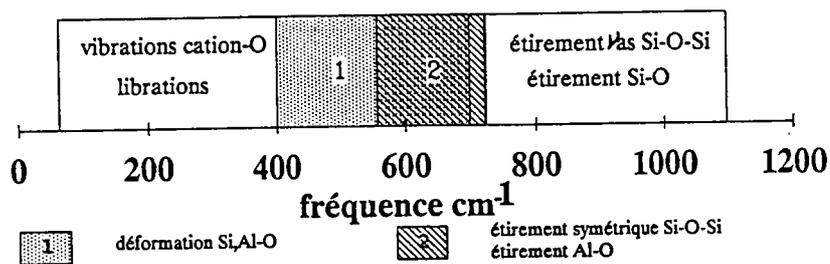


Fig. III.1: Répartition schématique des fréquences de vibration dans les silicates.

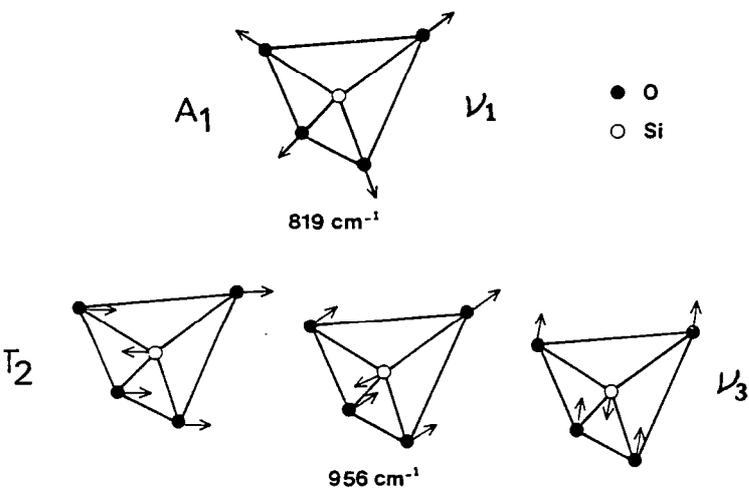


Fig. III.2: Modes d'étirement de la molécule SiO_4 à l'état libre : fréquences et espèces de symétrie dans le groupe T_d . La vibration ν_3 est triplement dégénérée.

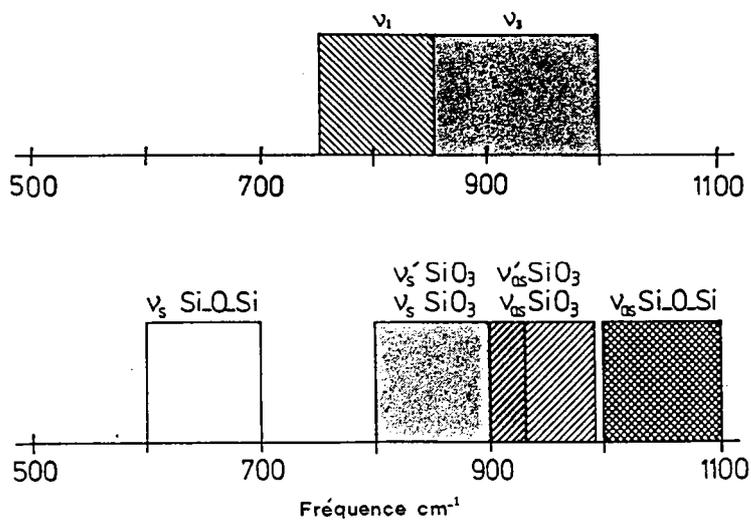


Fig. III.3: Domaines spectraux des modes d'étirement de SiO_4 et Si_2O_7 inclus dans une structure.

molécule isolée (Basile et al., 1973). La vibration totalement symétrique ν_1 appartient à la représentation irréductible A_1 du groupe ponctuel Td et la vibration antisymétrique ν_3 à la représentation T_2 (triplement dégénérée).

Le cas de Si_2O_7 est plus complexe. Par souci de simplification, il est courant (Lazarev, 1972) de décomposer les modes d'étirement de la façon suivante :

- étirement des "ponts" Si-O-Si, soit deux modes (symétrique ν_s et antisymétrique ν_{as}).
- étirement des pyramides terminales SiO_3 : le couplage des vibrations des deux groupements SiO_3 , en phase ou en opposition de phase, donne lieu à quatre types de modes notés : $\nu_s SiO_3$ (symétrique en phase), $\nu'_s SiO_3$ (symétrique en opposition de phase), $\nu_{as} SiO_3$ (antisymétrique en phase), $\nu'_{as} SiO_3$ (antisymétrique en opposition de phase).

Cette décomposition est généralement justifiée par le fait que la liaison Si-O est plus forte dans les ponts Si-O-Si que dans les pyramides SiO_3 .

Le groupement Si_2O_7 appartient au groupe D_{2h} si l'angle Si-O-Si est de 180° , au groupe C_{2v} dans le cas contraire (dans la plupart des sorosilicates). Dans ce dernier, les modes d'étirement Si-O appartiennent aux représentations suivantes (d'après Lazarev, 1972) :

$$\begin{aligned} \nu_s \text{ Si-O-Si} &: A_1 \\ \nu_{as} \text{ Si-O-Si} &: B_1 \\ \nu_s \text{ SiO}_3 &: A_1 \\ \nu'_s \text{ SiO}_3 &: B_1 \\ \nu_{as} \text{ SiO}_3 &: A_1 B_2 \\ \nu'_{as} \text{ SiO}_3 &: A_2 B_1 \end{aligned}$$

La formation des "ponts" Si-O-Si se traduit dans les spectres par l'apparition d'une raie caractéristique entre 500 et 600 cm^{-1} ; elle est due à l'étirement symétrique (Lazarev, 1972).

L'étendue spectrale des différents étirements de SiO_4 et Si_2O_7 dans les silicates est représentée schématiquement sur la figure III.3.

CONCLUSION

Les spectres vibrationnels des silicates se décomposent en différentes régions caractéristiques de mouvements et de liaisons particulières. Ces vibrations ont une symétrie imposée par celle de la maille. Grâce au dénombrement, le nombre de modes actifs en Raman et en IR pour chaque type de vibration est prévisible.

Dans les silicates complexes qui possèdent un grand nombre de modes optiques, cette démarche est surtout applicable aux modes internes des tétraèdres silicatés, et, plus particulièrement, à leurs modes d'étirement.

Ainsi, la vibration symétrique ν_1 Si-O-Si des groupements Si_2O_7 , d'espèce A_1 à l'état libre devient $A_g + B_{3u}$ dans la lawsonite, soit un mode IR et un mode Raman.

De la même manière, 7 raies IR et 6 raies Raman seront attendues dans la région spectrale attribuée aux modes d'étirement de Si_2O_7 .

METHODES SPECTROSCOPIQUES ET APPLICATION A LA LAWSONITE

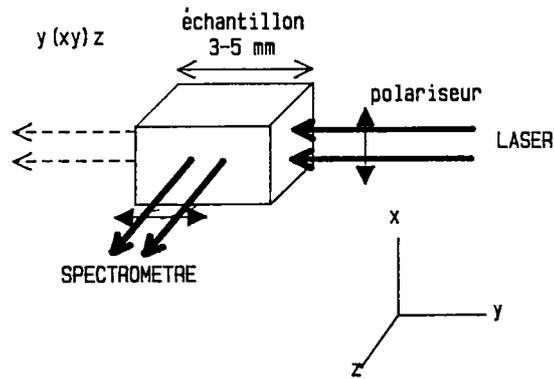


Fig. I.1: Géométrie d'un montage macro Raman classique. Le faisceau diffusé est collecté à 90° de la direction incidente; des polariseurs sont placés sur les trajets incident et diffusé. Cette orientation correspond à la notation de Porto $y(xy)z$. Les premier et dernier termes sont respectivement la direction des faisceaux incident et diffusé et les termes entre parenthèses leur polarisation. La composante α_{xy} du tenseur de polarisabilité est sélectionnée.

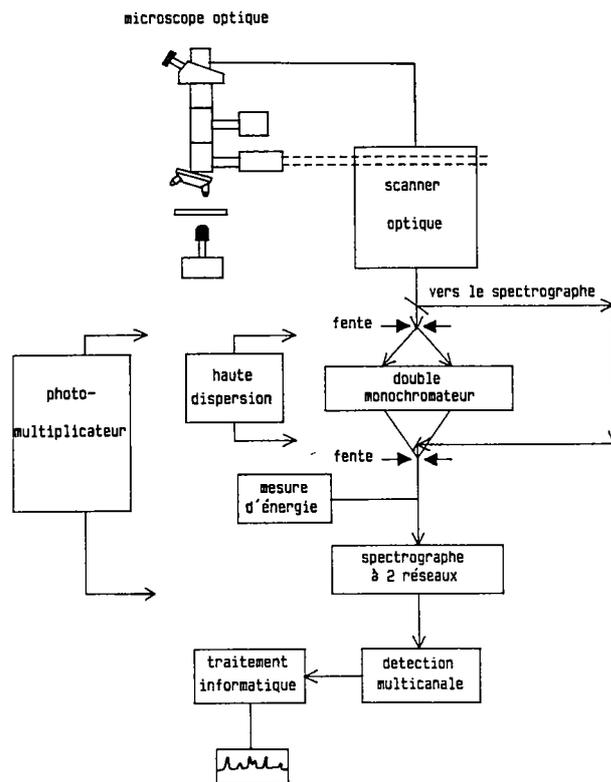


Fig. I.2: Schéma de principe de la microsonde Raman Microdil 28. Le signal diffusé est collecté par un objectif de microscope puis décomposé spectralement par un double monochromateur à réseaux holographiques concaves, amplifié par un photomultiplicateur et détecté en mode multicanal par une barrette de 512 diodes. En configuration habituelle, le signal n'est pas polarisé.

I. TECHNIQUES ET INSTRUMENTATION

Spectroscopie infrarouge et Raman sont les deux techniques complémentaires d'analyse des vibrations optiques dans les solides; elles relèvent cependant de deux phénomènes différents :

- en diffusion Raman, l'onde incidente se couple avec un processus interne au solide qui permet l'émission d'un rayonnement nouveau.

- dans l'infrarouge, il y a résonance entre la fréquence d'une vibration moléculaire du solide et celle de l'onde incidente : le rayonnement est alors décomposé en 2 fractions, absorbée et réfléchi.

La diffusion Brillouin s'applique, quant à elle, aux modes acoustiques.

1) Spectroscopie Raman

La faible efficacité Raman (environ 10^{-8} fois l'intensité incidente est diffusé inélastiquement) nécessite l'utilisation de sources monochromatiques très intenses (laser) pour exciter l'échantillon, associées à des détecteurs sensibles.

2.1) "macro" et "micro" Raman

En spectroscopie Raman classique ("macro" Raman) le rayonnement laser arrive directement sur l'échantillon et la lumière diffusée est détectée à 90° ou à 180° de la direction incidente. Le volume diffusant est de quelques mm^3 (Fig I.1). L'échantillon doit comporter des faces d'entrée et sortie du faisceau parfaitement plane et polies, de manière à éviter les réflexions parasites, être transparent, sur toute la longueur du trajet, à la radiation incidente et exempt, dans l'ensemble du volume diffusant, de fractures, inclusions et autres imperfections nuisibles à la bonne qualité du signal. Des cristaux millimétriques de minéraux naturels répondant à ces conditions ne sont pas courants, c'est pourquoi, en Sciences de la Terre, la *microspectrométrie Raman* est plus largement utilisée : le laser est dirigé au travers d'un microscope optique et focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire d'un objectif qui collecte également le rayonnement diffusé. Les contraintes précédentes sur l'échantillon sont réduites à un volume de quelques μm^3 , autorisant des mesures directes sur lames minces pétrographiques, poudres, etc...Le schéma de l'appareil utilisé dans le cadre de ce travail (Microdil 28 de la société DILOR, Université de Nantes) est présenté sur la figure I.2.

1.2) polarisation en spectroscopie Raman

Lors d'une vibration active en Raman les composantes du tenseur de polarisabilité se transforment comme les produits xx , yy , zz , xy , xz ou yz des coordonnées cartésiennes liées au cristal. En polarisant les faisceaux, incident et diffusé parallèlement à l'un des 3 axes x , y , z du minéral, l'une des composantes de ce tenseur est sélectionnée et le mode correspondant est excité (Fig. I.1). De telles expériences nécessitent naturellement un cristal parfaitement orienté et taillé selon ses 3 axes principaux. Elles sont courantes en macro Raman mais se heurtent, en micro Raman, à deux obstacles inhérents au montage optique, à savoir (Fig.I.3) :

- une lame semi-transparente qui renvoie l'onde incidente sur la platine du microscope et l'onde diffusée dans le spectromètre
- un objectif de microscope produisant un faisceau incident convergent et diffusé divergent.

Des mesures effectuées par Brémart et al. (1985, 1987) ont montré que, si la lame semi-transparente réfléchit une intensité lumineuse fonction de la direction de polarisation, en revanche aucun effet de dépolarisation ne peut lui être attribué. Ceux dus à l'objectif deviennent négligeables quand l'angle de demi-ouverture est inférieur à 40° et le trajet optique dans l'échantillon minimisé. Les microspectromètres Raman se prêtent donc bien à des mesures de diffusion polarisée et, compte tenu des observations ci-dessus, les précautions expérimentales prises dans le cadre de ce travail ont été :

- l'utilisation d'un objectif LEITZ UTK50 de $\theta = 39.1^\circ$
- la focalisation du laser à la surface de l'échantillon
- la direction de polarisation du faisceau incident parallèle à l'axe E-W de la platine du microscope, en raison de l'orientation de la lame semi-transparente et afin d'optimiser l'intensité de la lumière réfléchie sur celle-ci.

Des essais préalables sur un cristal d'olivine (Fig.I.4) ont montré la fiabilité de ce montage pour des mesure de polarisation.

2) Spectroscopie infrarouge

Les sources IR utilisées pour exciter l'échantillon sont polychromatiques; de 10 à 40 cm^{-1} , elles appartiennent à l'infrarouge dit "lointain", de 40 à 4000 cm^{-1} à l'infrarouge "moyen" et de 4000 à 10000 cm^{-1} à l'IR "proche". La plupart des appareils de spectroscopie IR actuels, et notamment ceux utilisés ici, fonctionnent sur le principe de l'interféromètre de Michelson (Fig.I.5), ce qui réduit la durée d'exécution d'un spectre à quelques minutes.

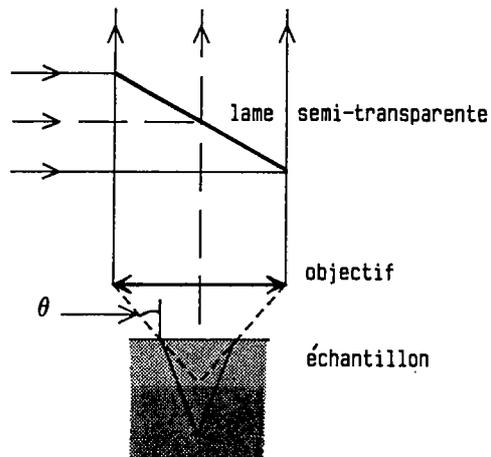
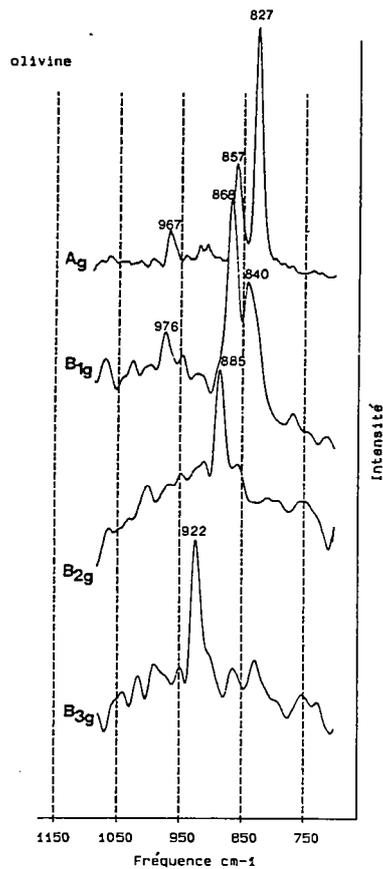


Fig. I.3: Schéma de principe du montage optique de la microsonde Raman.



A

sym.	fréquence cm^{-1}		
A_g	826	856	966
B_{1g}	839	866	976
B_{2g}	884		
B_{3g}	922		

B

Fig. I.4: A. Spectres Raman polarisés de la forstérite réalisés entre 800 et 1000 cm^{-1} sur la Microdil 28. B. Polarisation des bandes de haute fréquence de la forstérite d'après Iishi (1978).

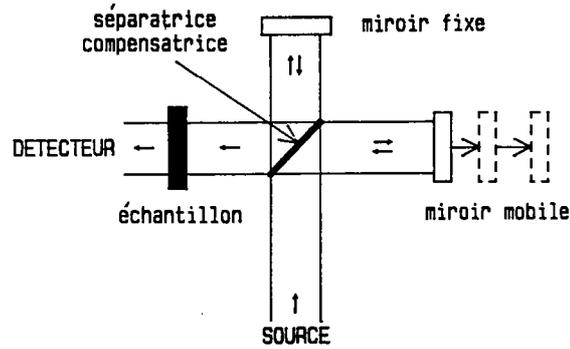


Fig. I.5: Schéma d'un interféromètre de Michelson. Le faisceau incident est séparé en deux ondes recomposées après deux trajets différents par le jeu de la séparatrice et de la compensatrice. Le déplacement du miroir mobile module le déphasage entre les deux ondes. Le signal est converti en diagramme (énergie, intensité) par une transformée de Fourier. La résolution dépend de la vitesse du miroir mobile et la qualité du spectre est obtenue par l'accumulation des balayages ("scans").

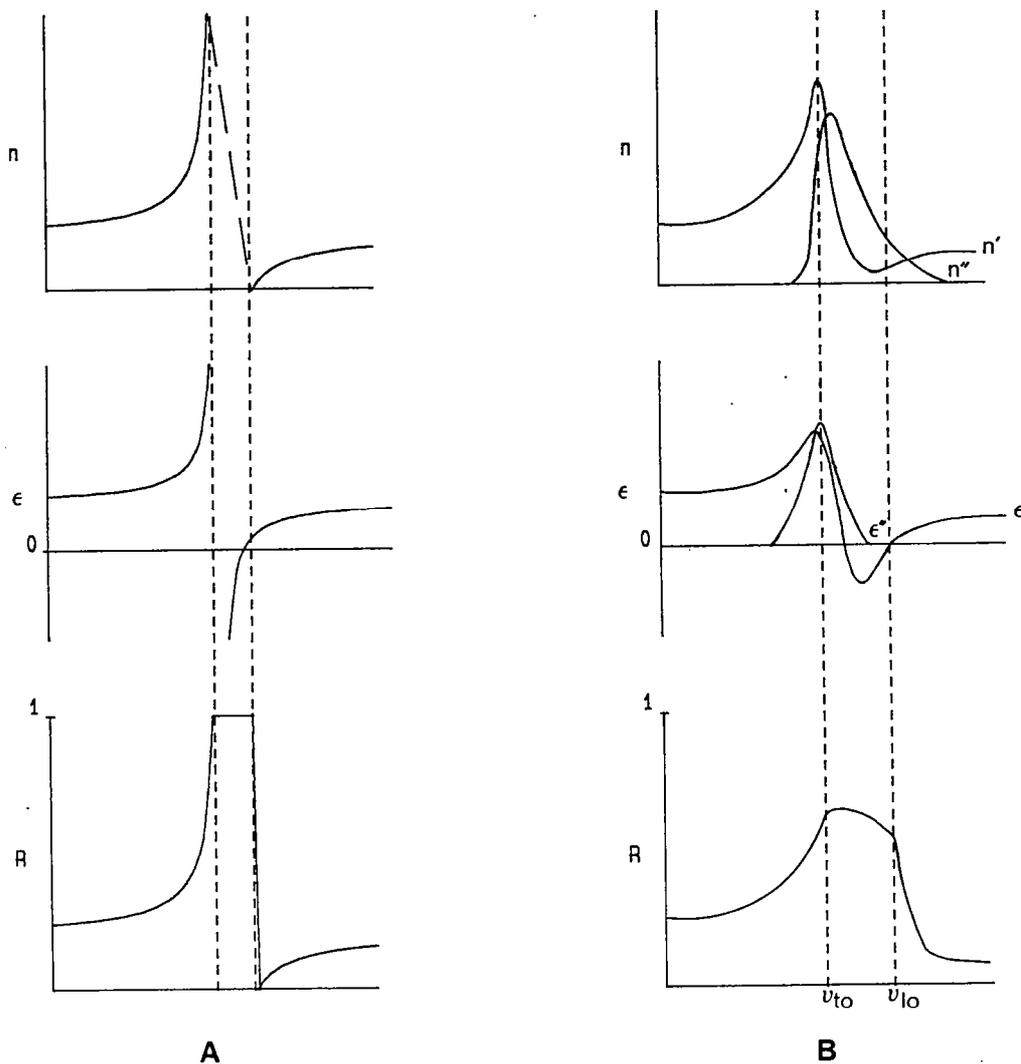


Fig. I.6: Variation des constantes optiques dans une expérience de réflexion IR. A. Cas idéal d'un matériau non absorbant. B. Cas réel.

2.1) spectroscopie de réflexion

L'indice de réfraction $n = c/v$ (c est la célérité de la lumière dans le vide), la constante diélectrique $\epsilon = n^2$ et la réflectivité $R = (n-1)^2/(n+1)^2$ sont les trois grandeurs qui permettent de décrire la propagation d'une onde électromagnétique de vitesse v dans un cristal. Idéalement, quand la fréquence incidente est proche de celle d'un mode normal ν_0 , la vitesse v de propagation de l'onde dans le cristal devient progressivement nulle et n et ϵ tendent asymptotiquement vers l'infini : R est égal à 1 (Fig. I.6A). En réalité une partie de l'énergie incidente est dissipée par des effets d'anharmonicité et n et ϵ sont des nombres complexes. La partie imaginaire de ϵ a un maximum à la fréquence transverse du mode normal (ν_{TO}) et la partie réelle est nulle à la fréquence longitudinale (ν_{LO}). Entre ν_{TO} et ν_{LO} la réflectivité est maximale (Fig.I.6B).

L'analyse d'un spectre de réflexion par une transformation de Kramers-Kronig (Born et Huang, 1954) permet d'obtenir la variation des constantes optiques en fonction de la fréquence et ν_{TO} et ν_{LO} pour chaque mode. De plus, les mesures de réflexion, comme elles se font sur monocristal, autorisent des expériences de polarisation : si la fréquence incidente, perpendiculaire à une face cristalline soigneusement polie, est polarisée, seules les vibrations dont le dipôle électrique est **parallèle** à la direction de polarisation seront excitées.

En **Sciences de la Terre**, la spectroscopie par réflexion est peu employée, car, comme en spectroscopie Raman conventionnelle, elle exige des échantillons de bonne qualité et de taille centimétrique.

2.2) spectroscopie de transmission ou d'absorption sur poudres

Dans cette configuration, l'interféromètre analyse le rayonnement IR transmis par un échantillon (quelques mg) réduit en poudre fine et dispersé dans un support transparent au rayon IR (en général KBr pour l'IR moyen et lointain, nujol ou polyéthylène pour l'IR proche). Des minima d'intensité transmise apparaissent aux fréquences proches des modes normaux.

Du fait de sa grande facilité de mise en oeuvre, c'est la technique la plus couramment utilisée, en dépit des inconvénients suivants :

- aucune information sur la polarisation des modes n'est accessible
- des phénomènes de réflexion à la surface des grains, combinés à l'absorption, produisent des bandes larges dont la fréquence du maximum est, en fait, supérieure à la fréquence propre.

- à basse fréquence ($<100\text{cm}^{-1}$), des bandes d'interférence, dues à l'épaisseur de la pastille, peuvent masquer les raies propres de l'échantillon.

II. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA LAWSONITE

1) IR and Raman spectroscopic study of natural lawsonite

(Le Cléac'h et Gillet, Eur. J. Mineral., sous presse)

Résumé

Les différentes techniques spectroscopiques IR et Raman décrites ci-dessus ont été appliquées sur des échantillons naturels de lawsonite. La combinaison de spectres polarisés Raman et IR et du dénombrement par la méthode du site conduit à une attribution possible des bandes de haute fréquence à des modes d'étirement des polyèdres Si_2O_7 .

IR and Raman spectroscopic study of natural lawsonite

IR and Raman spectroscopic study of natural lawsonite

ANDREE LE CLEAC'H and PHILIPPE GILLET

Laboratoire de Minéralogie Physique, CAESS,
Université de Rennes, 35042 Rennes Cedex, France

Abstract : IR and Raman spectra of natural lawsonite have been recorded at wavenumbers between 50 and 4000 cm^{-1} . From polarized Raman and IR reflection spectra and mode denumbering, an assignment of the vibration of the Si_2O_7 , OH and H_2O units present in lawsonite is proposed. The results are compared with those available from other pyrosilicates.

Key-words : lawsonite, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, pyrosilicates.

1. Introduction

Lawsonite is one of the key minerals used as an indicator of high-pressure/low-temperature metamorphism (low-temperature blueschist facies). It commonly occurs as an early product of the breakdown of plagioclase in both metagreywackes and metabasic rocks. This mineral has been the subject of numerous experimental studies, including the measurement of its stability (Nitsch, 1972 ; Chatterjee *et al.*, 1984) and thermodynamic properties (Perkins *et al.*, 1980). The only available spectroscopic data on lawsonite are infrared (IR) spectra (Moenke, 1962; Labotka and Rossman, 1974).

In this paper, the results of an IR and Raman spectroscopic investigation of lawsonite are presented. These new data, in conjunction with previous IR studies, symmetry analysis and comparison with other pyrosilicates are used to assign the observed spectroscopic frequencies to the vibrational modes of certain molecular groups (Si_2O_7 , OH and H_2O) in lawsonite.

A knowledge of the vibrational behaviour of Si_2O_7 structural groups is important in understanding the vibrational spectra of pyrosilicates as well as a number of hydrous minerals such as the epidotes which, in addition to Si_2O_7 groups, also contain the SiO_4 unit. Moreover, important mantle minerals like the β -phase of Mg_2SiO_4 do also contain Si_2O_7 units (Horiuchi and Sawamoto, 1981).

2. Sample description and characterization

Several lawsonites were sampled in the Western Alps from well-preserved outcrops of HP-LT facies rocks. In these rocks, lawsonite can occur as isolated needle-like crystals aggregates displaying a radiating pattern, or as tabular crystals. Crystals are millimetre sized. No crystals of gem quality were found. Centimetric single crystals from the Tiburon Peninsula (California) showing equant to tabular habit, were used for polarized micro-Raman experiments and reflection IR spectra. All these lawsonites were characterized by powder X-ray diffraction; chemical analyses obtained on an automated Camebax electron microprobe. The chemical analyses lead to a structural formula close to pure lawsonite: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$. (Fe + Mg) never exceeds 1 % weight oxides.

3. Experimental methods

3.1. IR spectroscopy

Infrared powder transmission spectra were run on KBr discs between 400 and 4000 cm^{-1} using a Fast-Fourier-Transform (FFT) Nicolet 20 SXC spectrometer. Each disc contains 2 to 3 mg of the sample mixed with 250 mg of KBr. The number of scans was 100 and the resolution 2 cm^{-1} .

Far-infrared spectra (50 to 600 cm^{-1}) were run on discs of 50 mg of polyethylene in which lawsonite powder had been previously dispersed. A FFT Nicolet 20F spectrometer was used. The number of scans and resolution were the same as above.

Reflection spectra were recorded on X-ray oriented and polished sections parallel to (001) and (100), from 0 to 4000 cm^{-1} on a Bruker IFS 113v machine equipped with a reflectance accessory and polarizers.

3.2. Raman spectroscopy

Unpolarized micro-Raman :

Raman spectra were run using a Microdil 28 multichannel micro-Raman spectrometer. A conventional light microscope is used to focus the laser beam

(ionized Argon, $\lambda = 514.52$ nm; power 600 mW) onto a $1 \mu\text{m}$ sized spot in the sample. The Raman light scattered by the sample is collected in the backscattering direction through the same objective and directed onto the Raman spectrometer. A multichannel-detector head (512 diodes) combined with a digital processing unit is used to detect and store the signal. The slit width is $200 \mu\text{m}$. If the incident and backscattered beams are unpolarized, the spectrum is close to that obtained in a powder experiment. Such unpolarized measurements were performed directly on lawsonite crystals observed in petrographic thin section.

Polarized Raman :

The same microspectrometer was used for polarized Raman experiments. Brémard *et al.* (1985 and 1987) have shown that correct polarized spectra of anisotropic samples can be obtained if the half-aperture angle of the objective (Θ_m) is smaller than 40° and if the optical path in the sample is minimized. A Leitz UTK 50 objective was used ($\Theta_m = 39.1^\circ$) after the system had been previously tested using an oriented sample of olivine for which the polarization of Raman bands are well-known. The spectra were in good agreement with those reported by Iishi (1978). An oriented sample was cut from the Tiburon lawsonite crystals. The laser spot was focalized at the surface of the lawsonite sample; the laser output power was 950 mW.

4. Structure and symmetry analysis

Lawsonite is orthorhombic and the following designation of crystallographic axes has been adopted: $a = 8.795 \text{ \AA}$, $b = 5.847 \text{ \AA}$, $c = 13.142 \text{ \AA}$. The space group is Ccmm (D_{2h}^{16}). This is consistent with Baur's notation (1978), but not with the one adopted by Labotka and Rossman (1974) who invert the b and the c axes. The structure consists of chains of edge-sharing Al-O octahedra running parallel to the y axis and which are linked by Si_2O_7 groups (Fig. 1). The Ca atoms are coordinated by a distorted octahedron of oxygens. From an IR study, Labotka and Rossman (1974) have shown that all the OH bonds of the H_2O and OH groups lie in the (010) plane, according to our notation (Fig. 1). There are four formula units in the centred unit cell ($V = 675 \text{ \AA}^3$). The non-centred primitive unit cell (i.e. the spectroscopic cell) is half as large and contains 38 atoms; hence, there are a total of 114 vibration modes at the centre of the Brillouin zone.

A knowledge of atomic positions and symmetries leads to the following representation of the 114 modes:

$$\begin{aligned}
 \Gamma_M = & 16A_g + 11B_{1g} + 16B_{2g} + 8B_{3g} \text{ (Raman active)} \\
 & + 18B_{1u} + 13B_{2u} + 18B_{3u} \text{ (IR active)} \\
 & + 1B_{1u} + 1B_{2u} + 1B_{3u} \text{ (acoustic)} \\
 & + 11A_u \text{ (inactive)}
 \end{aligned}$$

Si₂O₇, H₂O and OH vibrations in lawsonite

It is assumed that the Si₂O₇, OH and H₂O groups are preserved as distinct structural units. Their contributions to the total 114 modes of the unit cell are given by factor group analysis (FGA) (Fateley *et al.*, 1971), using site symmetry considerations. The site symmetry of both Si₂O₇ and H₂O within lawsonite is mm (C_{2v}) and that of OH is m (C_s).

For each cluster external modes (librations) are obtained by considering rotations (Rx, Ry, Rz) and translations (Tx, Ty, Tz) of the free molecule. Correlations of site group versus molecular group and molecular group versus factor group give the symmetry relations of these librations in the crystal. The remaining modes are internal modes. For Ca and Al atoms, only translational modes should be taken into account.

The correlation scheme between site and factor groups is given in Table 1.

5. IR spectra

5.1. Previous work

Labotka and Rossman (1974) have carried out an IR study of the vibrations of OH and H₂O in lawsonite and have clearly resolved the high-frequency region (> 1600 cm⁻¹) and assigned the bands as follow:

- . bending of water molecules at 1620 cm⁻¹ (δ, B_{3u})
- . symmetric stretching of water molecule at 3250 cm⁻¹ (ν_s, B_{3u}).
- . antisymmetric stretching of water molecules at 3070 cm⁻¹ (ν_{as}, B_{1u})
- . stretching of hydroxyl groups at 3560 cm⁻¹ (ν, B_{1u} and B_{3u})

This assignment is in agreement with FGA (Table 1), given that, in the free molecule of H₂O, δ and _s belong to the A₁ type and _{as} to the B₁ type. Stretching of OH is of A' type.

5.2. Powder spectra

Only half of the expected bands were found. Nevertheless, the obtained spectra are in excellent agreement with those reported by Labotka and Rossman (1974). Frequencies are listed in Table 2. It should be noted that, below 1200 cm^{-1} , an isolated group of intense bands ($800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) is clearly separated from a rather uniform group of bands extending from 98 to 650 cm^{-1} (Fig. 2).

In a preliminary powder spectrum, we recorded a very low frequency band at about 60 cm^{-1} . Reflection spectra in this region confirm this observation.

5.3. Reflection spectra

A band near 60 cm^{-1} appears when the electrical field E is parallel to the b axis of the mineral. Four bands below 100 cm^{-1} have been detected which could not be detected on the powder spectra (Fig. 3A).

One feature is observed as with powder spectra: the gap of frequency between 650 and 800 cm^{-1} (Fig. 3B). It is pointed out below that polarization of bands above 800 cm^{-1} can be used to determine Si_2O_7 stretching motions. The frequencies and symmetry types of the bands are given in Table 2.

A total of 30 bands are resolved. LO and TO frequencies are computed by Kramers-Kronig analysis.

6. Raman spectra

6.1. Unpolarized micro-Raman spectra

Raman spectra were recorded from standard uncovered petrographic thin sections of each type of lawsonite (Fig. 4). The following features may be noted:

- (1) The stretching of OH and H_2O constitutes a broad band around 3600 cm^{-1} and the bending of H_2O produces a band near 1600 cm^{-1} .
- (2) There are four bands around 1000 cm^{-1} : a low intensity band at 1047 cm^{-1} , an intense band at 935 cm^{-1} flanked by two weaker bands at 915 and 955 cm^{-1} .
- (3) A broad band ($\approx 100\text{ cm}^{-1}$ in width) is observed at 800 cm^{-1} .
- (4) An intense band occurs at 694 cm^{-1} .
- (5) the lowest observed Raman mode is at 90 cm^{-1} .

The frequencies of observed bands are listed in Table 3.

6.2. Polarized Raman spectra

The macroRaman technique failed to give satisfactory results because depolarization occurs due to defects in the crystal (bubbles, solid inclusions, fractures). In micro-Raman spectroscopy, the studied volume is very small (a few μm^3) thus minimizing such effects. Only the high frequency 600-1100 cm^{-1} region has been studied. Seven bands are observed between 650 and 1100 cm^{-1} (Fig. 5 and Table 3).

No good signal could be obtained in the (cb) orientation (B_{3g}) (Fig. 5 F), even at long integration times. Nevertheless, two bands can be distinguished : one at about 810 cm^{-1} , the other around 960 cm^{-1} . Data concerning Raman spectra are summarized in Table 3.

7. Band assignment

7.1. Denumbering of Si_2O_7 vibrations

Stretching motions of Si_2O_7 polyhedra generally occur at frequencies above 700 cm^{-1} (Lazarev, 1972; Farmer, 1974; Kieffer, 1979, 1980; Hoffmeister et al. 1987). The stretching vibrations of one Si_2O_7 unit can be divided into the vibrations of SiO_3 and the vibrations (symmetric and antisymmetric) of Si-O-Si bridges (Lazarev, 1972; Gabelico-Robert and Tarte, 1979). The symmetry species of these vibrations, assuming a free pyro-group, are given by Lazarev (1972) (Table 4). A correlation with the factor group analyses of lawsonite leads to the following scheme:

ν_s Si-O-Si	: 1A _g + 1B _{3u}
ν_{as} Si-O-Si	: 1B _{2g} + 1B _{1u}
ν_s SiO ₃	: 1A _g + 1B _{3u} (symmetric in phase)
ν'_s SiO ₃	: 1B _{2g} + 1B _{1u} (symmetric out-of-phase)
ν_{as} SiO ₃	: 1A _g + 1B _{1g} + 1B _{3u} + 1B _{2u} (antisymmetric in phase)
ν'_{as} SiO ₃	: 1B _{3g} + 1B _{2g} + 1A _u + 1B _{1u} (antisymmetric out-of-phase)

7.2. Previous work on Si_2O_7 stretching vibrations

Several authors have measured the unpolarized spectra of silicates containing pyro-groups such as thortveitite, krentolite (Gabelico-Robert and Tarte, 1979), fresnoite (Gabelico-Robert and Tarte, 1981), bertrandite (Hofmeister *et al.*,

1987) or melilite (Sharma *et al.*, 1988) (Table 5). Isotopic ^{28}Si - ^{30}Si or Si-Ge substitutions (Gabelico-Robert and Tarte, 1981; Tarte *et al.*, 1973; Lazarev, 1972) and calculations including force constants (Lazarev, 1974) have been helpful in assigning the vibrational bands due to Si_2O_7 groups.

From Table 5, it can be seen that only frequencies due to Si-O-Si motions are clearly assigned. Bands arising from SiO_3 stretching cannot be precisely determined, because no fully polarized spectra have been obtained.

7.3. Si_2O_7 in lawsonite

Seven IR bands due to Si_2O_7 stretching motions are expected (section VII.1).

In accordance with the authors quoted above and also the data in table 3 a tentative assignment of IR reflection bands is proposed (Table 2) :

$$\begin{aligned} \nu_{\text{as}} \text{ Si-O-Si} & 1030 \text{ cm}^{-1} (\text{B}_1\text{u}) \\ \nu_{\text{as}} \text{ SiO}_3 & 923 \text{ cm}^{-1} (\text{B}_1\text{u}) \\ \nu_{\text{as}} \text{ SiO}_3 & 962 \text{ cm}^{-1} (\text{B}_3\text{u}) \\ & 950 \text{ cm}^{-1} (\text{B}_2\text{u}) \\ \nu'_{\text{s}} \text{ SiO}_3 & 888 \text{ cm}^{-1} (\text{B}_1\text{u}) \\ \nu^{\text{s}} \text{ Si-O-Si} & 622 \text{ cm}^{-1} (\text{B}_3\text{u}) \end{aligned}$$

The band at 962 cm^{-1} is strongly asymmetric on its right handside. Therefore, another band at $\approx 880\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ may be present which is probably due to $\nu_{\text{s}} \text{ SiO}_3$.

The band at 1024 cm^{-1} may arise from a vibrational mode of OH (Veder and McDonald, 1963; Ryskin, 1974 ; Winkler, pers. com.) or an overtone of the 512 cm^{-1} mode. The OH ion lies in the (a, c) plane; the motion which displaces the proton perpendicular to this plane is of the A'' in site symmetry type and would give rise to absorption when $E//b$ (B_2u type, see correlation scheme). The same motion also yields an inactive mode, A_u .

Three Raman bands of A_g type are expected and observed (Table 3) :

$$\begin{aligned} 695 \text{ cm}^{-1} & \nu_{\text{s}} \text{ Si-O-Si} \\ 916 \text{ cm}^{-1} & \nu_{\text{s}} \text{ SiO}_3 \\ 936 \text{ cm}^{-1} & \nu_{\text{as}} \text{ SiO}_3 \end{aligned}$$

Two bands of B_1g type are observed whereas only one is expected arising from $\nu_{\text{as}} \text{ SiO}_3$. By comparison with other pyrosilicates (Table 5), this motion is more likely assigned to the 959 cm^{-1} band. Contrarily, only two bands of B_2g symmetry appear instead of the three expected. The 1047 cm^{-1} one is easily assigned to $\nu_{\text{as}} \text{ Si-O-Si}$. The 912 cm^{-1} band is thus supposed to arise from $\nu'_{\text{s}} \text{ SiO}_3 + \nu_{\text{as}} \text{ SiO}_3$.

Because of the poor quality of the B_{3g} polarization spectra, no obvious attribution of modes can be made. The correlation scheme shows that one mode should be present due to ν'_{as} SiO_3 . 809 cm^{-1} is at too low frequency for such a motion. Thus, ν'_{as} SiO_3 is preferentially attributed to the 963 cm^{-1} band. The 809 cm^{-1} mode (B_{1g} , B_{3g}) probably arises from a AlO_6 stretching vibration (Tarte, 1967).

No Raman study of H_2O and OH vibrations was performed.

An assignment of high frequency modes in IR and Raman spectra are summarized in Tables 2 and 3.

Conclusions

IR and Raman spectroscopic data -combined with denumbering- have lead to a description of the vibrations of lawsonite. The bands lying in the frequency range ($600\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) have been attributed to specific stretching vibrations of the Si_2O_7 units present in the structure. These results, combined with Brillouin measurements, will enable us to propose a density of state for lawsonite which can then be used for modelling its thermodynamic properties.

Figure caption

Fig. 1. Structure of lawsonite viewed along the y axis (after Baur, 1978). Coordinates of atoms are given as percentage of b.

Fig. 2. IR powder spectra of lawsonite in KBr pellets ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) and in polyethylene substrate ($50\text{-}700\text{ cm}^{-1}$).

Fig. 3. Reflection spectra of lawsonite with the electric vector of the infrared radiation oriented parallel to the a, b, and c axes of lawsonite.

A. Low-frequency region.

B. Mid-frequency region, resulting of the addition of two spectra : $100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ and $700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$.

Fig. 4. Typical micro-Raman spectra of lawsonite obtained from petrographic thin-sections. A. Three spectra are added: 80-500 cm^{-1} , 500-1000 cm^{-1} and 1000-1400 cm^{-1} .

B. H_2O bending.

C. OH and H_2O stretching region.

Fig. 5. Oriented Raman spectra of lawsonite in the high frequency region.

A,B,C: A_g modes. D: B_{1g} modes. E: B_{2g} modes. F: B_{3g} modes.

Table 1. Classification of normal modes of lawsonite (factor group D_{2h}) by site group analysis. For each isolated group (Si_2O_7 , OH and H_2O), the modes are classified as translational, rotational and internal. For Al and Ca atoms, only translations are taken into account.

Table 2. Vibrational infrared frequencies of lawsonite and possible assignments.

LR = polarized absorption data from Labotka and Rossman (1974). vs = very strong. s = strong. sh = shoulder. The mode at 1024 cm^{-1} may also be an overtone of the 512 cm^{-1} mode. Frequencies are listed in cm^{-1} .

Table 3. Vibrational Raman frequencies of lawsonite, symmetry types and possible assignments. Frequencies in cm^{-1} .

Table 4. Symmetry types of the stretching vibrations of free Si_2O_7 in the C_{2v} configuration (after Lazarev, 1972).

Table 5. Stretching frequencies of Si_2O_7 in some minerals with their assignment. References, 1: Lazarev, 1974; 2: Lazarev, 1972; 3: Gabelica-Robert and Tarte, 1981; 4: Gabelica-Robert and Tarte, 1979; 5: Hofmeister, 1987.

References

- Baur, W. H. (1978) : Crystal structure refinement of lawsonite. *Amer. Min.*, **63**, 311-315.
- Bremard, C., Dhamelincourt, P., Laureyns J. and Turnell, G. (1985) : The effect of high numerical aperture objectives on polarization measurements in micro Raman spectrometry. *Appl. Spectros.*, **39**, 6, 1036-1039.
- Bremard, C., Laureyns, J. and Turnell, G. (1987) : Polarisation rectiligne en microspectrométrie Raman. II. Echantillons anisotropes. *Canadian J. Spectros.*, **32**, 3, 70-78.
- Farmer, V. C. (1974) : The infrared spectra of minerals. *Mineralogical Society*, 539 p.
- Fateley W. G., Dollish, F. A., MC Devitt M. T. and Bentley, F. F. (1972) : Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations : the correlation method. Wiley Interscience, John Wiley and Sons, Inc.
- Gabelica-Robert, M. and Tarte, P. (1979) : Synthesis, X Ray-diffraction and vibrational study of silicates and germanates isostructural with kentrolite $Pb_2Mn_2Si_2O_9$. *J. Sol. State Chem.*, **27**, 123-135.
- Gabelica-Robert, M. and Tarte, P. (1981) : Vibrational spectrum of fresnoïte ($Ba_2TiOSi_2O_7$) and isostructural compounds. *Phys. Chem. Minerals*, **7**, 26-30.
- Hofmeister, A.M. (1987) : Single-crystal absorption and reflection infrared spectroscopy of forsterite and fayalite. *Phys. Chem. Minerals*, **14**, 499-513.
- Horiuchi, H. and Sawamoto, H. (1981) : $B.Mg_2SiO_4$: single-crystal X-Ray diffraction study. *Amer. Min.* , **66**, 568-575.
- Iishi, K. (1978).- Lattice dynamics of forsterite. *Amer. Min.* , **63**, 1198-1208.
- Kieffer S. W. (1979) : Thermodynamics and lattice vibrations of minerals : 3. Lattice dynamics and an approximation for minerals with application to simple substances and framework silicates. *Rev. Geophys. Space Phys.* , **17**, 35-59.
- Kieffer, S. W. (1980) :- Thermodynamics and lattice vibrations of minerals : 4. Application to chain and sheet silicates and orthosilicates. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **18**, 862-886.
- Labotka, T. C. and Rossman, G. R. (1974) : The infrared pleochroism of lawsonite : the orientation of the water and hydroxide groups. *Amer. Min.*, **59**, 799-806.
- Lazarev, A. N. (1972) : Vibrational spectra and structure of silicates. Consultant Bureau, New-York, London, 302 p.
- Lazarev, A.N. (1974) : The dynamics of crystal lattices *in*: The Infrared Spectra of Minerals- V.C. Farmer, ed., mineralogical society, p. 69-85.
- Moenke, H. (1962) : Mineralspektren. Akademie-verlag, Berlin, 41 p.

- Nitsch, K. H. (1972) : Das P.T.X_{CO2} Stabilitätsfeld von Lawsonit. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **34**, 116-134.
- Perkins, D., Westrum, E. F. and Essene, E. J. (1980) : The thermodynamic properties and phase relation of some minerals in the system CaO.Al₂O₃.SiO₂H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 61-84.
- Sharma, S. K., Yoder, H. S., Matson, D. W. (1988) : Raman study of some melilites in crystalline and glassy states. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1961-1967.
- Tarte, P. (1974) : Infrared spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetraedra and AlO₆ octahedra. *Spectrochim. Acta*, **23A**, 2127-2143.
- Tarte, P., Pottier, M. J. and Proce, A. M. (1973) : Vibrational studies of silicates and germanates. V.I.R. and Raman spectra of pyrosilicates and pyrogermanates with a linear bridge. *Spectrochim. Acta*, **29A**, 1017-1027.
- Vedder, W. and MC Donald, R. S. (1963) : Vibrations of the OH ions in muscovite. *J. Chem. Phys.*, **38**, 1583-1590.

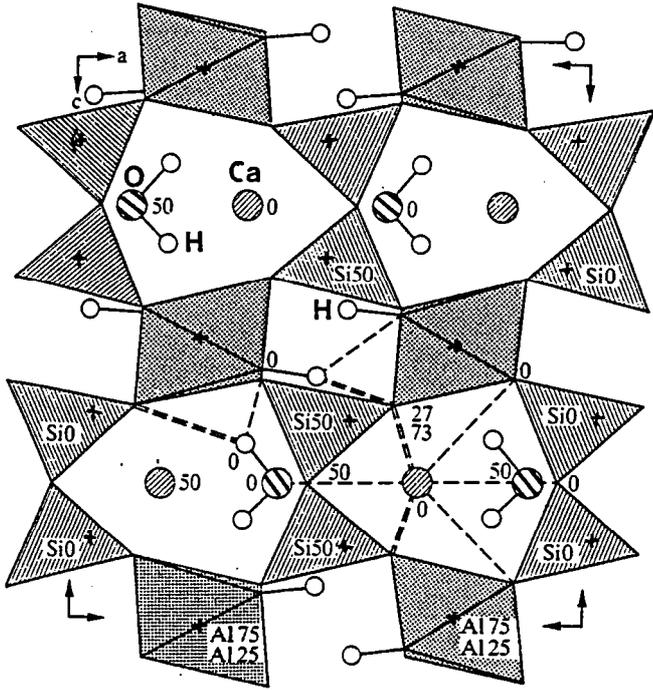


Fig. 1

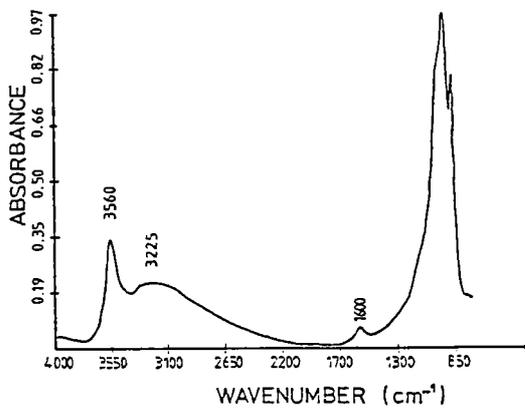
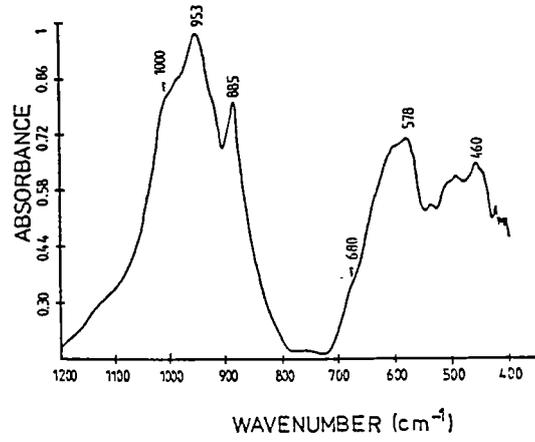
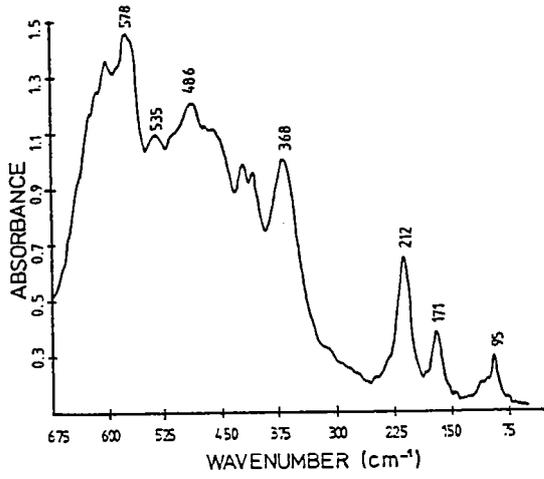
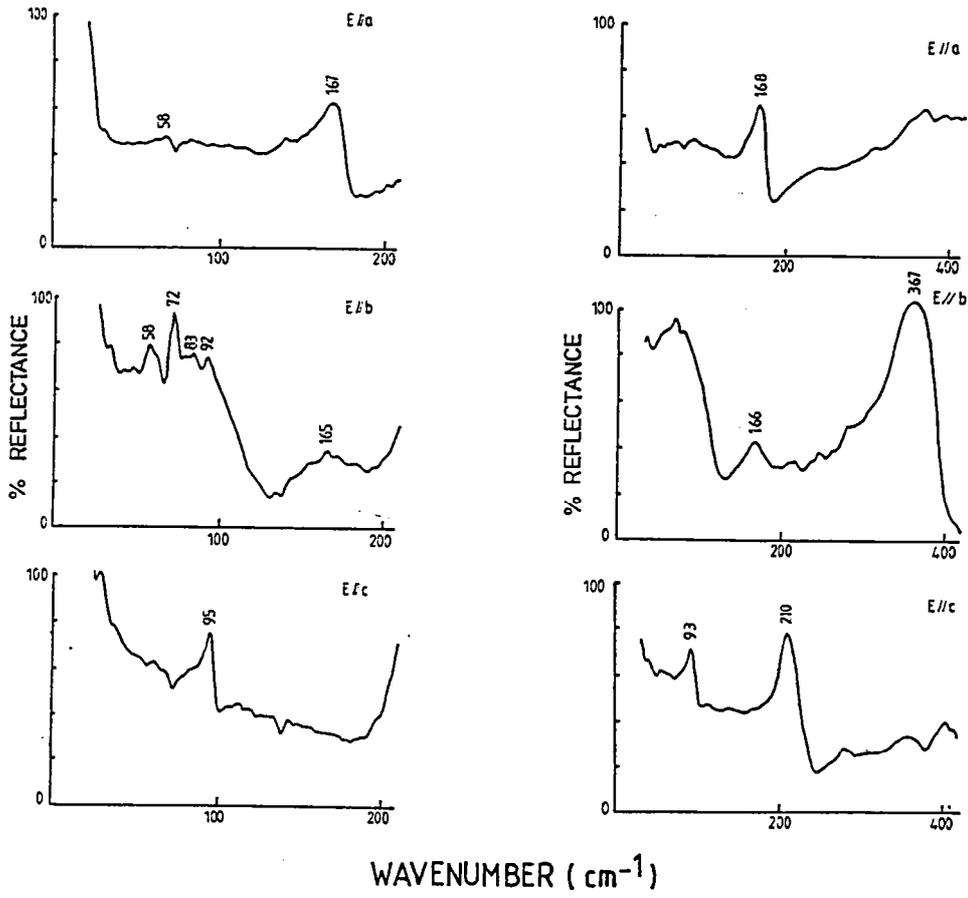


Fig. 2

A



B

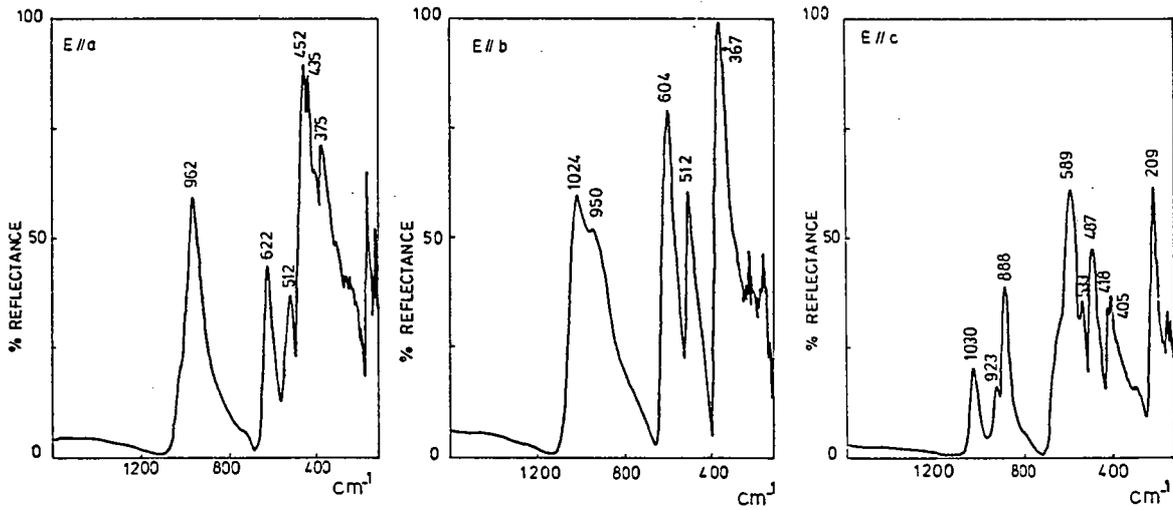


Fig. 3

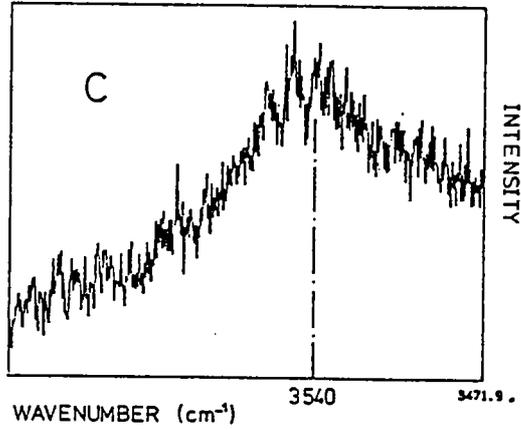
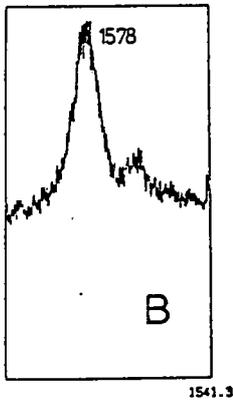
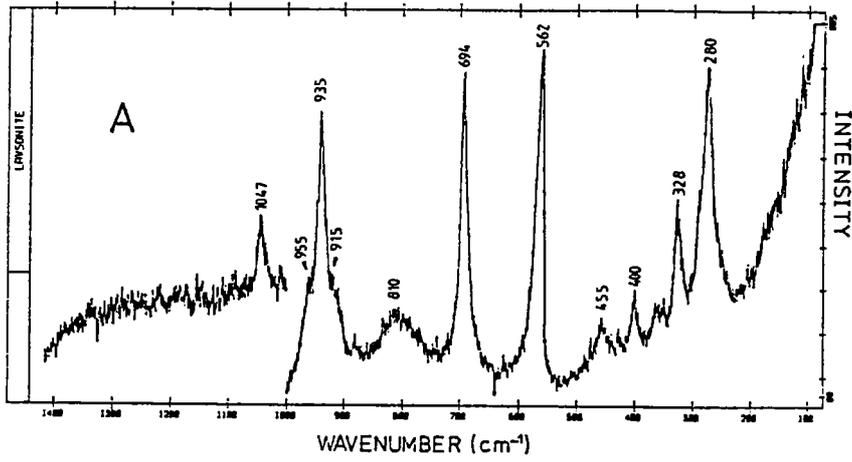


Fig. 4

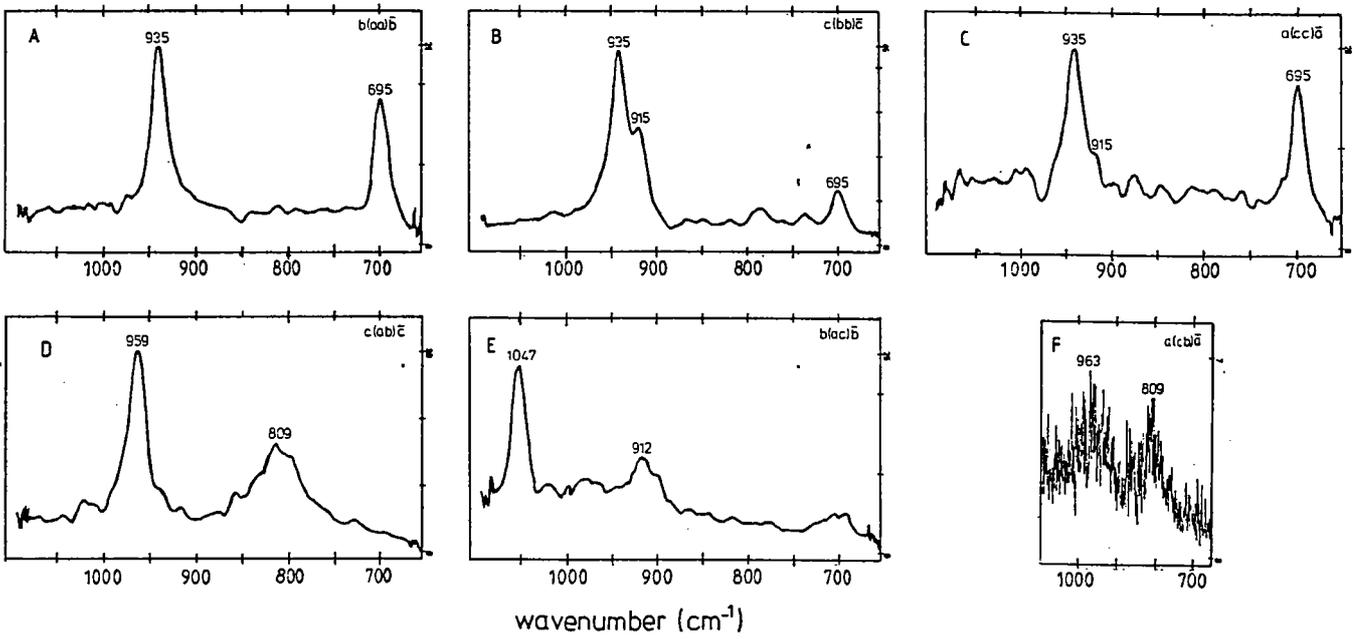


Fig. 5

	rot.	transl.	int. modes	mol. group	site group	fact. group
Si2O7	0	1	7	A1	A1	Ag B3u
	1	0	4	A2	A2	B3g Au
	1	1	6	B1	B1	B2g B1u
	1	1	4	B2	B2	B1g B2u
H2O	0	1	2	A1	A1	Ag B3u
	1	0	0	A2	A2	B3g Au
	1	1	1	B1	B1	B2g B1u
	1	1	0	B2	B2	B1g B1u
OH	1	2	1	A'	A'	Ag B2g B1u B3u
	1	1	0	A''	A''	B1g B3g Au B2u
Al	0	3	0		Au	Au B1u B2u B3u
Ca	0	1	0	A1		Ag B3u
	0	0	0	A2		B3g Au
	0	1	0	B1		B2g B1u
	0	1	0	B2		B1g B2u

Table 1

LR	this work						
	powder	powder	reflection	TO	LO	symmetry	assignment
			58			B2u	
			72			B2u	
			83			B2u	
100	95		95			B1u	
170	171		167	167	178	B3u	
210	212		209	206	237	B1u	
			300?	300?		B1u	
360	368		367	343	397	B2u	
			375	355		B3u	
	407		405	405		B1u	
420	420		418	418	430	B1u	
			435	400		B3u	
	460		452	425	494	B3u	
490	486		487	480	510	B1u	
	500 sh		512	495	523	B2u	
			512	508	552	B3u	
	536		536	533	545	B1u	
570	578 s		589	565	682	B1u	
600	605 sh		604	573	643	B2u	
	614 sh		622	602	653	B3u	vs Si-O-Si
880	885 vs		888	881	906	B1u	v's SiO3
	915 sh		923	919	940	B1u	v'as SiO3
950	953 vs		950	910?	1072?	B2u	vas SiO3
			sh			B3u	vs SiO3
	980 sh		963	930	1041	B3u	vas SiO3
1000	1000 sh		1024	910?	1072?	B2u	δ OH?
			1030	1017	1048	B1u	vas Si-O-Si
1600	1600		1620 LR			B3u	δ H2O
			3070 LR			B1u	vas H2O
3250	3225		3250 LR			B3u	vs H2O
3560	3560		3560 LR			B1u, B3u	v OH

Table 2

frequency	symmetry	assignment
90		
115		
145-150		
280		
289		
328		
372		
400		
455		
461		
508		
562		
578		
638		
694	Ag	vs Si-O-Si
809	B1g, B3g?	v AlO6
912	B2g	v's, v'as SiO3
916	Ag	vs SiO3
936	Ag	vas SiO3
959	B1g	vas SiO3
963	B3g?	v'as SiO3
1047	B2g	vas Si-O-Si
1578		- H2O
3554		

Table 3

motion	symmetry type
vs Si-O-Si	A1
vas Si-O-Si	B1
vs SiO3	A1
v's SiO3	B1
vas SiO3	A1, B2
v'as SiO3	A2, B1

Table 4

compound	isolated Si2O7		thortveitite		fresnoite		krentolite		bertrandite	
	D3d	C2h	C2h		C2v		C2v		C2v	
	calculated		calc.	IR	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
vas Si-O-Si	1159	1166	1166	1169	1039	----	1027	---	1093	1076
v'as SiO3	964	937	962	975	---	994	933	942	1029	----
vas SiO3	964	928	956	---	915	928	901	---	1013	----
vs SiO3	883	824	857	---	861	860	885	887	987	990
v's SiO3	820	805	846	852	968	960	875,830	820	939,901	928
vs Si-O-Si	611	618	639	---	665	666	690	689	638,688	694
ref.	1		2		3		4		5	

Table 5

2) Commentaires : limites des méthodes spectroscopiques

Cet article illustre quelques difficultés fréquemment rencontrées : certaines tiennent à l'échantillon lui-même, d'autres au dispositif expérimental.

Tout d'abord, aussi bien en Raman qu'en IR, le nombre de raies résolues est largement inférieur à celui prévu par la théorie : 24 sur 51 en Raman et seulement 21 sur 49 en transmission IR sur poudres. Probablement, certaines d'entre elles ne peuvent pas être détectées par les appareils en raison de leur trop faible intensité; d'autres ont des fréquences proches et sont masquées dans une seule bande de grande largeur : les spectres polarisés permettent de les discriminer en fonction de leur symétrie : ainsi, les deux épaulements de la raie à 935 cm^{-1} , seulement soupçonnés dans le spectre Raman non orienté, apparaissent nettement dans les symétries A_g et B_{1g} . Des observations identiques peuvent être faites sur les spectres de réflexion IR où, en tout, 31 bandes sont décelables. L'enregistrement de spectres à très basses températures pourrait peut-être, en réduisant la largeur des bandes, lever partiellement ces difficultés.

D'autre part, avec les appareils utilisés, les fréquences inférieures à 100 cm^{-1} sont difficilement accessibles : elles sont, en diffusion Raman, masquées par le rayonnement Rayleigh et, en absorption IR limités par la détection de l'instrument : en deçà de 80 à 70 cm^{-1} le rapport signal/bruit devient trop important pour que le spectre soit significatif. Un autre enregistrement, effectué sur un autre appareil entre 0 et 200 cm^{-1} , soulève un problème supplémentaire : des interférences "noient" la réponse de l'échantillon (Fig. II.1). Les spectres de réflexion apportent une solution : des raies sont détectées jusqu'à 58 cm^{-1} mais là subsiste la question de la qualité de l'échantillon qui, étant d'origine naturelle, contient un certain nombre d'inclusions et de microfractures.

Enfin, une différence de plusieurs cm^{-1} est observée entre les pics de réflexion et les bandes d'absorption. Les fréquences de ces dernières sont généralement proches des celles des modes transverses, mais, étant donné la largeur des bandes, ne peuvent pas toujours être pointées avec précision.

CONCLUSION

Les méthodes spectroscopiques IR et Raman appliquées à la lawsonite conduisent à une description plus précise du domaine spectral de haute fréquence. L'ensemble des bandes entre 850 et 1100 cm^{-1} peut effectivement être attribué à des modes d'étirement de Si_2O_7 ; de la même manière, les modes internes de OH

et H_2O sont aisément identifiables. La décomposition du spectre de vibration en différentes régions caractéristiques est donc tout à fait justifiée; elle sera utilisée dans le chapitre suivant pour modéliser les propriétés thermodynamiques du minéral.

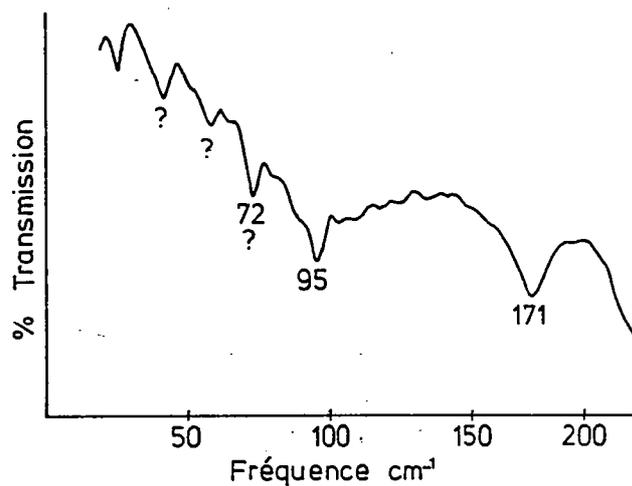


Fig. II.1: Spectre IR basses fréquences de la lawsonite. Des bandes d'interférence masquent les raies propres de l'échantillon.

DES VIBRATIONS AUX PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

I. LES SPECTRES DE VIBRATIONS : UNE IMAGE DE L'ENERGIE INTERNE

L'énergie interne U d'un solide quelconque est la somme des énergies cinétique et potentielle des liaisons chimiques qui le constitue. Or, comme il a été noté au premier chapitre, ces liaisons chimiques déterminent le spectre de vibration de ce solide. Il s'agit donc de définir un modèle mathématique qui permette de remonter du spectre de vibration à l'énergie interne. Dès lors, le calcul de la capacité calorifique à volume constant C_V et de l'entropie harmonique S_V est immédiat puisque :

$$C_V = (\delta U / \delta T)_V \quad (1) \quad \text{avec} \quad U = U_T + U_0$$

où T est la température
absolue
et U_0 l'énergie à 0K

et

$$S_V = \int_0^T C_V / T \, dT \quad (2)$$

En théorie, U_T est égale à la somme, sur l'ensemble des vibrations, du nombre d'oscillateurs par unité de fréquence multipliée par l'énergie E_i d'un oscillateur à cette fréquence. L'énergie moyenne E_i d'une population d'oscillateurs harmoniques de fréquence ν , régie par une distribution de Maxwell-Boltzman est, à la température T , égale à :

$$E_i = h \nu \left[\frac{1}{2} + (\exp(h\nu/kT) - 1)^{-1} \right] \quad (3)$$

L'énergie interne d'un cristal de N atomes ($3N$ oscillateurs) s'écrit alors :

$$U = U_0 + \sum^{3N} h \nu_{(K)} \left[\frac{1}{2} + (\exp(h\nu_{(K)}/kT) - 1)^{-1} \right] \quad (4)$$

où $\nu_{(K)}$ décrit la fréquence du phonon dans la zone de Brillouin

S'il existe une distribution continue des fréquences dans un domaine $(\nu, \nu + d\nu)$, elle définit une densité d'états vibrationnels $g(\nu)$ dont les spectres IR et Raman fournissent une "photographie" à $K = 0$. $g(\nu)d\nu$ est le nombre de modes ayant une fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$. L'équation (4) devient :

$$U = U_0 + \int_0^{\nu_{\max}} h \nu \left[\frac{1}{2} + (\exp(h\nu/kT) - 1)^{-1} \right] g(\nu) d\nu \quad (5)$$

avec $\int_0^{\nu_{\max}} g(\nu) d\nu = 3N$

La chaleur spécifique à volume constant s'obtient en différentiant l'équation (5) :

$$C_V = k \int_0^{\nu_{\max}} (h\nu/kT)^2 \exp(h\nu/kT) [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-2} g(\nu) d\nu$$

Notons que U et C_V ne dépendent que de la température et de la fréquence des modes de vibration.

Le problème se ramène alors à la question suivante : quelle est l'expression mathématique qui décrit de manière appropriée la densité d'états $g(\nu)$?

II. MODELES DYNAMIQUES DE SOLIDES

1) Le modèle d'Einstein (1907)

C'est le modèle le plus simple : chaque liaison vibre comme un oscillateur harmonique à 3 degrés de liberté de fréquence ν . L'énergie totale d'un solide à N atome s'écrit alors :

$$U = 3N \quad h \nu / (e^{h\nu/kT} - 1) + U_0$$

et, par dérivation :

$$C_V = 3Nk (h\nu/kT)^2 (e^{h\nu/kT} - 1)^{-2}$$

Adapté aux solides simples, le modèle d'Einstein rend compte du comportement de la capacité calorifique molaire ($N =$ nombre d'Avogadro N_A) à haute température :

$$\text{quand } T \rightarrow \infty, C_V \rightarrow 3 N_A k = 3 R$$

(loi de Dulong et Petit)

En revanche, pour les basses températures, la capacité calorifique d'Einstein ne vérifie pas la proportionnalité en T^3 mesurée expérimentalement.

2) Le modèle de Debye (1912) (Fig. I.1)

Le modèle de Debye repose sur deux principes :

(1) une dispersion linéaire de la fréquence au sein de la zone de Brillouin telle que $\nu = vK/2\pi$ où v est la célérité de l'onde (en réalité, valable uniquement pour des phonons acoustiques pour lesquels $\nu = 0$ quand $K = 0$).

(2) une distribution uniforme des vecteurs K dans l'espace réciproque dont la première zone de Brillouin est remplacée par une sphère de même volume $V_R ((4/3)\pi R K_{\max}^3 = V_R = (2\pi)^3/V$ si V est le volume de la maille).

La densité d'états est alors une fonction quadratique de la fréquence :

$$g(\nu) = 3NV / (2\pi)^2 v^3 \cdot \nu^2$$

$$\text{et } C_V = 9Nk (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta/T} x^4 e^x / (e^x - 1)^2 dx \quad \text{où } x = h\nu/kT$$

$$\text{soit } C_V = 3Nk D(\theta/T)$$

θ_D est appelée *température de Debye* et est définie par $h/(2\pi k) (6\pi^2 N/V)^{1/3} v$ et $D(\theta/T)$ est la fonction de Debye.

Contrairement au modèle d'Einstein, le modèle de Debye décrit correctement le comportement de la capacité calorifique à basse température, proportionnelle à $(T/\theta)^3$. Il conserve également la limite de Dulong et Petit pour les températures élevées. Il est cependant une théorie des modes acoustiques : or, si dans un métal à 1 atome par maille élémentaire ce sont les seuls modes existant, ce n'est plus le cas dans les silicates où la plupart des $3N$ phonons sont des phonons optiques.

3) Le modèle de Kieffer et ses dérivés (Fig. I.2)

(Kieffer 1979a, 1979b, 1979c, 1980 et 1982)

Ce modèle inclut la participation des modes optiques à l'énergie interne et est donc bien adapté aux composés complexes que sont les silicates.

3.1) modes acoustiques

Les modes acoustiques sont traités en trois branches distinctes (correspondant aux trois vitesses des ondes transversales (v_1) et longitudinales (v_2 , v_3)) par un modèle de Debye modifié : en limite de zone, ces branches atteignent

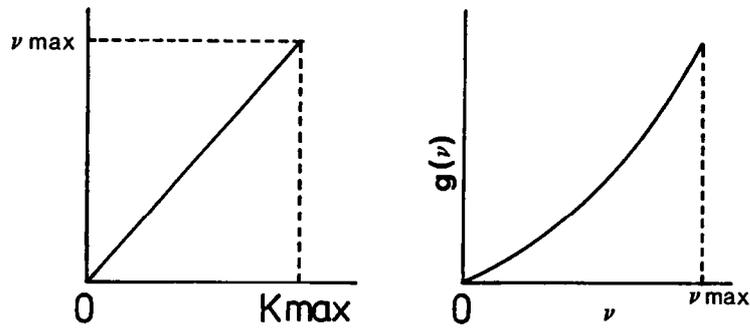


Fig. I.1: Modèle de Debye : dispersion linéaire de la fréquence dans la zone de Brillouin et densité d'états.

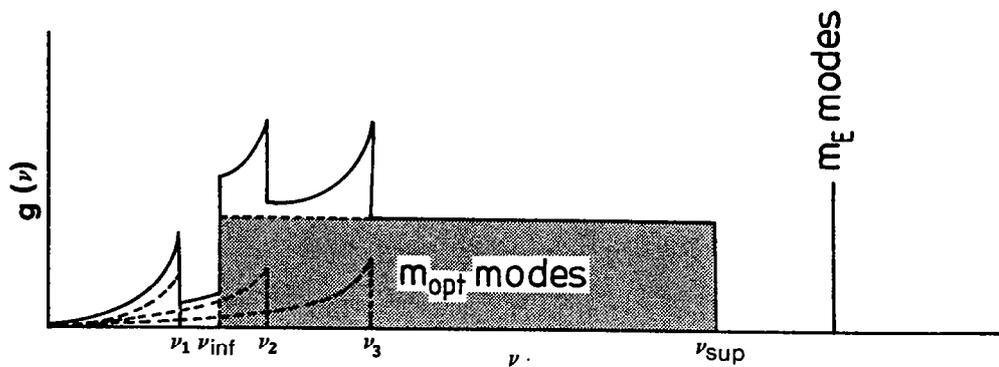


Fig. I.2: Modèle de Kieffer : la densité d'états est la somme de :
 - 3 branches acoustiques de fréquence maximale ν_1, ν_2, ν_3
 - 1 (ou plusieurs) continuum optique(s) d'extension $[\nu_{inf}, \nu_{sup}]$ et contenant m_{opt} modes (en grisé).
 - 1 (ou plusieurs) oscillateur(s) d'Einstein contenant chacun m_E modes.

la fréquence maximale de $\nu_{i\max} = v_i K_{\max}^2 / \pi$ avec une relation de dispersion, non plus linéaire mais sinusoïdale et telle que $\nu_i = \nu_{i\max} \sin(K/K_{\max} \pi / 2)$

La densité d'états acoustiques devient :

$$g_{ac}(\nu) = \frac{3}{N} \left(\frac{2}{\pi} \right)^3 \sum_{i=1}^3 (\sin^{-1}(\nu_i / \nu_{i\max}))^2 (\nu_i^2 - \nu_{i\max})^{-\frac{1}{2}}$$

3.2) modes optiques

En théorie, chacune des fréquences observées dans les spectres peut être attribuée à l'un des $3N-3$ modes optiques de la maille. En réalité, en raison du nombre généralement élevé d'atomes dans la maille, particulièrement dans les silicates, une énumération aussi précise des fréquences est rarement envisageable. Celles des fréquences qui peuvent être identifiées et précisément attribuées à des vibrations déterminées (étirement Si-O, par exemple) sont traitées comme des oscillateurs d'Einstein. Ces oscillateurs sont pondérés par le nombre m_E de modes qu'ils contiennent et la densité d'états de l'ensemble des oscillateurs s'écrit :

$$g_E(\nu) = \sum m_E \delta(\nu - \nu_E) \text{ où } \delta \text{ est la fonction de Dirac}$$

Les $3N-3-\sum m_E$ modes optiques restants sont supposés uniformément répartis dans un ou plusieurs domaines de fréquences $[\nu_i \text{ inf } \nu_i \text{ sup}]$, dont les bornes sont estimées à partir des spectres vibrationnels. La densité d'états $g_{opt}(\nu)$ est une fonction constante entre $\nu_i \text{ inf}$ et $\nu_i \text{ max}$ et nulle à l'extérieur des bornes. Elle est pondérée par le nombre m_{opt} d'oscillateurs dans le continuum, soit pour 1 continuum :

$$g_{opt}(\nu) = 0 \quad \nu < \nu_i \text{ inf} \quad \nu > \nu_i \text{ max}$$

$$g_{opt}(\nu) = m_{opt} / (\nu_i \text{ sup} - \nu_i \text{ inf}) \quad \nu_i \text{ inf} < \nu < \nu_i \text{ sup}$$

La somme des m_{opt} de tous les continuum est naturellement égale à $3N-3-\sum m_E$.

Les expressions harmoniques de l'énergie interne U_h , de la capacité calorifique à volume constant C_V et de l'entropie S_V sont données dans le tableau II.1. En pratique, l'énergie interne et les fonctions thermodynamiques qui en découlent sont alors calculées au moyen de méthodes d'intégration numériques de la densité d'états. Ce modèle ne prend pas en compte les effets d'anharmonicité sur le calcul de C_V .

Le nombre de paramètres à ajuster est nettement augmenté par rapport au modèle de Debye : outre la connaissance des paramètres de maille, des vitesses acoustiques ou des constantes élastiques, une étude détaillée des spectres de vibration est nécessaire pour :

- (1) identifier d'éventuels modes à traiter comme des oscillateurs d'Einstein
- (2) fixer le nombre et les bornes des continua.

Le dénombrement par la méthode du site s'avère être un outil efficace pour la détermination des m_E et m_{opt} .

Les méthodes de calcul par intégration de la densité d'états fournissent des valeurs thermodynamiques à *volume constant*. Les valeurs mesurées expérimentalement (calorimétrie) et utilisées pour le calcul des équilibres de phases sont les valeurs à *pression constante* (C_p et S). Le facteur de correction lié au changement de volume est aisément calculable sachant que :

$$C_p = C_V + \int_0^T TV(T) \alpha(T)^2 K(T) dT$$

$$S = S_V + \int_0^T V(T) \alpha(T)^2 K(T) dT$$

où T est la température absolue, $V(T)$ le volume spécifique, $\alpha(T)$ et $K(T)$ les coefficients de dilatation thermique et d'incompressibilité.

L'utilisation de ce modèle a fait l'objet de publications récentes, qui confirment son adéquation aux silicates et germanates : Akaogi et al., 1984; Ross et al., 1986; Ross et Navrotsky, 1987 ; Hofmeister et al., 1985; Hofmeister, 1987.

Energie interne molaire en excès à T

$$E_{ac} = 3NA \left(\frac{2}{\pi} \right)^3 \sum_{i=1}^3 \int_0^{\nu_{i\max}} \frac{[\sin^{-1}(\nu_i/\nu_{i\max})]^2 h\nu_i}{(\nu_i^2 - \nu_{i\max}^2)^{1/2} [\exp(h\nu_i/kT) - 1]} d\nu$$

$$E_{Einst} = \sum \frac{NA m_{Ei}}{Z} \frac{h\nu_i}{[\exp(h\nu_i/kT) - 1]} \quad E_{cont} = \sum \frac{NA m_{cpt}}{Z} \int_{\nu_{inf}}^{\nu_{sup}} \frac{h\nu}{(\nu_{sup} - \nu_{inf}) [\exp(h\nu/kT) - 1]} d\nu$$

Capacité calorifique molaire à volume constant

$$Cv_{ac} = 3NA \left(\frac{2}{\pi} \right)^3 \sum_{i=1}^3 \int_0^{\nu_{i\max}} \frac{[\sin^{-1}(\nu_i/\nu_{i\max})]^2 \exp(h\nu_i/kT)}{(\nu_i^2 - \nu_{i\max}^2)^{1/2} [\exp(h\nu_i/kT) - 1]^2} d\nu$$

$$Cv_{Einst} = \sum \frac{NA m_{Ei}}{Z} \frac{h\nu_i/kT \exp(h\nu_i/kT)}{[\exp(h\nu_i/kT) - 1]^2} \quad Cv_{cont} = \sum \frac{NA m_{cpt}}{Z} \int_{\nu_{inf}}^{\nu_{sup}} \frac{h\nu/kT^2 \exp(h\nu/kT)}{(\nu_{sup} - \nu_{inf}) [\exp(h\nu/kT) - 1]^2} d\nu$$

Entropie harmonique

$$Sv_{ac} = \frac{3NA}{T} \left(\frac{2}{\pi} \right)^3 \sum_{i=1}^3 \left[\int_0^{\nu_{i\max}} \frac{[\sin^{-1}(\nu_i/\nu_{i\max})]^2 h\nu_i}{(\nu_i^2 - \nu_{i\max}^2)^{1/2} [\exp(h\nu_i/kT) - 1]} d\nu - \int_0^{\nu_{i\max}} \frac{[\sin^{-1}(\nu_i/\nu_{i\max})]^2}{(\nu_i^2 - \nu_{i\max}^2)^{1/2}} \ln [1 - \exp(-h\nu_i/kT)] d\nu \right]$$

$$Sv_{Einst} = \sum \frac{NA m_{Ei}}{TZ} \left[\frac{h\nu_i \exp(h\nu_i/kT)}{\exp(h\nu_i/kT) - 1} - \ln [1 - \exp(-h\nu_i/kT)] \right]$$

$$Sv_{cont} = \sum \frac{NA m_{cpt}}{TZ} \left[\int_{\nu_{inf}}^{\nu_{sup}} \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1} d\nu - \int_{\nu_{inf}}^{\nu_{sup}} k \ln [1 - \exp(-h\nu/kT)] d\nu \right]$$

Tableau I.1: Expressions numériques de l'énergie interne molaire (E) de la capacité calorifique (C_V) et de l'entropie (S_V) molaires à volume constant dans un modèle de Kieffer. Chacune des fonctions thermodynamiques est la somme de 3 contributions : acoustique (ac), optique (opt) et Einstein (Einst).

NA = nombre d'Avogadro

N = nombre d'atomes par maille

Z = nombre de groupements formulaires par maille.

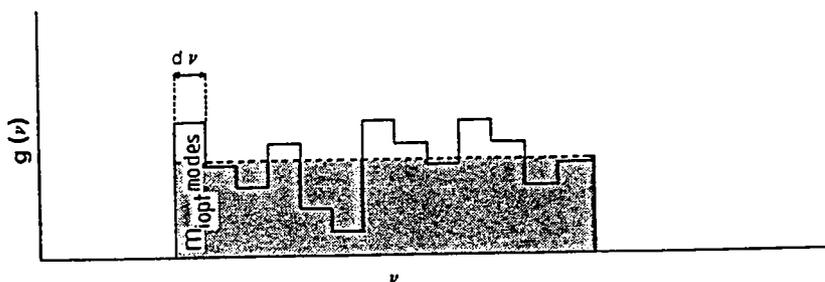


Fig. I.3: Modèle de Salje. Densité d'états optique constituée par la somme de petits continua $[\nu - d\nu, \nu + d\nu]$ contenant chacun $m_i OPT$ modes. Le domaine d'intégration est en fait équivalent à un seul continuum de densité constante, représenté en grisé.

3.3) quelques modifications au modèle de Kieffer

3.3.1) modèle de Salje

La représentation de $g_{\text{opt}}(\nu)$ par une fonction constante ne constitue-t-elle pas une simplification abusive? Certains auteurs (Salje et Viswanathan, 1976; Salje et Wernecke, 1982a et b) tentent de parvenir à une description plus précise de la densité d'états optique. Cela suppose de connaître, pour chaque fréquence du spectre observée, le nombre m_i de modes qui lui est associé. En assumant, pour chacun d'entre eux, une dispersion fixée, en l'absence de données de diffusion des neutrons, à une valeur arbitraire mais raisonnable, il est possible de décrire la densité d'état comme une succession de petits domaines $[\nu - d\nu, \nu + d\nu]$ dans laquelle elle est constante et égale à $m_i \text{opt}/d\nu$ (Fig. I.3). La suite du calcul est alors identique à celle exposée plus haut. Toutefois, comme une telle description de l'ensemble du spectre est quasi-impossible quand la structure de la maille devient complexe, un tel modèle ne sera pas retenu dans le cadre de ce travail.

3.3.2) rôle de l'anharmonicité (Guyot, 1988 ; Gillet et al., 1989)

L'anharmonicité est responsable de la variation de fréquence des phonons avec la température ($d\nu/dT$) et la pression ($d\nu/dP$). Le modèle de Kieffer classique néglige ces effets qu'il est pourtant possible de mesurer expérimentalement en enregistrant les spectres vibrationnel d'un échantillon placé dans une cellule saphir ou diamant ou dans une platine chauffante. Quelle influence l'anharmonicité a-t-elle sur les propriétés thermodynamiques des minéraux et comment l'évaluer en connaissant $d\nu/dT$ et $d\nu/dP$?

Une autre façon d'écrire l'énergie interne est

$$U_T = U_0 + k T (\delta \ln Z / \delta T)_V$$

où Z est la fonction de partition du solide. Soit, dans le cas d'un ensemble de i oscillateurs harmoniques, le produit des fonctions de partition de tous les oscillateurs :

$$Z = \prod (1 - e^{(-h\nu_i/kT)})^{-1}$$

d'où

$$U_T = U_0 - T \sum (h\nu_i e^{-h\nu_i/kT}) (1 - e^{h\nu_i/kT})^{-1} [(\delta \ln \nu_i / \delta T)_V - 1/T] \quad (6)$$

Les autres termes de cette équation étant connus, il reste à déterminer $a_i = (\delta \ln \nu_i / \delta T)_V$ qu'il est possible de décomposer en deux termes indépendants impliquant l'un, l'effet de la température et l'autre l'effet de la pression sur la fréquence ν_i .

$$a_i = \alpha K (\delta \ln \nu_i / \delta P)_T + (\delta \ln \nu_i / \delta T)_P$$

où α = coefficient de dilatation thermique et K = coefficient d'incompressibilité.

$$= \alpha [K (\delta \ln \nu_i / \delta P)_T + 1/\alpha (\delta \ln \nu_i / \delta T)_P]$$

$$\text{soit } a_i = \alpha (\gamma_{iT} - \gamma_{iP})$$

a_i est une mesure de l'effet de la température à *volume constant*.

γ_{iT} et γ_{iP} sont définis comme les paramètres de Gruneisen microscopiques respectivement à température et pression constantes et, de fait, expérimentalement accessibles. Notons le cas particulier, dit quasi harmonique, où $\gamma_{iT} = \gamma_{iP}$ soit $a_i = 0$.

L'équation (6) devient :

$$U_T = U_0 + \sum U_{hi} (1 - a_i T)$$

où U_{hi} est l'énergie interne harmonique d'un oscillateur d'Einstein $[h\nu_i + h\nu_i/(e^{h\nu_i/kT} - 1)]$

$$C'_V = \sum [C_{Vhi}(1 - a_i T) - a_i U_{hi}] - \sum a_i U_{hi} (\delta a_i / \delta T)_V \quad (7)$$

où C_{Vhi} est la capacité calorifique harmonique de l'oscillateur i . Comme il est rarement possible, dans les composés complexes, et en particulier les silicates, de connaître chacun des 3N-3 oscillateurs composant le spectre, des valeurs moyennes sont prises pour les variables de l'équation (7) qui devient :

$$C'_V = \sum [C_{Vh} (1 - \bar{a}_i T) - \bar{a}_i U_h] - \sum \bar{a}_i U_h (\delta \bar{a}_i / \delta T)_V$$

C_{Vh} et U_h sont les valeurs calculées pour chaque continuum au moyen du modèle de Kieffer décrit précédemment. \bar{a}_i est la valeur moyenne du facteur d'anharmonicité pour chaque continuum ($\bar{a}_i = \sum a_i / m_{opt}$). En général, a ne varie

pas avec T et le dernier terme de l'équation est nul.

Dans ce type de modèle, la capacité calorifique molaire à volume constant s'écarte de la Loi de Dulong et Petit à haute température et tend vers $3NR(1-2\alpha T)$. Dans les olivines par exemple (Gillet et al., 1989), l'écart est de 2% à 1000 K et de 7% à 2000 K : il est donc important d'en tenir compte. Toutefois, à des températures plus basses (< 1000 K), l'anharmonicité ne semble pas jouer un rôle considérable sur les propriétés thermodynamiques des minéraux.

Remarques :

1° Paradoxalement, ces calculs sont développés à partir de l'approximation harmonique : en fait, l'anharmonicité intervient sous forme de facteurs correctifs.

2° Pour obtenir la capacité calorifique à pression constante et l'entropie harmonique, il faut de plus leur additionner le terme correctif dû au changement de volume.

III. CAPACITE CALORIFIQUE ET ENTROPIE DE LA LAWSONITE

Ce chapitre se propose de calculer l'entropie et la capacité calorifique de la lawsonite à l'aide des méthodes exposées plus haut. A titre de comparaison seront successivement appliqués et discutés un modèle de Debye et un modèle de Kieffer harmonique.

Les valeurs obtenues seront comparées à celles mesurées par Perkins et al. en 1980. Celles-ci sont reportées dans le tableau III.1; l'incertitude expérimentale sur C_p est de 0.1% entre 20 et 300 K et croit de 0.5 à 1% entre 320 et 1000 K. A celle-ci s'ajoutent les sources de déviation liées à l'échantillon lui-même : présence de nombreuses petites inclusions, perte de H_2O au chauffage. Ainsi, entre 50 et 300 K, ces valeurs de C_p et S s'éloignent de 1 à 2% des mesures effectuées précédemment par King et Weller (1961).

T (K)	C_p J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	S J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
20	0.932	0.28
40	10.46	3.15
60	30.31	10.89
80	55.81	23.00
120	114.11	56.49
160	158.46	95.30
200	201.64	135.43
240	239.30	175.60
280	266.39	214.68
300	278.64	231.53
350	306.73	276.59
400	330.64	319.10
450	350.87	359.23
500	369.30	397.14
550	384.98	433.13
600	395.55	467.11

Tableau III.1 : valeurs de la capacité calorifique à pression constante et de l'entropie molaires de la lawsonite d'après les mesures de Perkins et al. (1980). De 0 à 280 K les valeurs sont les données brutes sans correction de composition au pôle pur.

1) Mesures préliminaires

Afin de comparer les valeurs expérimentales de C_p et S aux valeurs calculées par un modèle de Debye ou de Kieffer, le terme correctif doit être évalué. Il s'agit donc de déterminer le volume $V(T)$, le coefficient de dilatation thermique $\alpha(T)$ et la compressibilité $K(T)$.

1.1) dilatation thermique

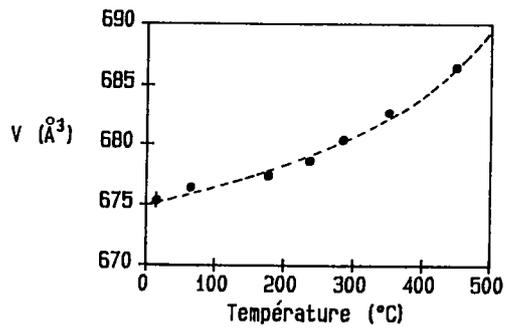
La dilatation thermique est calculée à partir de spectres de diffraction X enregistrés entre 15 et 449°C. L'échantillon est pressé à la surface d'une pastille de KCl. La position des pics de diffraction de KCl, tabulée précisément en fonction de T, sert de standard interne pour la mesure de l'angle de diffraction θ . Vingt-sept réflexions de la lawsonite sont indexées et un programme de régression par moindres carrés calcule la valeur des trois paramètres a, b, c de la maille à chaque température. La précision sur le volume V_M de la maille est de l'ordre de 0.07% ($\pm 0.5 \text{ \AA}^3$). Entre 15 et 449°C, V_M obéit à l'équation :

$$V_M(\text{\AA}^3) = 675.52 + 3.2204 \cdot 10^{-5} T + 4.7577 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (\text{Fig.III.1})$$

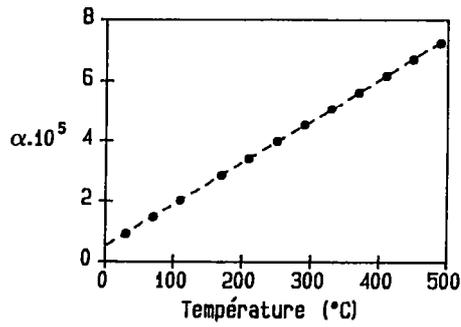
$$\alpha(T) = 1/V \, dV/dT$$

$$\alpha(T) = (0.499 + 0.014 T) 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
15	8.791 ± 0.003	13.131 ± 0.004	5.849 ± 0.002	675.313
65	8.799 ± 0.003	13.139 ± 0.004	5.850 ± 0.002	676.414
178	8.806 ± 0.005	13.140 ± 0.006	5.853 ± 0.003	677.420
237	8.809 ± 0.002	13.151 ± 0.004	5.857 ± 0.002	678.639
285	8.818 ± 0.004	13.159 ± 0.005	5.863 ± 0.002	680.418
350	8.831 ± 0.003	13.174 ± 0.004	5.867 ± 0.002	682.722
449	8.848 ± 0.005	13.195 ± 0.006	5.879 ± 0.003	686.464



$$V = 675.52 + 3.2204 \times 10^{-5} T + 4.7577 \times 10^{-5} T^2$$



$$\alpha \cdot 10^5 = 0.499 + 0.014 T$$

Fig. I.1: variation des paramètres de maille de la lawsonite en fonction de la température et dilatation thermique α .

En dessous de 0°C, la variation de volume est extrapolée par une droite (Fig. III.2B) et a une valeur constante de $(0.5) \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

1.2) incompressibilité

Aucune mesures de vitesses acoustiques ou de constantes élastiques de la lawsonite n'étant disponibles dans la littérature, l'incompressibilité K à température ambiante est évaluée à partir d'un spectre de diffusion Brillouin réalisé sur une lame mince (1mm) polie non orientée (Fig. III.2). Le faisceau incident est fourni par un laser à argon ($\lambda = 514.4 \text{ nm}$) et la lumière diffusée est collectée à 180°: de cette manière, seules les ondes longitudinales sont accessibles. Leur vitesse v_p est donnée par:

$$v_p = \lambda \nu_B / 2n \sin \theta / 2 \quad \text{ou } \nu_B \text{ est la fréquence Brillouin} = 39.8 \text{ GHz}$$

θ l'angle de diffusion (180°)
et n l'indice de réfraction

Cette équation ne tient pas compte de l'anisotropie de la lawsonite, n est un indice moyen pris égal à 1.675 (Deer et al., 1978) et v_p est alors de 6112 ms^{-1} .

L'incompressibilité est estimée au moyen des équations suivantes:

$$v_s = v_p / \sqrt{2} = (\mu/d)^{1/2}$$

$$\text{et } v_p = ((K + 4/3\mu)/d)^{1/2}$$

ou μ est le module de cisaillement
 v_s la vitesse des ondes transversales
et d la densité (3.08)

$$\text{soit: } K = (1/3d) v_p^2 = 38.6 \text{ Gpa}$$

La variation de K avec T n'a pas été mesurée, aussi l'incompressibilité sera-t-elle considérée comme constante.

La correction de C_V à C_P est calculée à chaque température avec les valeurs appropriées de V et α , seul K étant supposé constant: $C_P = C_V + KTV(T)\alpha(T)^2$.

2) Modèle de Debye

Les données nécessaires à l'application du modèle de Debye sont réunies, i.e la vitesse moyenne v des ondes acoustiques et le volume V de la maille primitive, sachant que:

$$V = V_M / 2 \quad \text{car la maille de lawsonite est une maille double}$$

$$\text{et } 3/v^3 = (1/v_p^3 + 2/v_s^3) \quad (v = 4700 \text{ ms}^{-1})$$

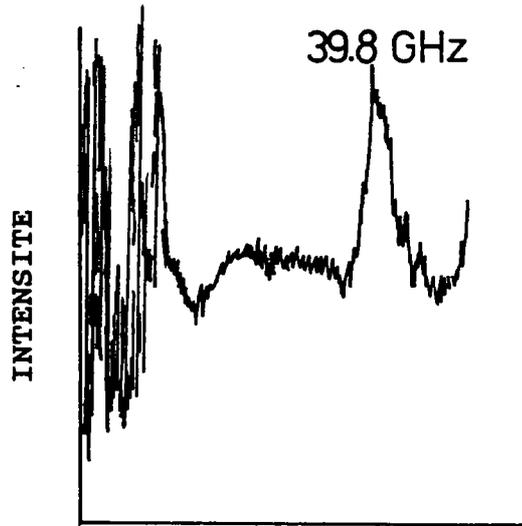


Fig. III.2: spectre de diffusion Brillouin (non orienté) de la lawsonite.

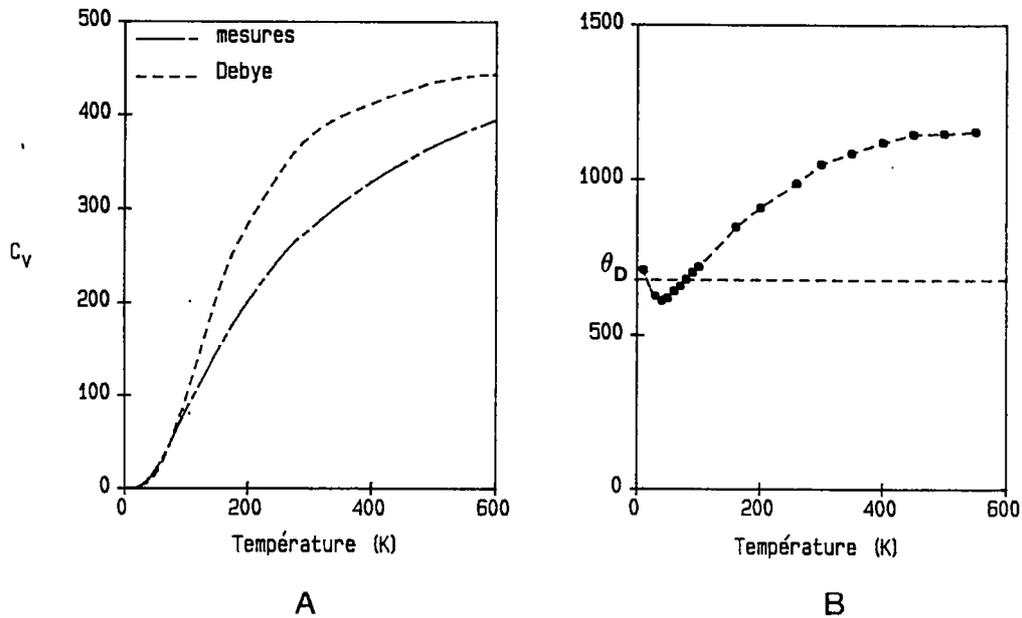


Fig. III.3: A. capacité calorifique de Debye de la lawsonite; au-delà de 200 K, le modèle de Debye surestime le C_v de 15 à 30%. B. valeurs de la température de Debye qui reproduiraient la capacité calorifique de la lawsonite. θ_D = température de Debye calculée de la lawsonite.

La température de Debye Θ , égale à $h/2\pi k (6\pi^2 N/V)^{1/3} v$ est de 676 K.

Ainsi que le montre la figure III.3A, les valeurs de C_V ainsi calculées sont loin de reproduire les valeurs mesurées corrigées de $KTV(T)\alpha(T)^2$: à 300 K, la capacité calorifique est surestimée d'environ 30% et à 600 K de 14%. Afin de mieux visualiser le comportement de C_V relativement à un modèle de Debye, sont reportées sur la figure III.3B les valeurs de Θ (Θ_{cal}) qui reproduiraient, par un modèle de Debye, le C_V mesuré à chaque température : au delà de 100K, Θ_{cal} est supérieur à Θ_D ce qui traduit la présence, dans la lawsonite, d'oscillateurs à des fréquences supérieures à ν_D ; aux basses températures en revanche, les valeurs de Θ_{cal} inférieures à Θ_D montrent qu'un trop grand nombre d'oscillateurs de fréquences proches de ν_D sont comptabilisés dans le modèle de Debye.

Ces conclusions sont évidentes au regard des spectres IR et Raman de la lawsonite -et plus généralement, de l'ensemble des silicates- (cf. 2^{ième} partie) qui montrent que les vibrations optiques sont réparties entre 100 et 1200 cm^{-1} .

3) Modèle de Kieffer

3.1) modes acoustiques

Les 3 vitesses acoustiques v_1 , v_2 , v_3 sont estimées à partir du spectre Brillouin au moyen des relations suivantes (Kieffer 1979a) :

$$\begin{aligned} v_3 &= v_p \\ 1/v_1^3 + 1/v_2^3 &= 2/v_s^3 \\ v_1 &> 0.8 v_s \end{aligned}$$

En supposant $v_1 = 0.9 v_s$, v_3 est de 6100 $m.s^{-1}$, v_2 de 5040 $m.s^{-1}$ et v_3 de 3890 $m.s^{-1}$. Les fréquences maximales atteintes en limite de zone de Brillouin, égales à $(v_i(6\pi^2/V)^{1/3})/\pi^2 c$ (en cm^{-1} , avec c = célérité de la lumière), sont de 73 cm^{-1} , 95 cm^{-1} et 115 cm^{-1} .

3.2) modes optiques

La maille de lawsonite contient 38 atomes et a donc 111 vibrations optiques.

Les positions des raies IR et Raman sont reportées sur la figure III.4. L'attribution des bandes de haute fréquence aux modes internes de OH, H₂O et Si₂O₇ est rappelée dans le tableau III.2.

Les modes identifiés avec précision et relativement isolés dans les spectres sont modélisés par des oscillateurs d'Einstein, de la manière suivante :

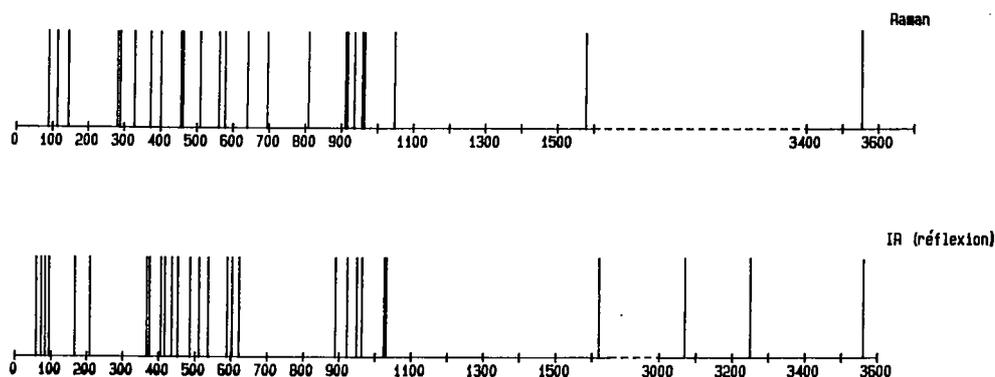


Fig. III.4: position (en cm^{-1}) des raies Raman et IR de la lawsonite.

mode de vibration	fréquence cm^{-1}	
	IR	Raman
ν_s Si-O-Si	622	695
ν_{as} Si-O-Si	1030	1047
ν_s SiO_3	≈ 880	916
ν'_s SiO_3	888	912
ν_{as} SiO_3	950	936
	962	959
ν'_{as} SiO_3	923	912
		963
δ H_2O	1620	1578
ν_s H_2O	3250	
ν_{as} H_2O	3070	
ν OH	3560	3540

Tableau III.2: rappel de l'attribution des bandes de haute fréquence de la lawsonite aux modes internes de Si_2O_7 , OH et H_2O . L'hypothèse d'une vibration de OH à 1024 cm^{-1} n'est pas retenue, car un tel mouvement n'est pas pris en compte dans le dénombrement (un seul mode interne de OH existe, l'étirement ν).

- ν_s Si-O-Si : 1030 et 1047 cm^{-1} , 1 mode chacun
- δ H₂O : 1600 cm^{-1} , 2 modes
- ν_{as} H₂O 3070 cm^{-1} , 2 modes
- ν_s H₂O 3250 cm^{-1} , 2 modes
- ν_{OH} , 3555 cm^{-1} , 4 modes

Les modes d'étirement symétriques et antisymétriques de SiO₃ (12 modes) sont groupés dans un petit continuum s'étendant de 880 cm^{-1} à 965 cm^{-1} . Il reste alors 87 vibrations optiques pour lesquelles aucune attribution de bandes n'est faite. Elles sont supposées uniformément réparties dans un continuum s'étendant de 58 cm^{-1} à 810 cm^{-1} (Fig. III.5A). La correction de S_V à S est supposée négligeable de 0 à 298 K (le calcul montre qu'à 298 K elle est de 0.01); de 298 à 600 K, elle est calculée en intégrant $KV(T)\alpha(T)^2$ au moyen d'une fonction spline.

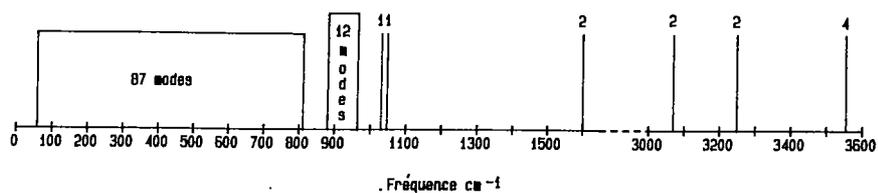
La capacité calorifique ainsi modélisée reproduit les valeurs mesurées de façon bien meilleure que le modèle de Debye (Fig. III.5B) excepté à basse température (< 120 K). A partir de 160 K l'écart aux données est inférieur à 2.8 % (tableau III.3). A plus haute température, des effets d'anharmonicité ne sont pas à exclure, ce que laisse d'ailleurs présager la forte croissance de α avec T.

T (K)	C_p J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	ΔC_p %	S J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	ΔS %
40	24.72	136	9.86	213
80	70.46	26	41.1	44
120	115.03	7	78.13	38
160	157.95	-0.4	117.15	23
200	197.57	-2	156.74	15
240	232.58	-2.8	195.93	11.4
280	262.53	-1.4	234.1	9
300	275.74	-1	252.40	9
350	304.80	-0.8	297.32	7.5
400	326.87	-1	339.40	6.3
450	345.42	-1.4	378.97	5.5
500	360.83	-2	416.24	4.8
550	373.99	-2.5	451.08	4.1
600	385.58	-2.2	484.28	3.5

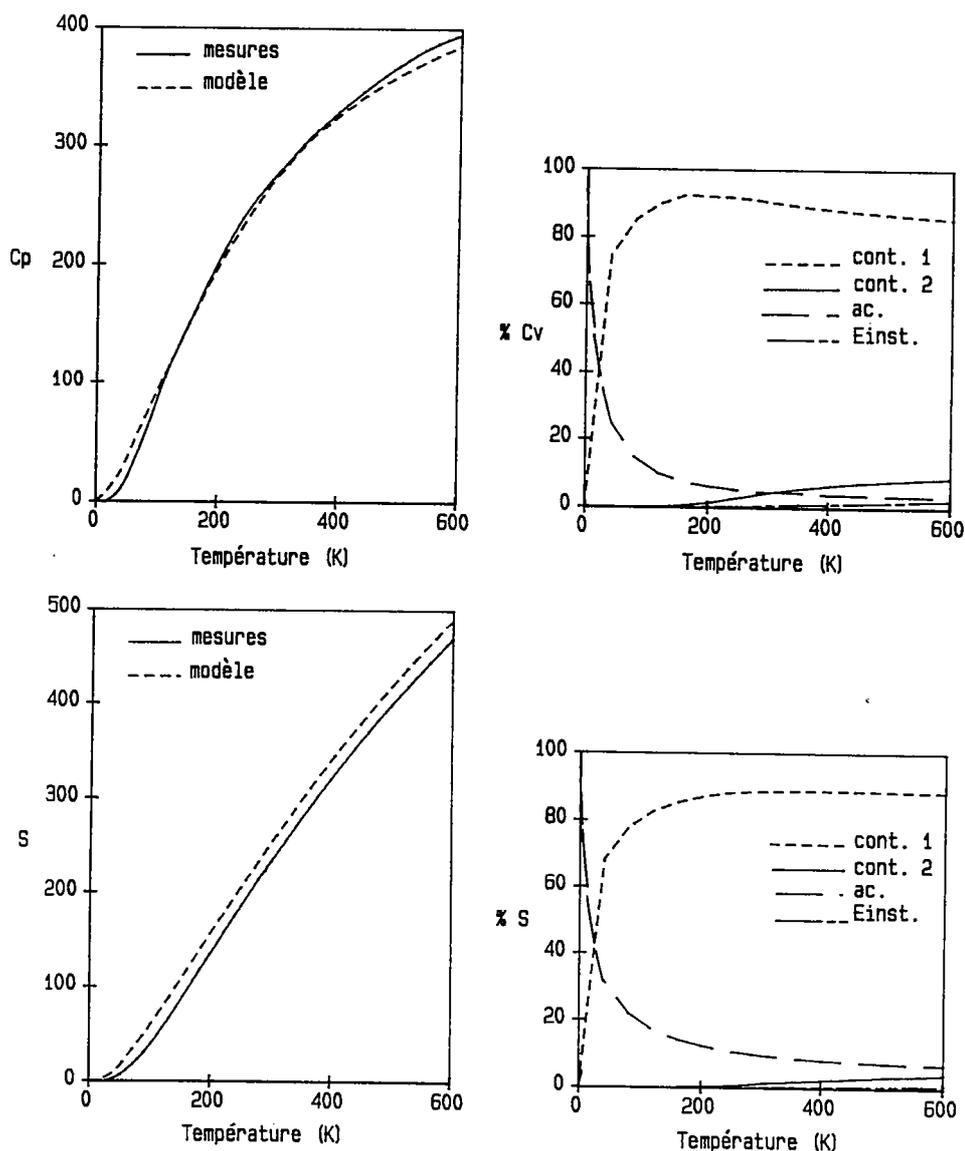
Tableau III.3 : Capacité calorifique (C_p) et entropie (S) molaires calculées à l'aide du modèle I.

$\Delta = (\text{valeur calculée} - \text{valeur mesurée}) / \text{valeur mesurée}$

Il apparaît que le modèle n'est pas fiable à basse température (jusqu'à 300 K) et moins précis sur l'entropie (environ 4% entre 300 et 600 K); plusieurs raisons peuvent l'expliquer :



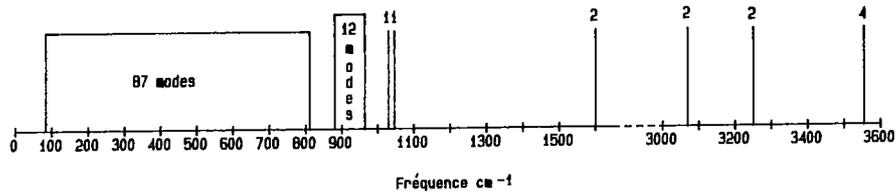
A



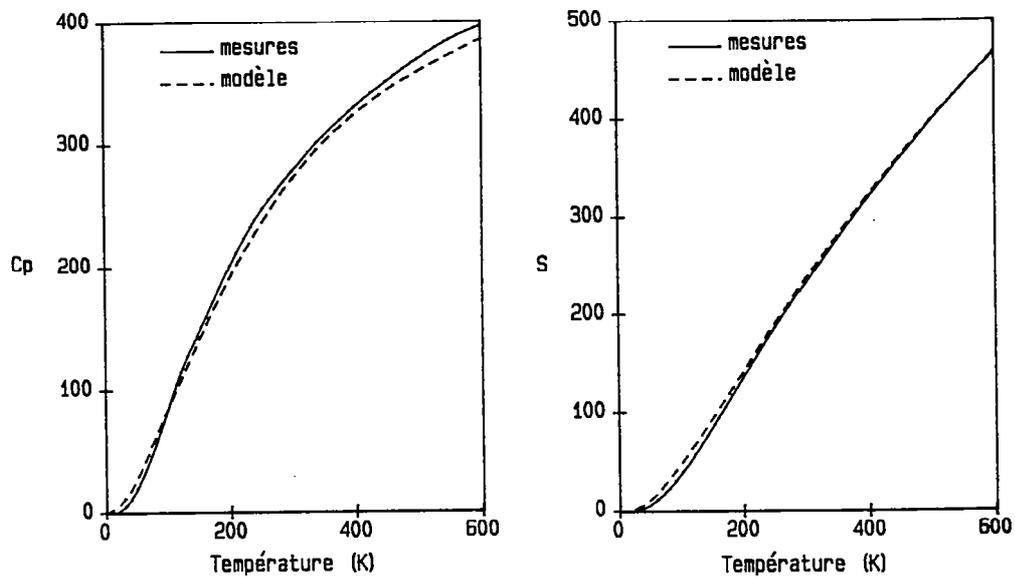
B

Fig. III.5 : A) Modèle 1 de densité d'états optique de la lawsonite : les modes internes de OH et H₂O ainsi que la vibration ν_{as} Si-O-Si sont traités comme des oscillateurs d'Einstein. Un continuum (cont. 2) s'étendant de 880 à 965 cm⁻¹ contient les 12 autres modes d'étirement de Si₂O₇. Les 87 modes restants sont répartis entre 58 et 810 cm⁻¹ (cont. 1).

B) Comparaison de la capacité calorifique (Cp) et de l'entropie (S) calculées par le modèle 1 et les mesures de Perkins et al. (1980) et contribution des différentes composantes de la densité d'états.



A



B

Fig. III.6: A) Second modèle de densité d'états optique dans la lawsonite. La borne inférieure du continuum de basse fréquence est à 85 cm^{-1} .

B) Capacité calorifique (C_p) et entropie (S) de la lawsonite calculées à l'aide du modèle 2.

- l'incertitude sur les fréquences calculées des modes acoustiques : à basse température, en effet, ceux-ci contribuent pour une part importante aux fonctions thermodynamiques (Fig. III.5B).

- une répartition non homogène des modes dans le continuum 1, dont la contribution à C_V et à S devient prépondérante dès 100 K (Fig. III.5B).

- l'existence de modes inactifs dont la fréquence demeure inconnue et qui seraient susceptibles de modifier les bornes du continuum 1.

- la dispersion des modes optiques dans la zone de Brillouin, parfois importante dans les silicates (jusqu'à 200 cm^{-1} dans le quartz par exemple); cette dispersion ne joue un rôle que si elle concerne les bornes des continua, et plus particulièrement celle de basse fréquence : ainsi un second modèle est proposé dans lequel la limite inférieure du continuum 1 est placée à 85 cm^{-1} (Fig III.6A et B). Dans cette hypothèse, la capacité calorifique reste dans la même gamme de valeurs que précédemment mais l'entropie, en revanche, se trouve sensiblement diminuée et s'écarte de moins de 2% des valeurs expérimentales à partir de 280 K (tableau III.4). Le modèle reste tout de même médiocre dessous 100 K pour les raisons invoquées plus haut.

T (K)	C_p $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	ΔC_p %	S $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	ΔS %
40	18.52	77	6.67	111
80	62.39	12	32.74	42
120	107.55	-6.4	66.58	15
160	151.49	-4.4	103.59	8.5
200	192.15	-4.4	141.84	8
240	228.07	1.9	180.13	2.5
280	258.78	2.7	217.66	1.4
300	272.31	-2.2	235.95	1.9
350	301.32	-1.6	280.16	1.3
400	324.62	-1.8	321.97	0.8
450	343.56	-1.9	361.23	0.5
500	359.27	-2.7	398.52	0.3
550	372.67	-3	433.02	0.0
600	384.45	-2.7	466.10	-0.2

Tableau III.4 : Capacité calorifique (C_p) et entropie (S) molaires calculées à l'aide du modèle 2.

$\Delta = (\text{valeur calculée} - \text{valeur mesurée}) / \text{valeur mesurée}$

CONCLUSION

Le modèle de Kieffer peut être utilisé raisonnablement pour estimer la capacité calorifique des silicates aux températures d'intérêt géologique (>300 K). La modélisation de l'entropie semble plus délicate, parce que plus sensible aux détails de la densité d'états déduite des spectres vibrationnels. Toutefois, une telle démarche peut servir à mesurer des effets relatifs entre minéraux à partir des différences observées dans les spectres ou à modéliser le rôle de différentes contributions à C_p et S . Le modèle prédit C_p et S sur une gamme étendue de température, ce que ne permettent pas les classiques évaluations par sommes d'oxydes (Berman et Brown, 1985; Holland, 1989), particulièrement pour l'entropie.

2^{IE}ME PARTIE

**SPECTROSCOPIE ET PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE LA
ZOISITE, LA CLINOZOISITE ET L'EPIDOTE :
IMPLICATIONS SUR L'EQUILIBRE ZOISITE-CLINOZOISITE**

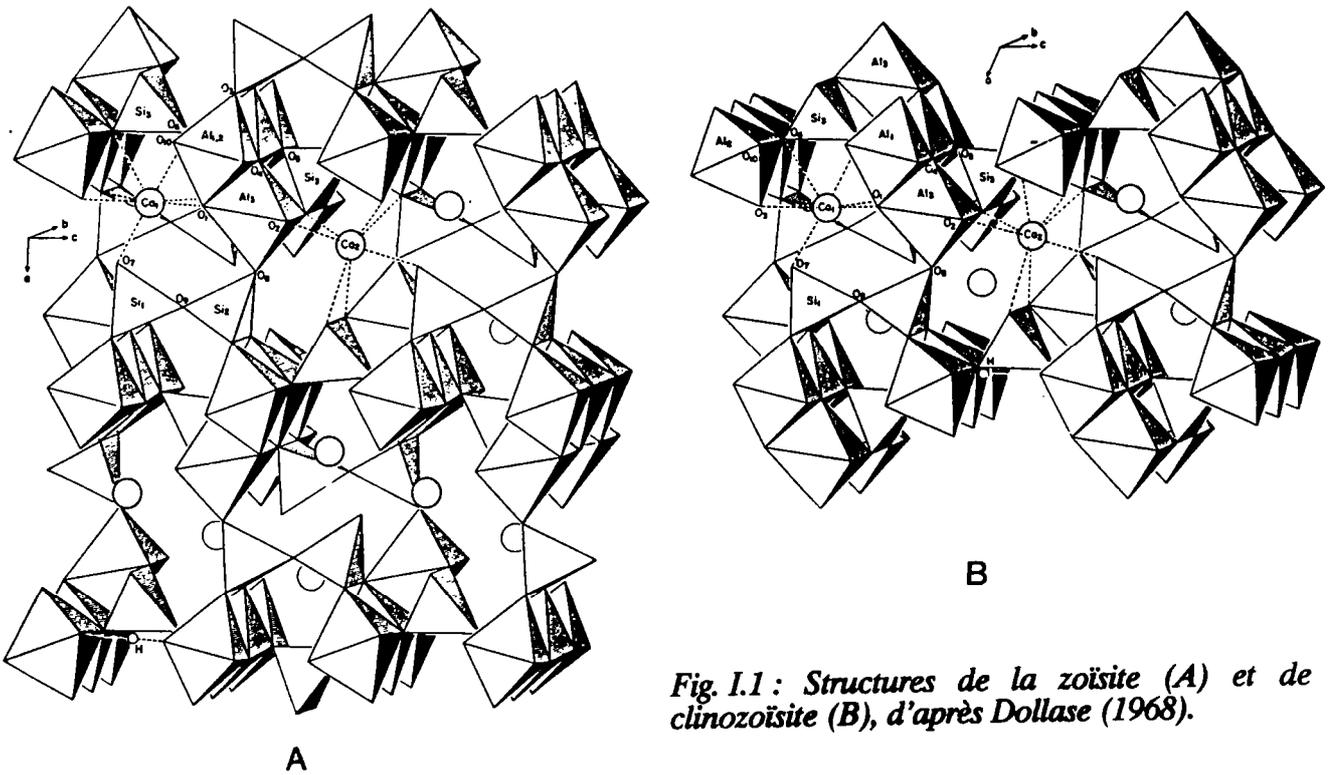


Fig. I.1 : Structures de la zoïsite (A) et de la clinozoïsite (B), d'après Dollase (1968).

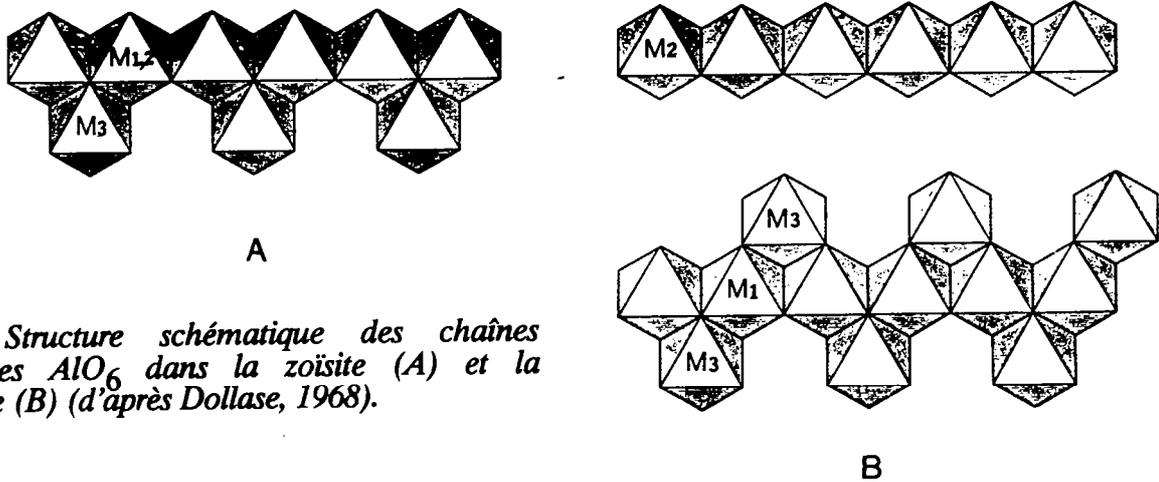


Fig. I.2 : Structure schématique des chaînes octaédriques AlO_6 dans la zoïsite (A) et la clinozoïsite (B) (d'après Dollase, 1968).

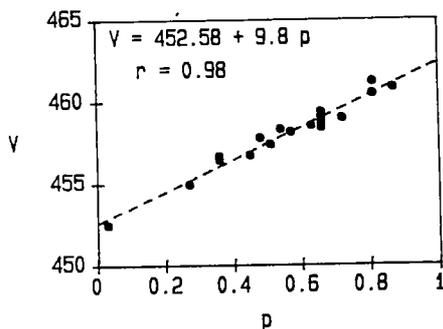


Fig. I.3 : Variation du volume de la maille de l'épidote (\AA^3) en fonction de la teneur en Fe (d'après Myer, 1966).

I STRUCTURE ET DOMAINE DE STABILITE

1) Structure

Deux formes polymorphiques, l'une orthorhombique (zoïsite), l'autre monoclinique (clinozoïsite-épidote) obéissent à la formule générale $\text{Ca}_2(\text{Al}_{1-p}, \text{Fe}_p)\text{AlO}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)$; la forme monoclinique est nommée clinozoïsite si elle contient peu de Fe et épidote dans le cas contraire. Leur structure est comparable à celle de la lawsonite (Dollase, 1968) : des chaînes formées d'octaèdres $(\text{Al}, \text{Fe})\text{O}_6$ partageant une arête, parallèles à l'axe y du minéral, sont liées entre elles dans la direction z par groupements SiO_4 et Si_2O_7 . Dans les cavités ainsi définies se trouvent le calcium, hepta ou octa-coordonné (sites A) et les ions hydroxyles (d'autres cations occupent plus rarement les sites A : Mg, Mn, Fe...)(Fig. I.1). La périodicité de deux octaèdres le long des chaînes définit le paramètre b du minéral.

L'arrangement des chaînes octaédriques diffère d'un polymorphe à l'autre, de manière à créer une configuration stable des cations : dans la forme monoclinique, des chaînes composées d'une succession d'octaèdres réguliers (site M1), flanqués de part et d'autre d'octaèdres fortement asymétriques et non-jointifs (site M3) alternent avec des chaînes simples d'octaèdres réguliers (site M2). Dans la forme orthorhombique, un seul type de chaîne existe, intermédiaire entre les deux précédents (Fig. I.2). Dans les deux cas, les sites M1 et M2 sont presque exclusivement occupés par Al^{3+} tandis que c'est le site M3, plus large, qui accueille préférentiellement les ions Fe^{3+} . Dans ce dernier le remplacement de Al par Fe peut être complet dans le polymorphe monoclinique alors qu'il n'excède jamais 1/4 des positions dans la zoïsite.

Un OH est substitué à un oxygène sur quatre dans les chaînes octaédriques de site M2 ou M1,2.

La zoïsite appartient au groupe spatial Pnma et l'épidote au groupe $\text{P2}_1/\text{m}$. Quatre groupements formulaires sont nécessaires pour former la maille orthorhombique et deux seulement pour la maille monoclinique; les deux polymorphes dérivent l'un de l'autre par un cisaillement de $1/4 [001]$ dans le plan (100) (Ray et al., 1986) et leurs paramètres a sont tels que $2a_{\text{clino}} \sin\beta = a_{\text{ortho}}$ (tableau I.1).

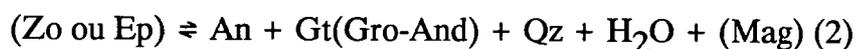
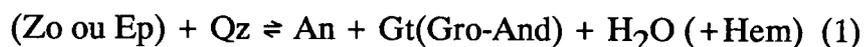
	zoïsite	clinozoïsite
a (Å)	16.212 ±.008	8.879 ±.005
b (Å)	5.559 ±.006	5.583 ±.005
c (Å)	10.036 ±.004	10.155 ±.006
β (°)	90	115.50 ±.005
V (Å ³)	904.469	454.359

Tableau I.1 : paramètres de maille de la zoïsite et la clinozoïsite d'après Dollase (1968)

Le remplacement de Al par Fe dans l'épidote se traduit par une augmentation sensible du volume de la maille (Myer, 1966) comme l'illustre la figure I.3.

2) Domaine de stabilité

La stabilité des zoïsites et épidotes est limitée à haute température par leur décomposition suivant les réactions:



A la lecture de ces réactions, il est clair que ce champ de stabilité sera gouverné par 1) l'activité de H₂O dans la phase fluide et 2) la teneur en Fe³⁺ et corollairement la fugacité d'oxygène. Pour des compositions purement alumineuses, la zoïsite se déstabilise aux environs de 600°C à 2 kbar et 700°C à 5 kbar pour PH₂O=Ptotale, cet équilibre se déplaçant vers de plus basses températures quand l'activité de H₂O décroît. L'augmentation de la teneur en Fe³⁺, toutes choses égales par ailleurs, a pour effet de stabiliser la zoïsite (ortho ou clino) à plus haute température (Fig. I.4). L'équilibre (2) devient par là-même sensible à la fugacité d'oxygène, dont l'augmentation tend à stabiliser l'épidote par rapport aux assemblages contenant de la magnétite alors que l'équilibre (1) est peu affecté à température constante (Fig. I.5).

La limite supérieure de stabilité en pression n'est pas établie, mais la zoïsite est encore stable dans les paragenèses du faciès éclobite, à des pressions de l'ordre de 15-20 kbar.

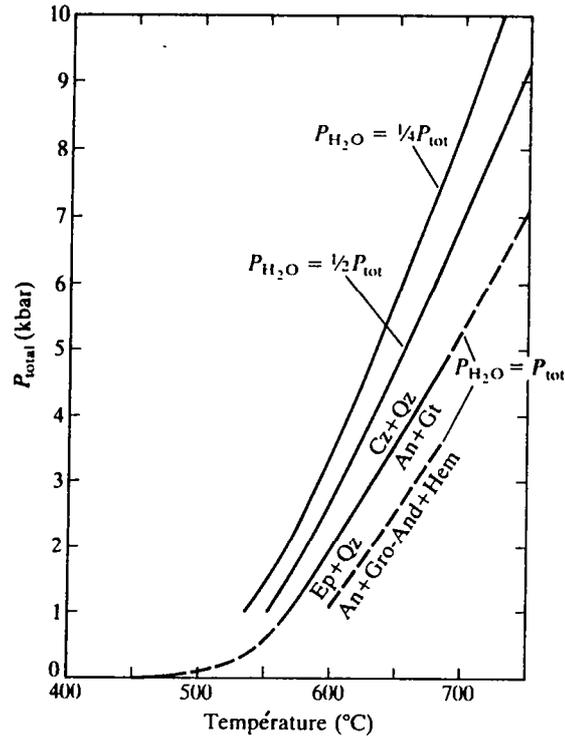


Fig. I.4 : position de la courbe d'équilibre $(\text{Czo ou Ep}) + \text{Qz} = \text{An} + \text{Gt} + \text{H}_2\text{O}$ en fonction de la pression partielle de H_2O (d'après Holdaway, 1972).

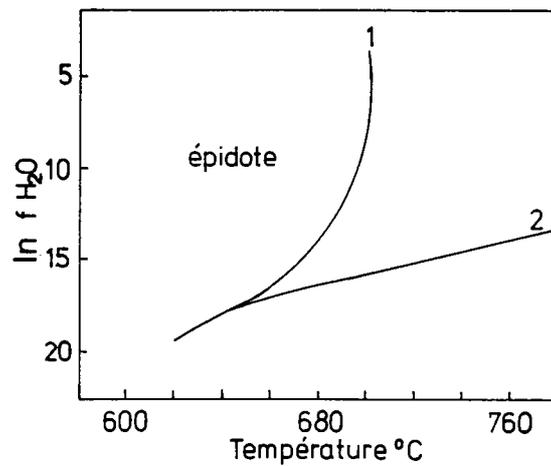


Fig. I.5 : domaine de stabilité de l'épidote en fonction de la fugacité d'oxygène.
 réaction 1: $\text{Ep} + \text{Qz} = \text{An} + \text{Gt} + \text{H}_2\text{O} + \text{Hem}$
 réaction 2: $\text{Ep} = \text{An} + \text{Gt} + \text{Qz} + \text{H}_2\text{O} + \text{Mag}$
 (d'après Holdaway, 1972)

II. TRAVAUX ANTERIEURS SUR L'EQUILIBRE ZOÏSITE-CLINOZOÏSITE

De nombreux travaux ont tenté d'établir les champs de stabilité relatifs des deux polymorphes (zoïsite et clinozoïsite). Comme la réaction zoïsite-clinozoïsite n'a jamais pu être inversée expérimentalement, d'autres approches impliquant ces polymorphes dans des réactions plus complexes ont été utilisées pour prédire leurs champs de stabilité.

Pistorius et al. (1962) sont les premiers à étudier, dans le système $\text{H}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, les réactions de déstabilisation de l'anorthite impliquant lawsonite, zoïsite et clinozoïsite : dans un domaine de température de 400 à 900 °C, la lawsonite se forme au-delà de 20 à 22 kbar, la zoïsite ou la clinozoïsite entre 14 et 20 kbar et l'anorthite en dessous de 12 kbar. Les auteurs observent que la formation préférentielle de zoïsite ou clinozoïsite, dépend de la composition du matériel de départ plus que de la pression ou la température : une composition d'anorthite ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) tend à produire la zoïsite, tandis qu'une composition de scolécite ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2-\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) favorise la formation de clinozoïsite. Bien qu'aucune réaction ne soit inversée, ils proposent, pour la réaction zoïsite \rightleftharpoons clinozoïsite à 22 kbar et 700 °C, une pente de 18.5 bar. $^\circ\text{C}^{-1}$, la zoïsite étant le polymorphe de haute pression.

Des expériences semblables sont renouvelées par Boettcher (1970) : il constate à nouveau le rôle déterminant de la composition du mélange initial, mais, comme il se forme de la zoïsite dans le champ de stabilité supposé de la clinozoïsite, il conteste la position de la courbe d'équilibre établie précédemment, sans toutefois en proposer une nouvelle.

Holdaway (1972) étudie le partage du fer entre le grenat et des épidotes à teneur en Fe variable et différents équilibres impliquant ces phases. L'extrapolation de ces résultats à la clinozoïsite, en conjonction avec des données thermodynamiques sur les autres minéraux impliqués, sont utilisés pour calculer la position et la pente des 2 courbes :

6 zoïsite (ou clinozoïsite) \rightleftharpoons 2 grenat + 6 anorthite + corindon + 3 H_2O , en présence ou non d'un excès de silice; leur intersection est un point de la droite d'équilibre zoïsite - clinozoïsite : il est situé à 635°C et 3 kbar dans le premier cas et à 720°C et 7 kbar dans le second. Compte tenu des barres d'erreur entourant ces points, Holdaway positionne ainsi la droite d'équilibre zoïsite - clinozoïsite, dont la pente est calculée par la relation de Clapeyron : $\Delta S/\Delta V$. ΔS est calculé à partir des différentes réactions, et donne une valeur de 25 J.mol $^{-1}$.K $^{-1}$ en faveur de la zoïsite. La pente de la droite de réaction est ainsi 1.3 kbar. $^\circ\text{C}^{-1}$, la forme monoclinique étant le polymorphe de basse température. Relevons toutefois une

incohérence dans ses déductions : Holdaway, s'appuyant sur les données de Seki (1959) et Myer (1966), considère que la clinozoïsite a un volume inférieur à celui de la zoïsite : or ces données confirmées ultérieurement par Dollase (1968), Chatterjee et al. (1983) et Ray (1986) montrent le contraire.

Ces résultats contradictoires incitent Jenkins et al. (1983) à entreprendre de nouvelles expériences, par le biais de la réaction :

zoïsite (ou clinozoïsite) + disthène + Quartz \rightleftharpoons 4 anorthite + H₂O, le matériel de départ étant un mélange en proportions égales des réactants et réactifs. Entre 500°C et 600°C et 5-8 kbar, la croissance ou la disparition de clinozoïsite a lieu à des pressions plus élevées et des températures plus basses que celle de zoïsite : les auteurs en concluent que dans ce domaine (P, T), la forme monoclinique est métastable par rapport au polymorphe orthorhombique. Des expériences complémentaires, réalisées directement à partir d'un mélange zoïsite - clinozoïsite, à environ 15 kbar, entre 350°C et 600°C, montrent une croissance de zoïsite, dont la vitesse décroît avec la température; la réaction n'est cependant pas inversée. Ces résultats suggèrent aux auteurs que la zoïsite est le polymorphe de haute température, stable au-delà de 350°C. A partir de données de partage du fer sur des assemblages métamorphiques où coexistent zoïsite et épidote, ils calculent la différence d'énergie libre entre les 2 polymorphes par :

$$\Delta G/RT = \ln(1-X_{\text{Fe}}^{\text{Zo}}/1-X_{\text{Fe}}^{\text{Czo}}) \text{ (Fig. II.1)}$$

ΔG est nul à une température de transition de 214°C et ΔS vaut environ 9 J.mol⁻¹.K⁻¹.

Ce résultat doit être considéré avec prudence, de nombreuses sources d'erreur étant possibles :

- L'effet de la pression sur le partage du fer est négligé.
- L'incertitude sur la température est importante (Fig. II.1).
- Les assemblages minéraux observés sont-ils à l'équilibre ?
- Enfin, est-il justifié de considérer le mélange zoïsite - clinozoïsite comme une solution solide idéale, alors que les 2 minéraux ont une structure différente ?

Les différents résultats des travaux cités sont résumés dans la figure II.2, qui illustre la dispersion des conclusions quant à l'équilibre zoïsite - clinozoïsite.

Face aux difficultés expérimentales liées d'une part à l'impossibilité d'observer la réaction zoïsite \rightleftharpoons clinozoïsite à l'état solide, d'autre part à l'influence des réactifs sur la croissance de l'un ou de l'autre des polymorphes et à l'imprécision des méthodes indirectes, une alternative consiste à étudier la cinétique de la transformation.

Cette approche est tentée par Holland (1984) : un mélange de scolécite

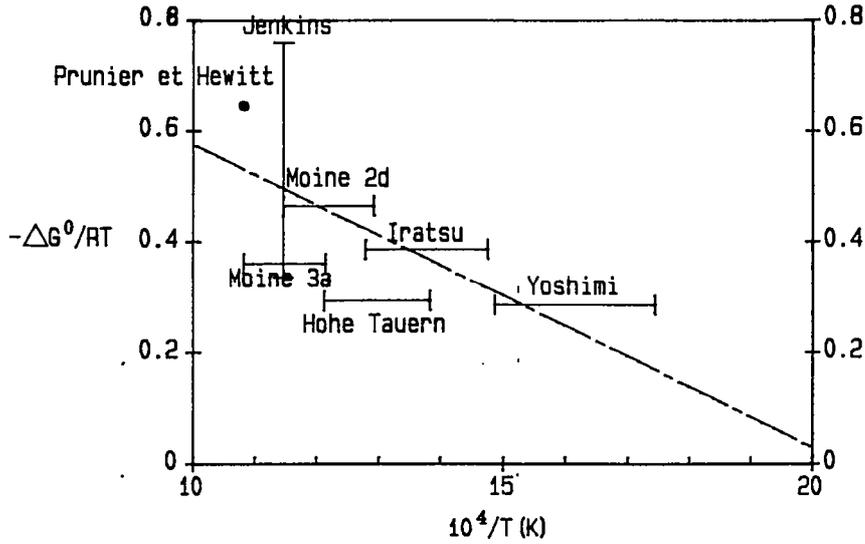


Fig. II.1 : Variation de $\Delta G / RT$ en fonction de T pour la réaction zoisite \rightleftharpoons clinozoisite en utilisant un modèle de solution solide idéale, sur les données de :

- Ackerman et Raase, 1973 (Hohe Tauern) ;
- Tanner, 1976 (Moine schist) ;
- Enami et Banno, 1980 (Yoshimi et Iratsu) ;
- Prunier et Hewitt, 1985.

d'après Jenkins et al., 1985.

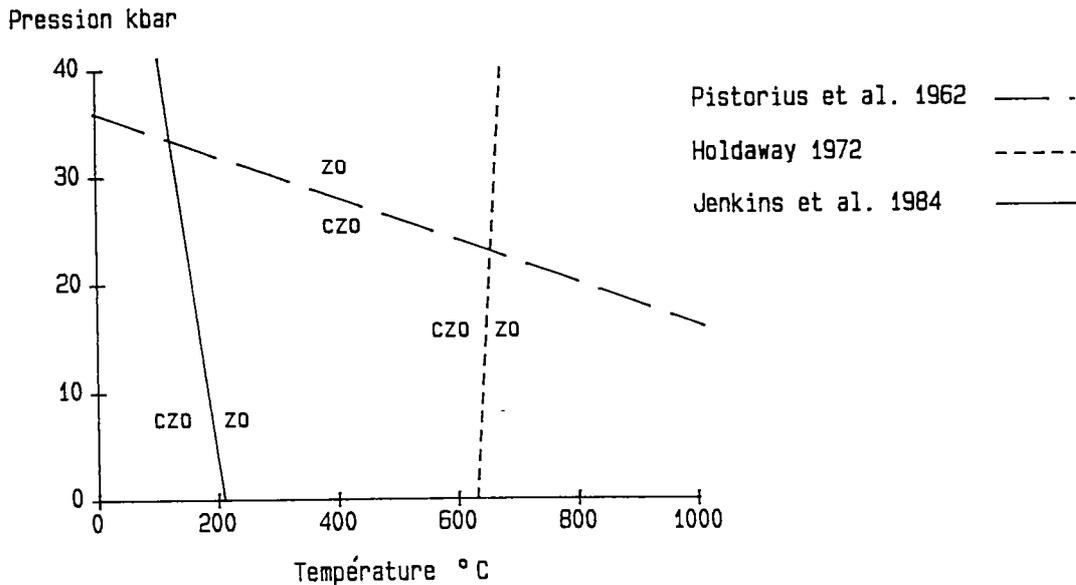


Fig. II.2 : Positions dans l'espace (P, T) de la droite d'équilibre zoisite-clinozoisite.

et H₂O est chauffé entre 500°C et 600°C et à 15 kbar : bien que la clinozoïsite apparaisse d'abord, elle disparaît au profit de la zoïsite dans les expériences de plus longue durée. Un diagramme (température, temps) montre que la réaction clinozoïsite → zoïsite ralentit considérablement quand la température approche 500°C (Fig. II.3), suggérant la proximité de l'équilibre et du domaine de stabilité de la clinozoïsite.

Ray (1986), poursuit ces investigations sur la cinétique de réaction zoïsite clinozoïsite, en chauffant sous une pression de 15 kbar un mélange de deux polymorphes naturels très pauvres en fer : les résultats obtenus diffèrent de ceux Holland (Fig. II.4) mais l'auteur conclue également qu'à cette pression, la clinozoïsite est métastable à 650°C-750°C. Un problème demeure : au microscope électronique, la croissance de grenat est observée dans tous les réactants.

Les expériences en dessous de 650°C sont rendues impossibles par la faible vitesse de réaction.

Conclusion

Magré de nombreux travaux, le problème de la stabilité relative de la zoïsite et de la clinozoïsite n'est toujours pas résolu. La cause possible, sinon probable, de l'échec relatif des méthodes expérimentales serait un faible ΔG entre les 2 polymorphes, favorisant la transformation loin de l'équilibre et la cristallisation métastable à partir de mélanges, et exaspérant le rôle des effets de surface dans les réactifs. Cette question de la cristallisation métastable est d'ailleurs soulevée par Matthews et Goldsmith (1984), qui étudiant la déstabilisation de l'anorthite, forment de la clinozoïsite dans le domaine où Jenkins, par un procédé similaire, obtient de la zoïsite. Les deux premiers remarquent : " la présence de zoïsite ou clinozoïsite dans les réactants n'est pas à mettre en relation avec un équilibre relatif des deux phases".

Les données calorimétriques existantes ne permettent pas de résoudre le problème. Les seules mesures fiables sont celles effectuées par Perkins et al. (1980) mais elles ne portent que sur la zoïsite. Kiseleva et al. (1974) reportent des mesures d'enthalpie (ΔH) sur les trois minéraux zoïsite, clinozoïsite et épidotes mais compte tenu :

1) d'une incertitude sur ΔH de 2.5%

2) d'importantes corrections de composition rendues nécessaires par la présence d'impuretés dans les échantillons

les valeurs de C_p calculées par différentiation de ΔH apparaissent fortement entachées d'erreur.

Réaliser d'autres mesures calorimétriques sur la clinozoïsite paraît

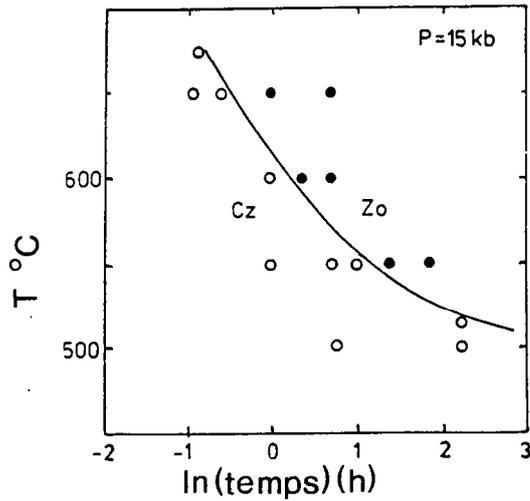


Fig. II.3 : Diagramme TTT pour la réaction clinozoïsité \rightarrow zoïsité à 15 kbar à partir d'une scolécite naturelle. Les symboles vides indiquent la croissance de la clinozoïsité, les symboles pleins de la zoïsité (d'après Holland, 1984).

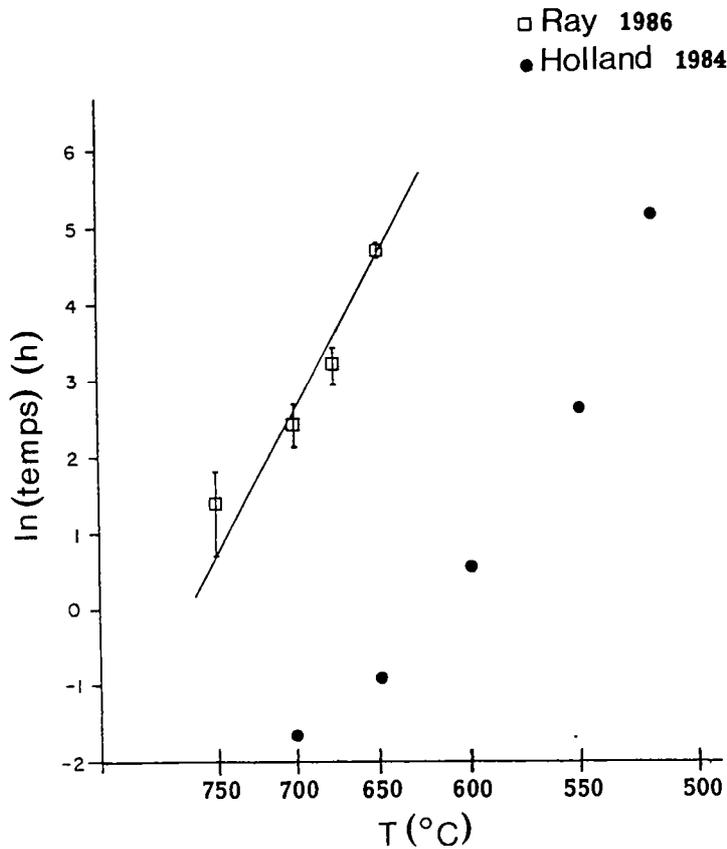


Fig. II.4 : Comparaison des données de Holland (1984) et Ray (1986) sur la cinétique de la réaction clinozoïsité \rightarrow zoïsité. Le matériel de départ est de la scolécite (Holland) ou un mélange de 90% de clinozoïsité et 10% de zoïsité. (les symboles carrés indiquent le temps mis par l'échantillon pour atteindre une composition de 50-50).

difficile, en raison de la quantité de matériel nécessaire, soit environ 15 grammes. Il paraît donc tout à fait intéressant d'utiliser le modèle de Kieffer, en adoptant la démarche suivante :

- 1) ajuster un modèle sur la zoïsite, pour laquelle les valeurs de C_p et S sont bien contraintes
- 2) reproduire ce modèle pour la clinozoïsite en tenant compte des différences observées dans les spectres

III. MESURES EXPERIMENTALES

1) Dilatation thermique et incompressibilité

1.1) dilatation thermique

La dilatation thermique est mesurée par l'enregistrement de spectres de diffraction X à différentes températures entre 0 et 500°C. Deux échantillons sont utilisés :

- pour le polymorphe orthorhombique, un cristal de tanzanite de qualité gemme (variété de zoïsite contenant une faible quantité de vanadium, de l'ordre de 0.2% de V_2O_3)
- pour la forme monoclinique, une clinozoïsite contenant 0.3% de Fe_2O_3 .

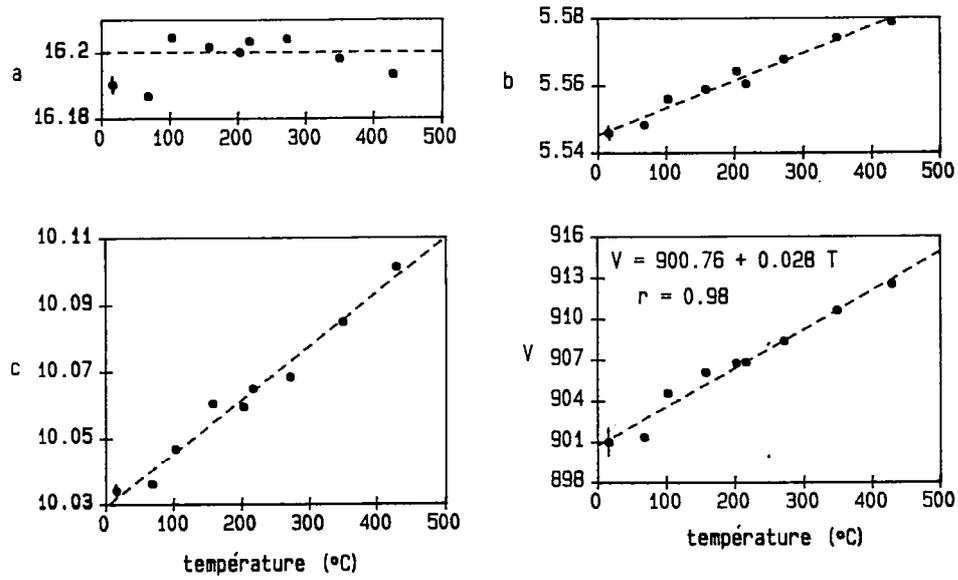
La présence de V^{3+} dans la zoïsite et de Fe^{3+} dans la clinozoïsite est supposée avoir une influence négligeable sur la dilatation thermique, et les valeurs obtenues seront considérées comme celles des pôles purs.

Les échantillons sont broyés en poudre fine et pressés sur la surface d'une pastille de KCl. La température est mesurée, à $\pm 1^\circ C$ au moyen d'un thermocouple chromel-alumel dont les extrémités sont au contact de la pastille de KCl. Par ailleurs, les pics de diffraction de KCl servent de standard interne pour la mesure de l'angle de diffraction à $\pm 0.01^\circ$ près. 23 réflexions pour la zoïsite et 22 pour la clinozoïsite sont indexées et, à chaque température, une régression par moindres carrés calcule les paramètres de maille. Le volume est obtenu avec une incertitude de 0.3%; il varie linéairement avec la température selon les expressions :

$$V(\text{\AA}^3) = 900.76 + 0.0283 T \text{ pour la zoïsite}$$

$$V(\text{\AA}^3) = 452.17 + 0.0161 T \text{ pour la clinozoïsite}$$

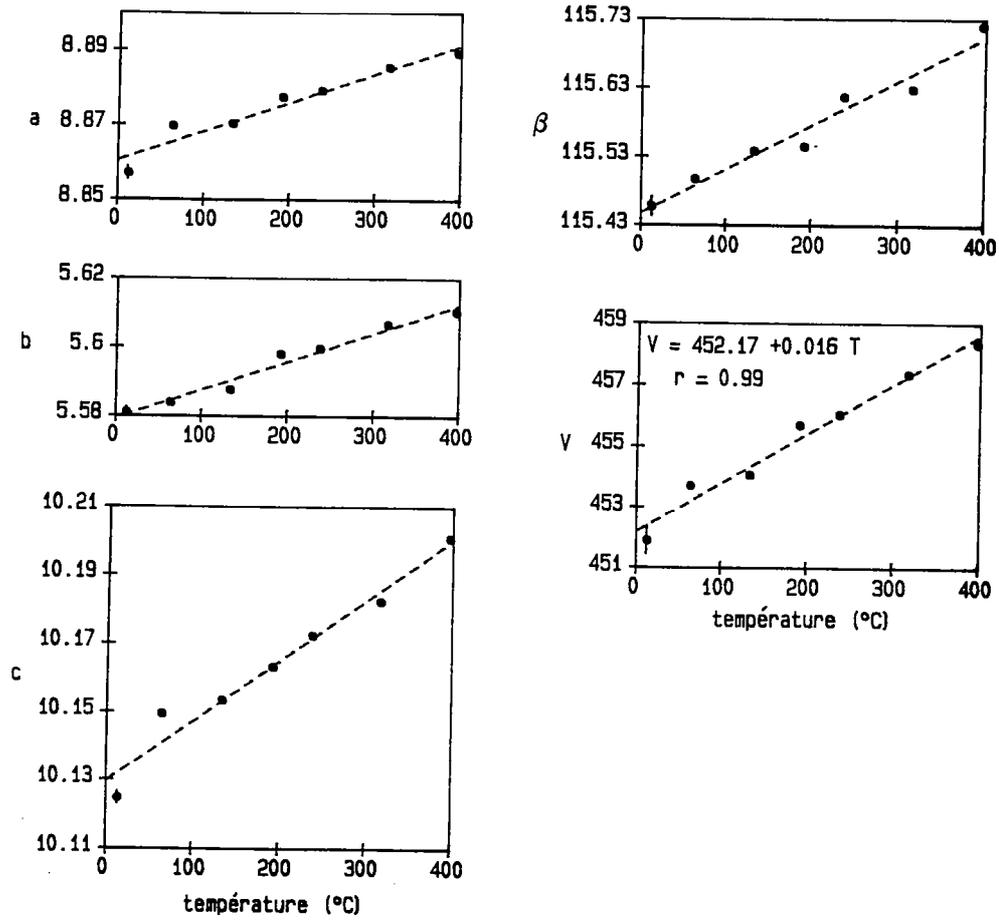
si T est exprimée en °C (Fig. III.1)



T (°C)	a(Å)±.004	b(Å)±.002	c(Å)±.003	v(Å ³)
16	16.190	5.546	10.034	900.99
68	16.186	5.548	10.036	901.35
103	16.204	5.556	10.046	904.56
158	16.201	5.559	10.060	906.10
203	16.200	5.564	10.059	906.80
217	16.203	5.560	10.065	906.85
272	16.204	5.567	10.068	908.39
349	16.198	5.574	10.084	910.61
429	16.193	5.578	10.101	912.53

A

Fig. III.1 : Variation des paramètres de maille (Å) et du volume (Å³) de la zoïsite (A) et de la clinozoïsite (B) en fonction de la température.



T (°C)	a(Å)±.002	b(Å)±.002	c(Å)±.003	β (°)±.02	v(Å ³)
13	8.85	5.581	10.124	115.45	451.88
64	8.869	5.583	10.149	115.49	453.70
134	8.870	5.587	10.153	115.53	454.06
192	8.877	5.598	10.163	115.54	455.69
238	8.879	5.599	10.172	115.61	456.04
317	8.885	5.606	10.182	115.62	457.34
397	8.889	5.610	10.200	115.71	458.34

B

Les coefficients de dilatation thermique α , calculés par $1/V \, dV/dT$ sont :

$$\begin{aligned}\alpha_{(zo)} &= (3.1 \pm 0.4)10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \\ \alpha_{(czo)} &= (3.5 \pm 0.4)10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}\end{aligned}$$

1.2) incompressibilité

Aucune mesure de coefficient d'incompressibilité n'a été réalisée. Pour la clinozoïsite, la matrice des constantes élastiques est calculée par inversion des vitesses de propagation des ondes acoustiques dans l'épidote (Rhyzova et al., 1966); une valeur de 82.5 GPa est trouvée pour K. La même valeur est raisonnablement admise pour le polymorphe orthorhombique.

2) Spectroscopie vibrationnelle

Les spectres IR et Raman de la zoïsite et la clinozoïsite sont enregistrés sur des compositions proches du pôle pur; l'effet de la substitution Fe/Al sur les fréquences de vibration est ensuite étudié sur une série d'épidotes de compositions variées.

2.1) dénombrement

Les groupes ponctuels associés aux groupes d'espaces cristallographiques de la zoïsite et de la clinozoïsite sont respectivement D_{2h} et C_{2h} . Les symétries de site sont déduites des positions atomiques calculées par Dollase (1968). La méthode générale de dénombrement prédit les décompositions suivantes de Γ_M (tableau III.1) :

$$\begin{aligned}\Gamma_M(zo) &= 40A_g + 26 B_{1g} + 40 B_{2g} + 26B_{3g} \quad (\text{Raman}) \\ &\quad + 39 B_{1u} + 25 B_{2u} + 39 B_{3u} \quad (\text{IR}) \\ &\quad + 1B_{1u} + 1B_{2u} + 1B_{3u} \quad (\text{acoustiques}) \\ &\quad + 26 A_u \quad (\text{inactifs})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Gamma_M(czo) &= 37 A_g + 23 B_g \quad (\text{Raman}) \\ &\quad + 28 A_u + 41 B_u \quad (\text{IR}) \\ &\quad + 1 A_u + 2 B_u \quad (\text{acoustiques})\end{aligned}$$

D _{2h}	E	C _{2z}	C _{2y}	C _{2x}	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}	
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1	x ² , y ² , z ²
B _{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	Rx xy
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	Ry xz
B _{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	Rz yz
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B _{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	y
B _{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x
4 Ca ₁	4	0	0	0	0	0	4	0	
4 Ca ₂	4	0	0	0	0	0	4	0	
4 Si ₁	4	0	0	0	0	0	4	0	
4 Si ₂	4	0	0	0	0	0	4	0	
4 Si ₃	4	0	0	0	0	0	4	0	
8 Al _{1,2}	8	0	0	0	0	0	0	0	
4 Al ₃	4	0	0	0	0	0	4	0	
8 O ₁	8	0	0	0	0	0	0	0	
8 O ₂	8	0	0	0	0	0	0	0	
8 O ₃	8	0	0	0	0	0	0	0	
4 O ₄	4	0	0	0	0	0	4	0	
4 O ₅	4	0	0	0	0	0	4	0	
4 O ₆	4	0	0	0	0	0	4	0	
4 O ₇	4	0	0	0	0	0	4	0	
4 O ₈	4	0	0	0	0	0	4	0	
4 O ₉	4	0	0	0	0	0	4	0	
4 O ₁₀	4	0	0	0	0	0	4	0	
4 H	4	0	0	0	0	0	4	0	
U _r	88	0	0	0	0	0	56	0	
2cos θ \pm 1	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1	
Γ_M	264	0	0	0	0	0	56	0	

$$\Gamma_M = 40A_g + 26B_{1g} + 40B_{2g} + 26B_{3g} + 26A_u + 40B_{1u} + 26B_{2u} + 40B_{3u}$$

A

C _{2h}	E	C ₂	i	σ_h	
A _g	1	1	1	1	Rz x ² , y ² , z ² , xy
B _g	1	-1	1	-1	Rx, Ry xz, yz
A _u	1	1	-1	-1	z
B _u	1	-1	-1	1	x, y
2 Ca ₁	2	0	0	2	
2 Ca ₂	2	0	0	2	
2 Si ₁	2	0	0	2	
2 Si ₂	2	0	0	2	
2 Si ₃	2	0	0	2	
2 Al ₁	2	0	2	0	
2 Al ₂	2	0	2	0	
2 Al ₃	2	0	0	2	
4 O ₁	4	0	0	0	
4 O ₂	4	0	0	0	
4 O ₃	4	0	0	0	
2 O ₄	2	0	0	2	
2 O ₅	2	0	0	2	
2 O ₆	2	0	0	2	
2 O ₇	2	0	0	2	
2 O ₈	2	0	0	2	
2 O ₉	2	0	0	2	
2 O ₁₀	2	0	0	2	
2 H	2	0	0	2	
U _r	44	0	4	28	
2cos θ \pm 1	3	-1	-3	1	
Γ_M	132	0	-12	28	

$$\Gamma_M = 37 A_g + 23 B_g + 29 A_u + 43 B_u$$

B

Tableau III.1 : dénombrement des modes de vibration de la zoïsite (A) et de la clinozoïsite (B).

vibration	espèce de symétrie		activité	
Si₂O₇ v _S Si-O-Si	czo	zo		
	A _g	A _g +B _{2g}	R	
	B _u	B _{1u} +B _{3u}	IR	
	v _{as} Si-O-Si	A _g	A _g +B _{2g}	R
	B _u	B _{1u} +B _{3u}	IR	
	v _S SiO ₃	A _g	A _g +B _{2g}	R
	B _u	B _{1u} +B _{3u}	IR	
	v _{as} SiO ₃	A _g +B _g	A _g +B _{1g} +B _{2g} +B _{3g}	R
	A _u +B _u	B _{1u} +B _{2u} +B _{3u} A _u	IR in	
	v' _S SiO ₃	A _g	A _g +B _{2g}	R
	B _u	B _{1u} +B _{3u}	IR	
	v' _{as} SiO ₃	A _g +B _g	A _g +B _{1g} +B _{2g} +B _{3g}	R
A _u +B _u	B _{1u} +B _{2u} +B _{3u} A _u	IR in		
SiO₄ v ₁	A _g	A _g +B _{2g}	R	
	B _u	B _{1u} +B _{3u}	IR	
	v ₃	2A _g +B _g	2A _g +2B _{3g} +B _{1g} +B _{3g}	R
	A _u +2B _u	2B _{1u} +2B _{3u} +B _{2u} A _u	IR in	
	OH v	A _g	A _g +B _{2g}	R
		B _u	B _{1u} +B _{3u}	IR
δ	A _g	A _g +B _{2g}	R	
	B _u	B _{1u} +B _{3u}	IR	
γ	A _g	A _g +B _{2g}	R	
	B _u	B _{1u} +B _{3u}	IR	

Tableau III.2 : Espèces de symétrie et activité des modes d'étirement de Si₂O₇ et SiO₄ et des modes internes de OH dans la zoïsite et la clinozoïsite.

N.B. alors qu'il y a 26 modes inactifs dans la zoïsite, tous les modes sont actifs dans la clinozoïsite.

Comme précédemment, et en vue d'une application du modèle de Kieffer, la méthode du site est appliquée aux tétraèdres silicatés (SiO_4 et Si_2O_7). En ce qui concerne l'ion hydroxyle, sur la base des données de Dollase (1968), Langer et Raith (1974) et Langer et Lattard (1980), l'hypothèse d'un groupement $\text{O}_{(10)}\text{-H-O}_{(4)}$ est retenue; 3 modes internes lui sont reconnus : 1 étirement ν , une déformation dans le plan de la molécule γ et une déformation hors du plan δ .

Le tableau III.2 récapitule les espèces de symétrie des modes d'étirement de SiO_4 et Si_2O_7 et des modes internes de OH dans les deux polymorphes.

2.2) spectres Raman et IR

Que ce soit en Raman ou en IR, aucun spectre polarisé n'a été réalisé pour les raisons suivantes :

- trouver des échantillons se prêtant à une orientation cristallographique s'avère impossible pour le polymorphe orthorhombique et délicat, bien que plus aisé, pour la forme monoclinique : les épidotes de qualité gemme sont relativement courantes mais souvent finement maclées.

- la symétrie même du minéral monoclinique ne permet pas une discrimination poussée des modes de vibration; en effet, 2 espèces de symétrie seulement existent : A_g et B_g en Raman et A_u et B_u en IR, ce qui est insuffisant pour distinguer notamment les modes d'étirement de SiO_4 et Si_2O_7 (tableau III.2).

2.2.1) échantillons

Les échantillons sont d'origine naturelle ou synthétique. Leur provenance et leur composition sont données dans le tableau III.3.

éch.	p	origine
1	0.00	synthétique
2	0.03	Willsboro ,New York
3	0.31	
4	0.37	Zillertaler
5	0.44	Alpes Orientales
6	0.53	
7	0.61	Dorfer Tal, Autriche
8	0.68	Wimmertal, Tyrol
9	0.72	Untersulzbachtal, Autriche
10	0.87	Schönachtal, Tyrol
11	0.00	synthétique
12	0.03	Round Mountains, Californie
13	0.25	Pricker Halt, Autriche

Tableau III.3: composition et origine des zoïsites (11, 12, 13), clinozoïsites et épidotes (1 à 10) étudiées. Les échantillons 1 et 3 à 10 ont été fournis par K. Langer, de l'université de Berlin; ce sont ceux utilisés dans "infrared spectra of AlFe(III) épidotes and zoïsites, $Ca_2(Al_{1-p}Fe_p)Al_2O(OH)(Si_2O_7)(SiO_4)$ " (Langer et Raith, 1974). Les échantillons 2 et 12 ont été donnés par A. Putnis, de Cambridge, l'échantillon 11 par D. Lattard de Bochum et l'échantillon 13 par B. Winkler de Berlin.

2.2.2) spectres IR

Les spectres des pôles purs ont été réalisés sur deux échantillons synthétiques, avec une accumulation de 150 scans et une résolution de 1 cm^{-1} . Ils sont ensuite lissés sur 15 points. Ils sont en accord avec ceux de Langer et Raith (1974) mais couvrent de plus les basses fréquences entre 50 et 250 cm^{-1} .

L'allure générale du spectre est similaire pour les deux polymorphes (Fig. III.2 et tableau III.4) : un domaine de "basses" fréquences est séparé d'un domaine de hautes fréquences (au delà de 800 cm^{-1}) dans lequel les bandes sont moins nombreuses et plus intenses. De 300 à 500 cm^{-1} les spectres sont totalement différents. De plus :

- la bande de plus basse fréquence est à 87 cm^{-1} dans la zoïsite et 80 cm^{-1} dans la clinozoïsite.
- dans le domaine des hautes fréquences, une raie supplémentaire à 1048 cm^{-1} apparaît dans la clinozoïsite.
- la bande OH à 3151 cm^{-1} dans la zoïsite est à 3327 cm^{-1} dans la clinozoïsite.

Comme Langer et Raith l'ont précédemment observé, la substitution de Al par Fe dans les épidotes cause une décroissance linéaire de la fréquence de certaines bandes (Fig. III.3 et tableau III.4). Cette variation concerne aussi bien

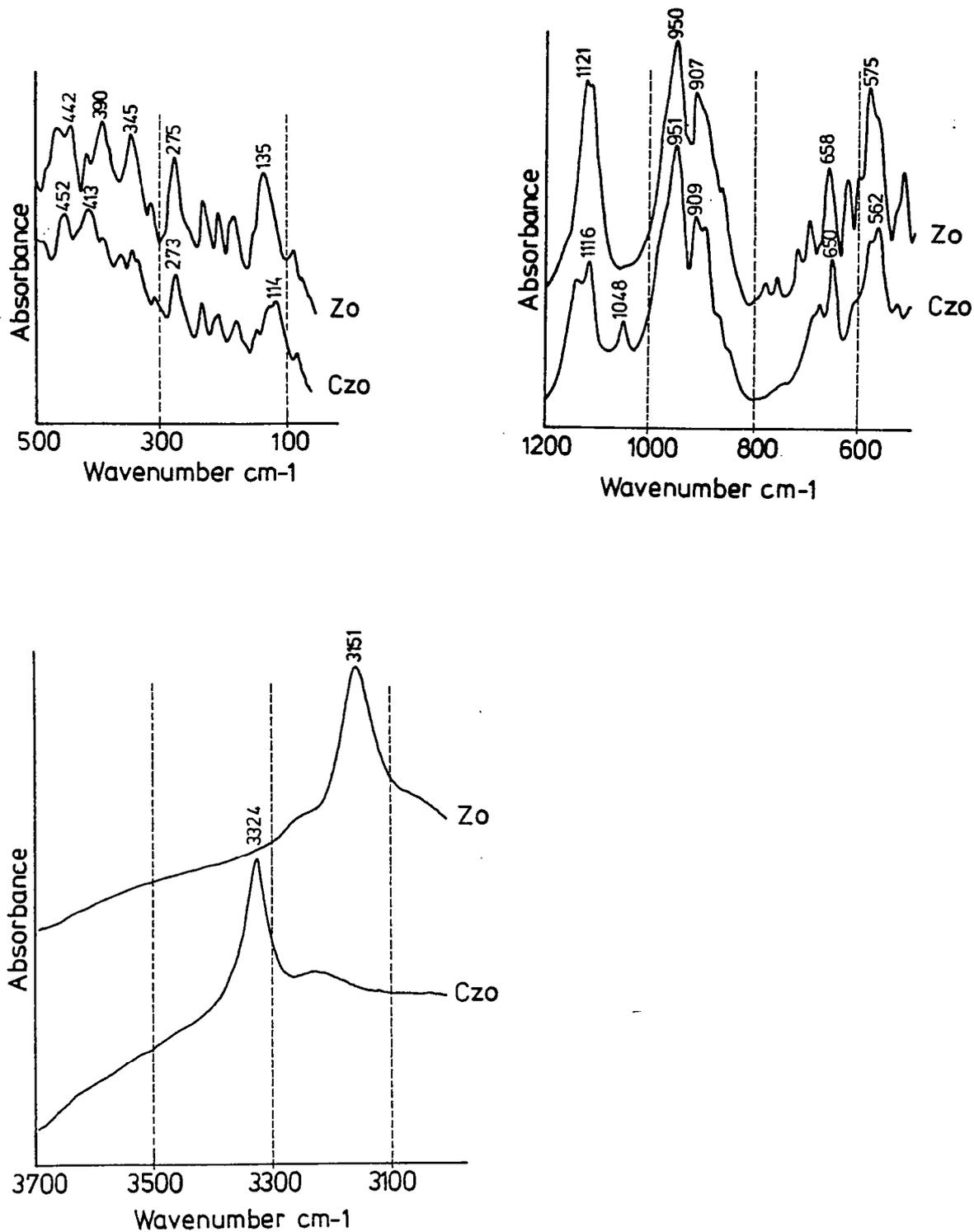


Fig. III.2 : Comparaison des spectres d'absorption IR de la zoïsité (zo) et de la clinozoïsité (czo).

	p=0	p=0.03	p=0.25
	87		89 sh.
	97 w	92	93
W		104	102 sh.
a		122 sh.	118 sh.
v	135	139	133
e	150 sh.	149 sh.	150
n	182	182	176
u	187		
m	206	208	205
b	231	230	229
e	252 sh.	254	251 sh.
r	275	277	272
	314	315	312
e	345	346	341
m-1	378 sh.	378 sh.	sh.
			390
	390	399	400 sh.
	417	417	418
	442	443	441
	463	470	468
	484 sh.	483 sh.	

	p=0	p=0.03	p=0.25
	509	511	511
	526 sh.	526 sh.	sh.
	561 sh.	564 sh.	562
	575	573	571
W	599	595	591
a	620	620	613
v	658	657	657
e	677	677 sh.	677 w
n	695	696	694
u	716	716	716
m	756	755	753
b	779	778	778
e	862	863	863
r	878 sh.		879 sh.
	892 sh.	895 sh.	sh.
c	907	907	907
m-1	930 sh.	929 sh.	sh.
	950	950	950
	1045 sh.	1046 sh.	1040
	1114	1111	1110
	1122	1121	1120
	1159 sh.	1159	sh.
	3151	3156	3164
		3244 sh.	

A

Tableau III.4: Position des raies IR de la zoisite (A) de la clinozoisite ($p = 0$) et des épidotes ($p = 0.31$ à 0.87)(B).

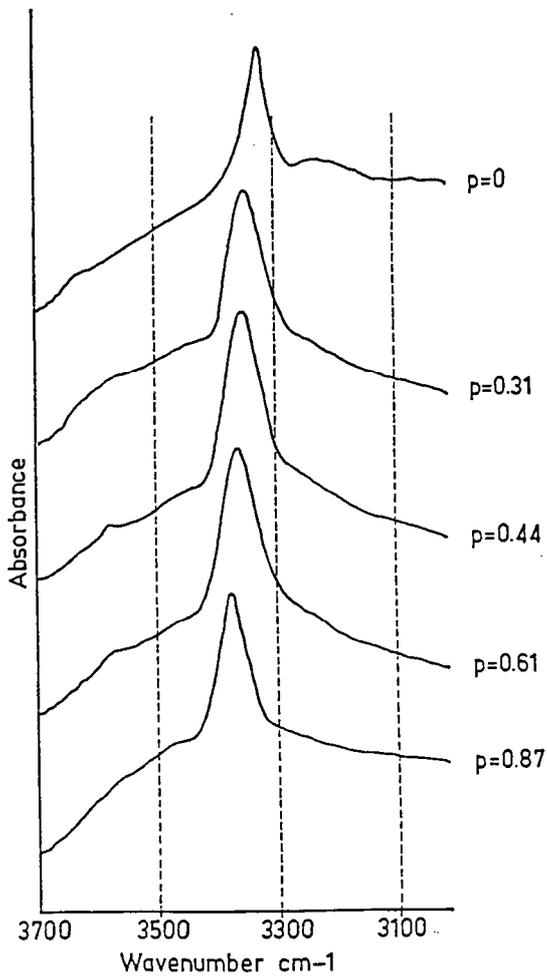
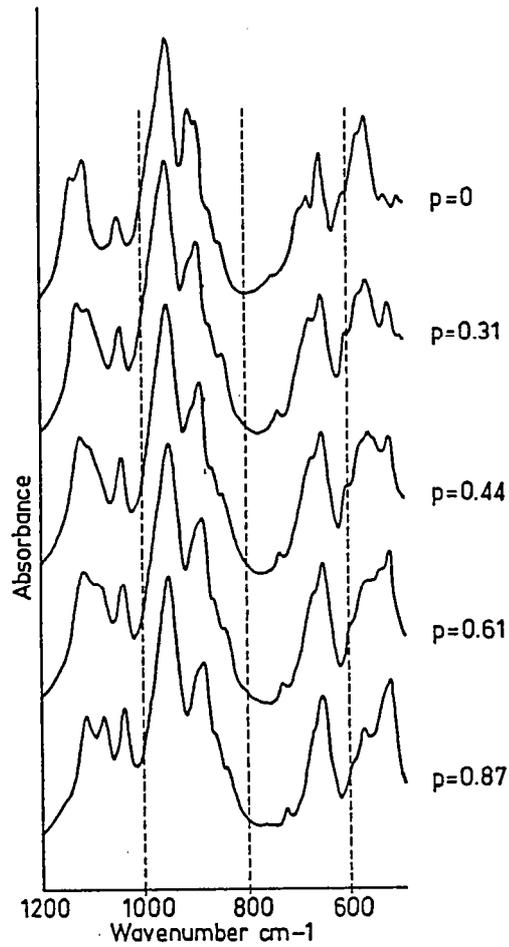
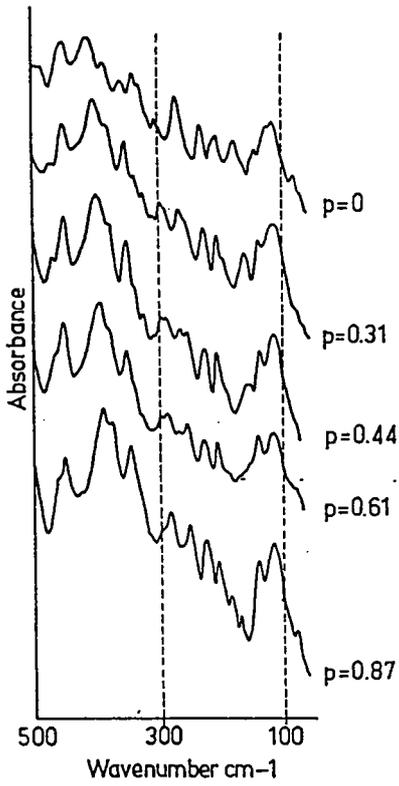
w = faible,

sh = épaulement.

	p=0	p=0.03	p=0.31	p=0.37	p=0.44	p=0.53	p=0.61	p=0.68	p=0.72	p=0.87
	80.5	79			78 (sh.)	82 (sh.)	79 (sh.)	83	81	
	114		116	117.5	117	114	115.5	114	116	116
		120				122.5	118			
	144.5	145	142	141	140.5	142.5	142	142	142.5	142
W		167.5	162.5	160.5	159	157	152 (sh.)	160 (w)	153 (w)	
a		173				161	168 (w)	170.5	171.5	170
v	198 (w)	194.8 (w)	198	(sh.)	(sh.)	190.5	189	186 (sh.)	188	184.5
e	207	205								
n	211.1	211.5	209.5	210	208.5	207.5	208	206	206	206
u	231.4	230.5	230.5	230	229.5	231	229	226.5	226.5	225
m		254 (sh.)	258 (sh.)	260 (sh.)	257.5	256	256.5	255	256	254.5
b	272.9	272	271	271.5	270.5	272	269.5			265.5 (w)
e		(sh.)	294 (sh.)	292 (sh.)	292.5	290	288.5	285.5	286	285
r	307	305	301.5	302.5	301	299	298.5	298	297.5	296
c	(sh.)	318.5	313.5	311.5	311	307		305.5 (w)	305.5 (w)	
m-1	332	332	331	331	330.5	331	331			
	343.5	344.5	343	344	344 (sh.)	(sh.)	(sh.)			
	361.5	362	359.5	359.5	358.5	357	356	353.5	353	350.5
	390	388.5	387	386.5	383 (sh.)	384	384 (sh.)	381 (sh.)	382 (sh.)	380.5
	413.5	412.5	408	407.5	403.5	401.5	397.5	395.5	396	394.5
		458	455.5	456	456	455.5	455	453.5	454	453.5
	487	487	477.6	474	475	471	469 (sh.)	468 (sh.)	468 (sh.)	(sh.)
	497	494								

	p=0	p=0.03	p=0.31	p=0.37	p=0.44	p=0.53	p=0.61	p=0.68	p=0.72	p=0.87
	523	516	516	515.5	517	516	517	518	518.5	519.5
			549 (sh.)	545		541.5	(sh.)	(sh.)		
W	562	561.5	560	559	558.5	559	559	556.5	553.5	549.5
a	578	578	573	575		571	570.5	568.5	568	567
v	604	607	600.5	600	598	594	596	590.5	589	585
e	650	649	649.5	649	649.5	649.5	649.5	649	650	649.5
n	675.5	673	671	668		(sh.)	667.5			
u	687	687								
m	742.5	741	734.5	733	731	730	726	724.5	724.5	720
b	849	847	845	844	843	842.5	842.5	840	839.5	837.5
e	869	869.5	869	867.5	866	865	864	863	862.5	862.5
r	894.5	894.5	892.5	891.5	890					
c	909	909	(sh.)	(sh.)	(sh.)					(sh.)
m-1	951.5	952	953	952	952	952.5	951	953	951.5	951.5
	1048.5	1046.5	1043.5	1042.5	1041.5	1040.5	1039	1038.5	1037.5	1036
	1116	1114	1107	1105.5	1103		1089.5	1083.5	1079.5	1076
	1139	1131	1127	1126	1123.5	1121	1118	1114.5	1115	1111
	3324.5	3328.5	3347	3347	3351.5	3355	3358.5	3361.6	3361.5	3373

B

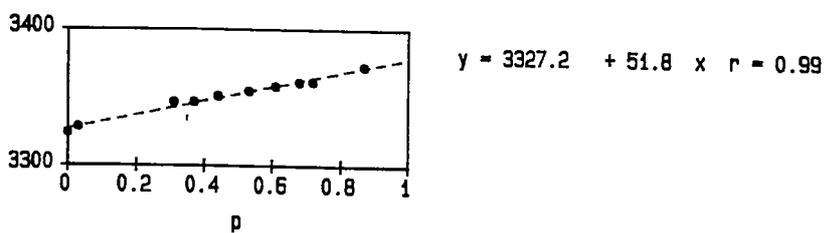
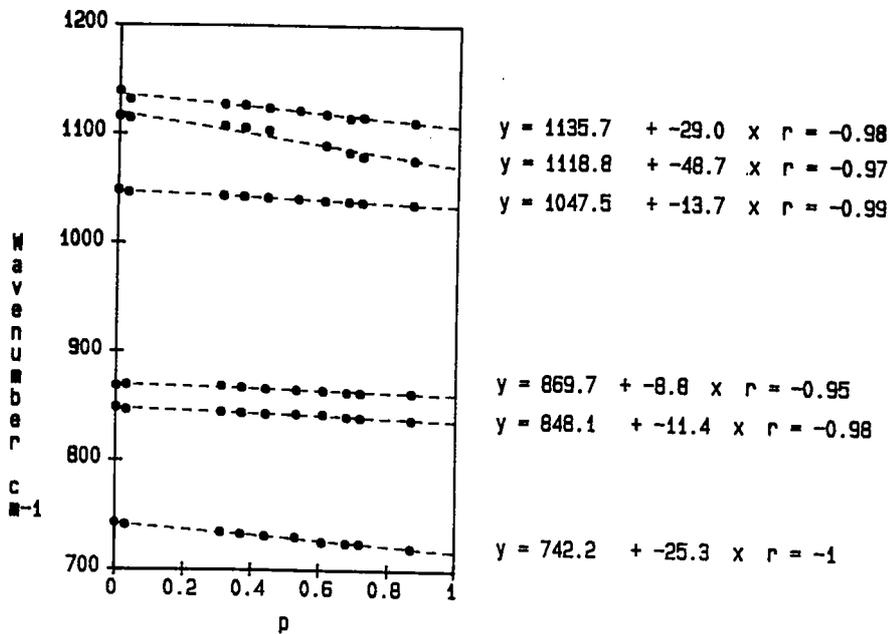
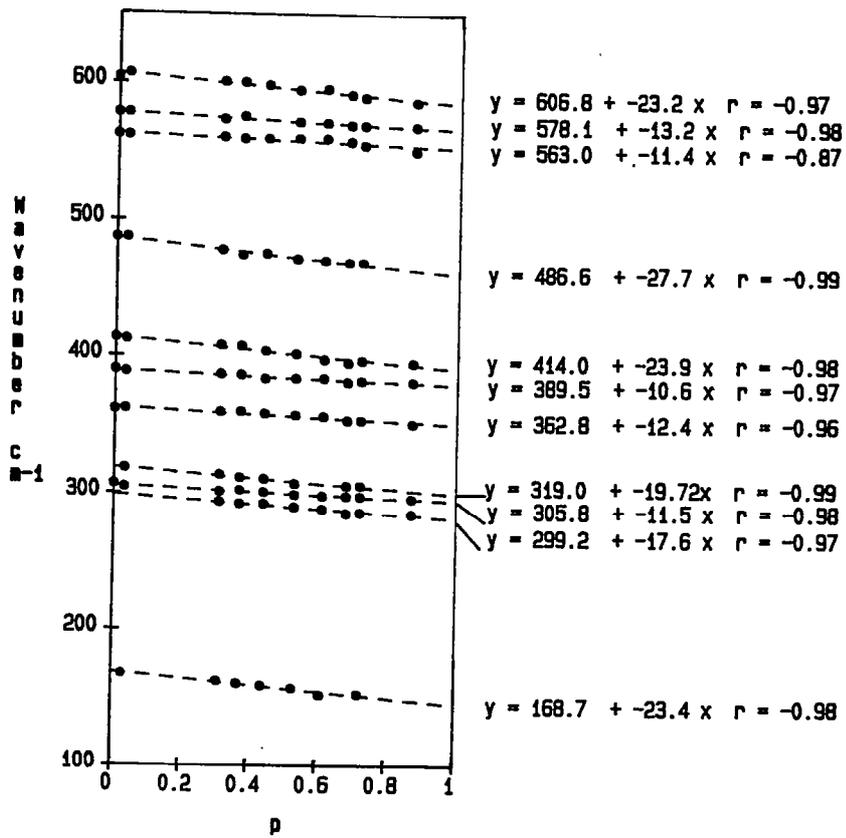


A

Fig. III.3 : A) Spectres d'absorption IR d'épidotes à teneur en Fe variable.

B) Variation linéaire des fréquences IR en fonction de la teneur en Fe.

La position des bandes est donnée dans le tableau III.4.



des raies de basse fréquence que celles, au-delà de 700 cm^{-1} , généralement attribuées au tétraèdres silicatés (voir chapitres précédents); elle n'est donc pas limitée aux seuls modes impliquant les liaisons Al,Fe-O. Comme les sites octaédriques M3 partagent des atomes d'oxygènes avec les tétraèdres SiO_4 et Si_2O_7 , il est logique que les modes de vibration de ces derniers soient aussi affectés par la substitution.

De telles observations n'ont pu être faites sur la zoïsite en raison de la faible étendue de la gamme de composition disponible.

2.2.3) *spectres Raman*

Les spectres ont été acquis avec environ 15 accumulations de 15 secondes pour une puissance laser de 600 mW. Afin de limiter d'une part les effets de polarisation et d'autre part les variations éventuelles de fréquence liées à des fluctuations compositionnelles dans l'échantillon, au moins 3 spectres par gamme de fréquence ont été enregistrés sur des grains différents pour chaque composition ou chaque polymorphe; pour les épidotes, seuls ont été retenus les échantillons pour lesquels la position des raies était identique à $\pm 0.5\text{ cm}^{-1}$ près (ce qui correspond à la résolution de l'appareil).

Malgré ces précautions, la comparaison des enregistrements entre eux est moins immédiate que pour l'IR car il est impossible de s'affranchir totalement des effets de polarisation qui modifient sensiblement l'intensité relative des bandes et, par là-même, l'allure générale des spectres.

Les spectres d'une zoïsite et d'une clinozoïsite de composition proche du pôle pur ($p=0.02$ à 0.03) sont comparés sur la figure III.4; la position des raies est donnée dans le tableau III.5. Comme dans le cas de la lawsonite, une fraction seulement des modes est détectée. En accord avec le dénombrement, il y a toutefois plus de bandes dans la zoïsite que dans la clinozoïsite. Notons l'absence de bandes entre 650 et 850 cm^{-1} dans la clinozoïsite; cette lacune est moins prononcée dans la zoïsite : entre 680 et 870 cm^{-1} une seule raie, de faible intensité, apparaît, à environ 790 cm^{-1} . Entre les deux polymorphes les différences les plus marquantes sont :

- la position de la plus basse fréquence observée, à 90 cm^{-1} dans la zoïsite et à 80 cm^{-1} dans la clinozoïsite.
- l'unique bande à 1098 cm^{-1} dans la clinozoïsite est dédoublée dans la zoïsite (1074 et 1095 cm^{-1}).
- une bande OH est présente à 3150 cm^{-1} dans la zoïsite et 3340 cm^{-1} dans la clinozoïsite.

Pour les épidotes, comme dans les spectres IR, certaines raies montrent une

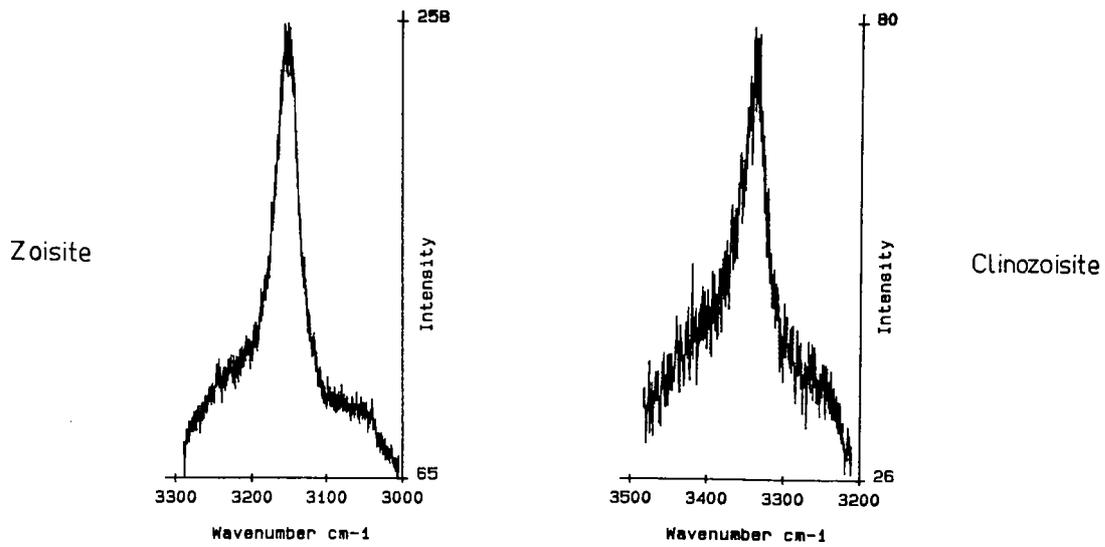
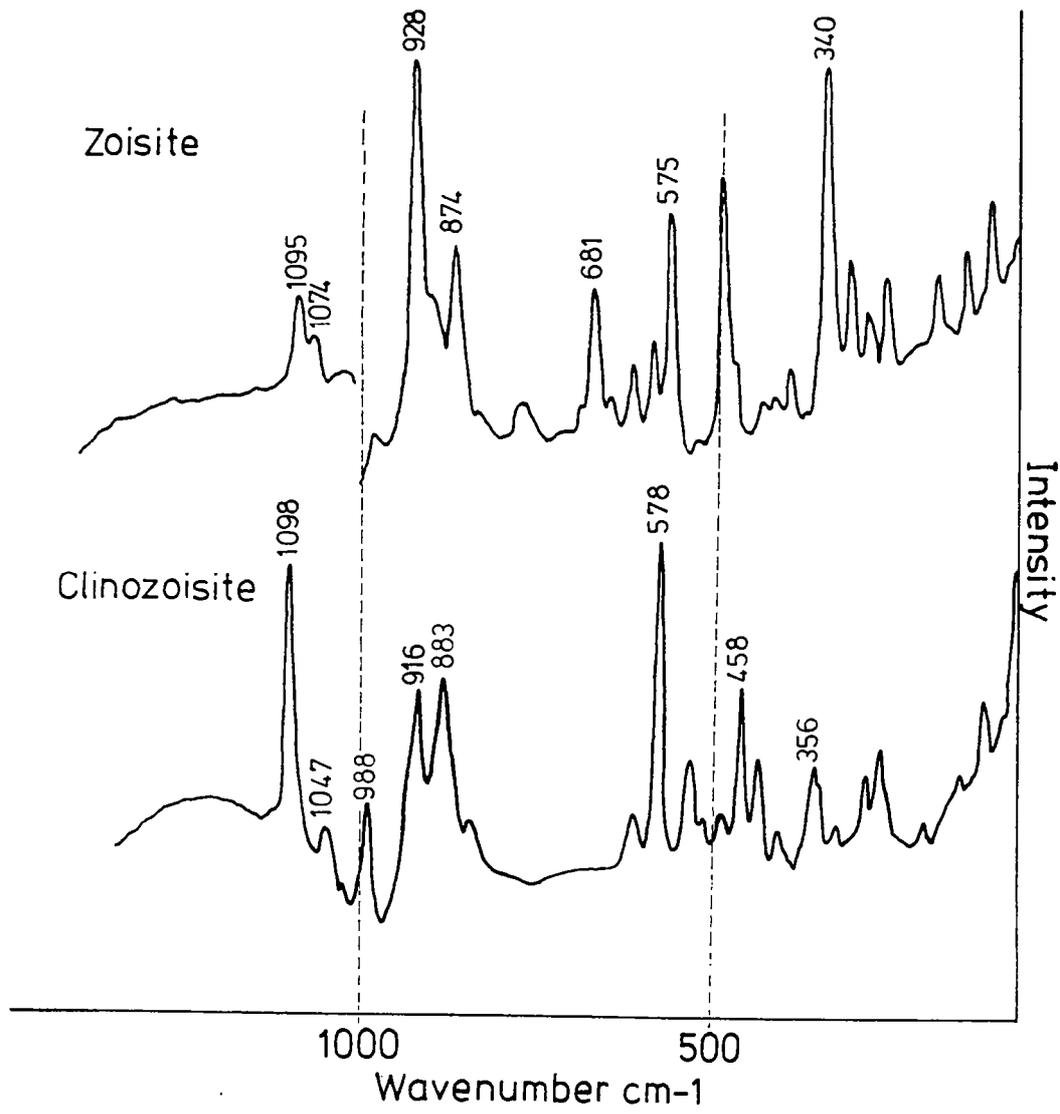


Fig. III.4 : Comparaison des spectres de diffusion Raman de la zoisite (zo) et de la clinozoisite (czo).

	p=0.03	p=0.25
	90.5	88
	108	103
W	124	121
a	153	151
v	196.5	192.5
e	219	216
n	265.5	261.5
u	290.5	289
m	315.5	311.5
b	340	346
e	369	363?
r	385	
	399	396
c	423.5	420
m-1	439	434.5
	460	454.5
	496	493

	p=0.03	p=0.25
	534	531
	546.5	545
	576	573.5
W	600	598
a	624	624.5
v	631	633.5
e	645	645
n	658	661
u	681.5	679.5
m		766 w
b	788	780 w
e	873.5	872.5
r	891.5	888.5
	929	928
c	987	984.5
m-1	1050	1048
	1074	1072.5
	1095	1093
	3151.5	

	p=0.03	p=0.29	p=0.37	p=0.44	p=0.61	p=0.68	p=0.87
	80	78.5		80	78.5	78.5	80
	92	93	93.5	93.5	93.5	95	94.5
	109.5	108	106	107	104	104.5	100
	118		123	119.5	118	118	124
	146	142	142.5	143		136	132.5
				153	154	155.5	157?
		170.5	171.5	167.5	171	168.5	170
	195	192	193.5	194	195		190
	212	212	208	213	215	213	
W			231.5	233.5	233.5	232	226
a	264	255.5	254.5	253	250.5	244	241
v	279.5	275	275.5	274.5	277.5	277	273
e			300	301.5	297	299.5	298
n	323	321	326	324	326.5	329.5	328
u	339	336.5	338	338	338	335	334
m	356	353	353	352.5	352	351	350
b	385	387	390.5	386	383	387	386
e	392	392.5	398		395.5	391.5	391
r	410		408		410	407	
	434	430	432.5	431.5	430	428.5	431
c	458	453	455.5	453	456	454	450
m-1			469	471	468		
		481.5	478	480.5	484	478	
	515	511	515	517	512	511	510
	530	524	532.5		525	524	
	578	573	572	571.5	568.5	566	564
	611	606	606.5	606	602	600.5	598
	842	835	834?	830.5		828	828
	883	875.5	876.5		868	863	
	900	895.5	894.5	891.5	888	884.5	883
	916.5	915	914	913.5	915.5	915.5	912
	965.5	958	963	957.5	957	955.5	951
	988.5	985.5	987.5	985	980.5	980	977
	1047	1046.5	1048	1047	1044.5	1044.5	1040
	1098	1093.5	1093	1090.5	1085	1085.4	1081.5
	3341	3350.2	3356.5	3358	3366		3379

B

A

Tableau III.5 : Position des raies Raman de la zoïsite (A) de la clinozoïsite ($p = 0$) et des épidotes ($p = 0.31$ à 0.87)(B).

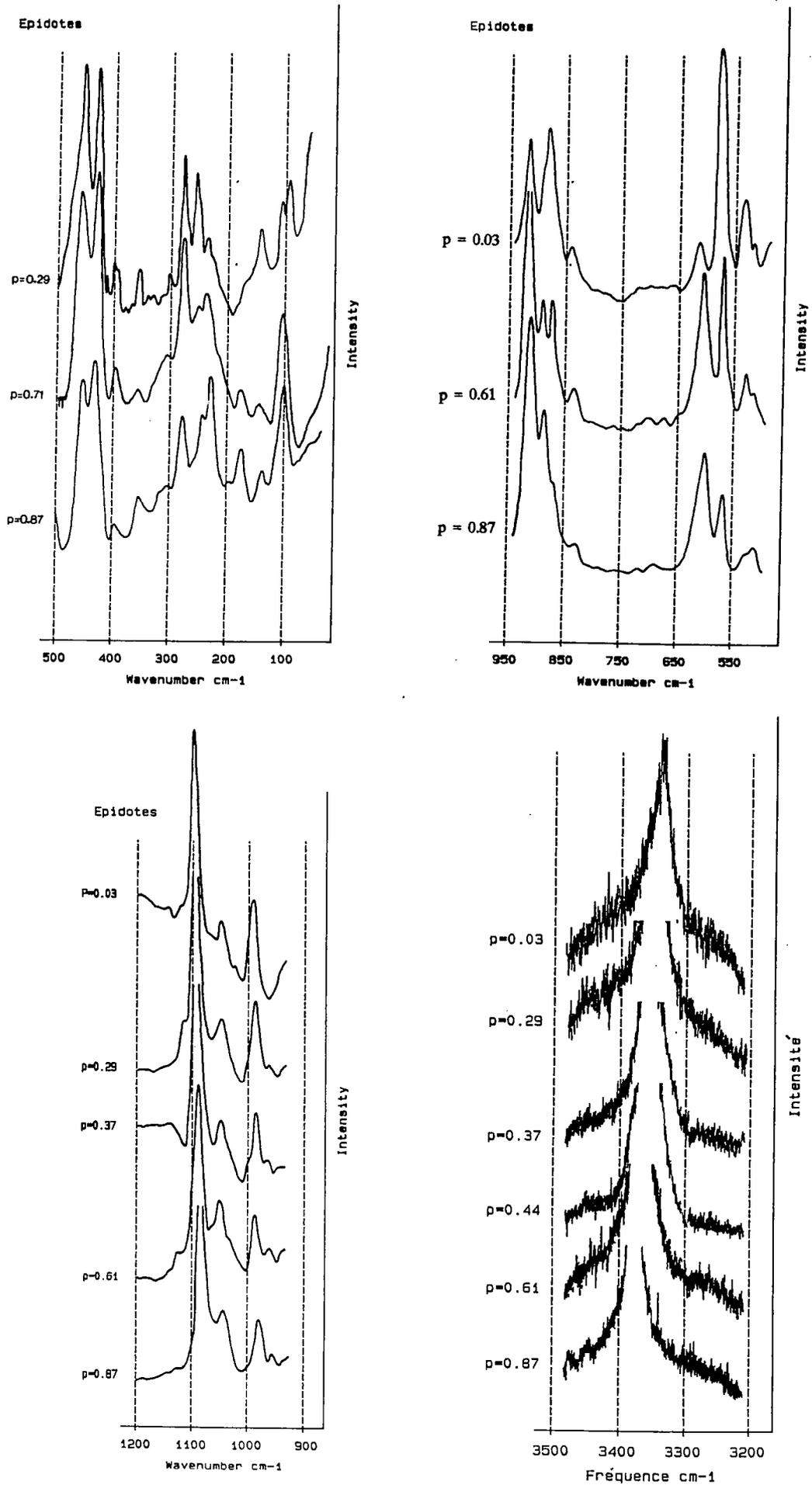


Fig. III.5 : A) spectres de diffusion Raman d'épidotes à teneur en Fe variable.
 B) Variation linéaire des fréquences Raman en fonction de la teneur en Fe.
 La position des bandes est donnée dans le tableau III.

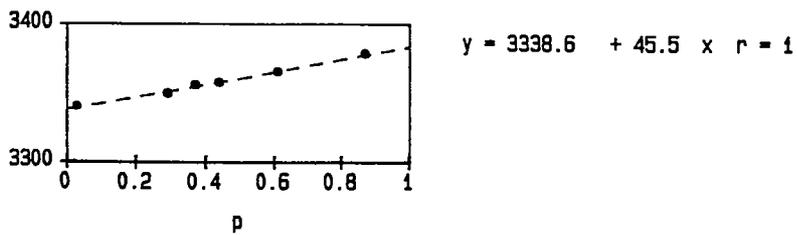
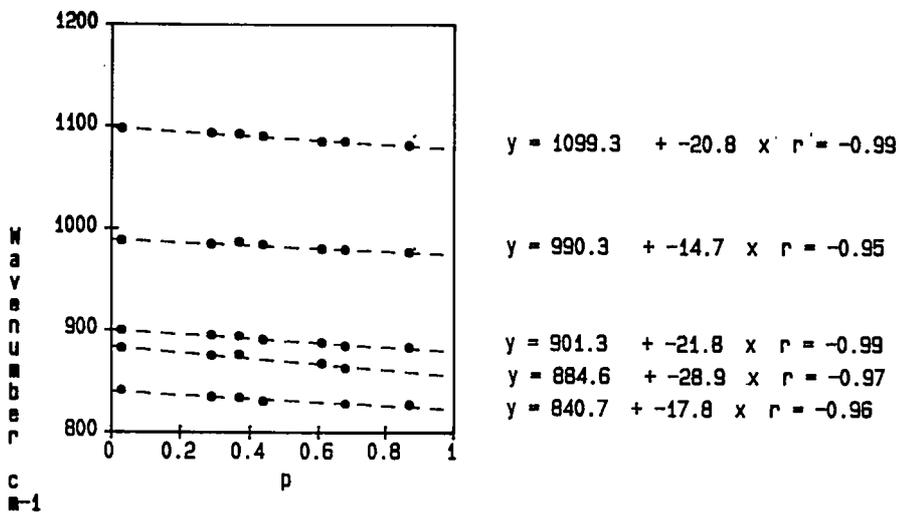
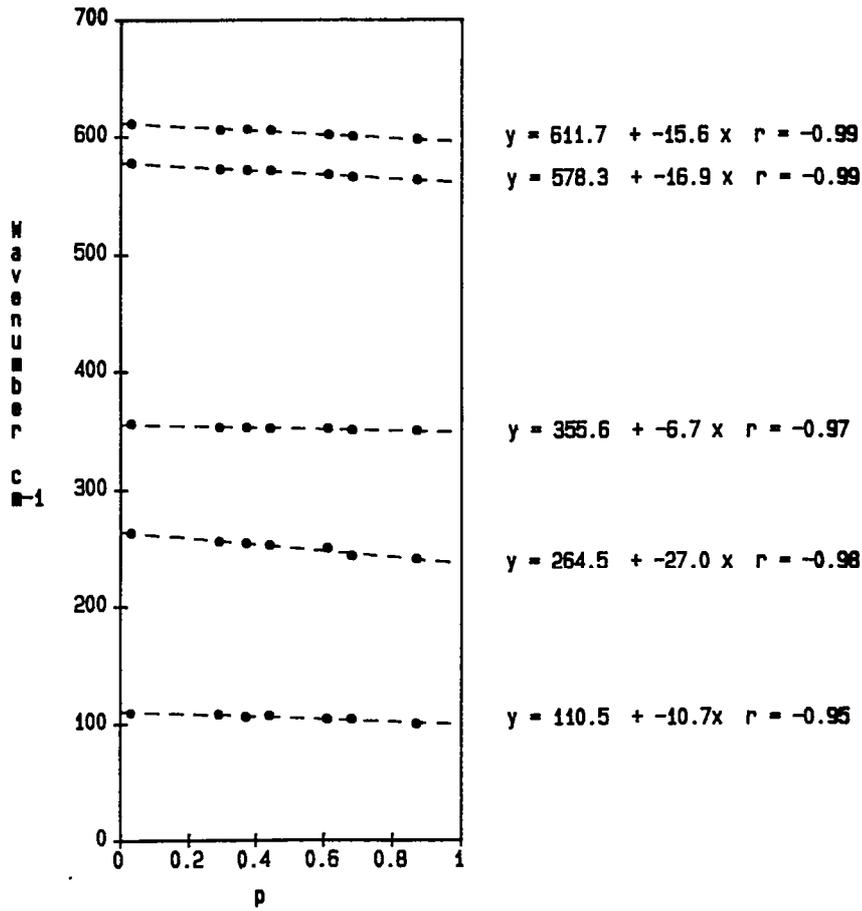


Fig. III.5B

variation linéaire de fréquence avec la teneur en Fe (Fig.III.5 et tableau III.5). Elle peut constituer un outil appréciable pour une estimation rapide et facile de la composition des épidotes : en effet les spectres Raman sont réalisables directement sur lames minces pétrographiques. La fréquence des bandes à 264 cm^{-1} , 884 cm^{-1} , 901 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} et, de façon encore plus évidente, à 3338 cm^{-1} est particulièrement sensible à la substitution Fe/Al. La position de la bande OH permet de plus de distinguer sans ambiguïté les deux polymorphes.

IV. MODELE DE KIEFFER

En plus des spectres IR et Raman et de leur description détaillée, la connaissance d'un certain nombre de données cristallographiques et acoustiques (volume molaire, dilatation, incompressibilité, vitesses des ondes acoustiques) est exigée pour appliquer le modèle de Kieffer. Ces données sont détaillées dans le tableau IV.1, compte tenu des approximations suivantes :

- 1° les vitesses acoustiques sont identiques pour les deux polymorphes et égales à celles de l'épidote, mesurées par Rhyzova et al. (1966).
- 2° la substitution Al/Fe n'influe pas les coefficients de dilatation thermique et d'incompressibilité.
- 3° l'effet de la température sur le coefficient d'incompressibilité est négligé. Dans ces conditions, la correction d'anharmonicité à apporter à C_v est, à chaque température, $KT\alpha^2V(T)$ et à S_v , $K\alpha^2 \int V(T) dT$.

1) Zoïsite

Les fréquences maximales des 3 branches acoustiques en limite de zone de Brillouin sont de 49, 69 et 114 cm^{-1} .

La position des raies Raman et IR est rappelée sur la figure IV.1; bien que tous les modes ne soient pas représentés, il est évident que la densité d'états n'est pas constante dans le domaine considéré : jusqu'à environ $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, les bandes sont bien plus nombreuses qu'au-delà. Dans l'application du modèle de Kieffer, il convient donc de représenter ces 2 régions par 2 continua distincts. Le domaine de haute fréquence est celui des vibrations Si-O, mais il apparaît difficile de séparer les contributions respectives de SiO_4 et Si_2O_7 . Par analogie avec la lawsonite et les orthosilicates ont lieu par ordre de fréquence décroissante : l'étirement antisymétrique Si-O-Si au delà de 1000 cm^{-1} (les 2 bandes à 1074 et 1095 cm^{-1} dans le spectre Raman), entre 850 et 1000 cm^{-1} les autres modes

d'étirement de Si_2O_7 et la vibration ν_3 de SiO_4 et enfin vers $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ la

vibration ν_1 de SiO_4 . L'étirement symétrique Si-O-Si ne fait pas partie de ce domaine : il se trouve vers 670 cm^{-1} (Lazarev, 1961). En revanche, Langer et Lattard (1980) ont montré qu'un mode de déformation O-H (δ) vibre à 975 cm^{-1} . D'après le tableau III.2, le nombre total de modes dans ce continuum de haute fréquence est donc le suivant :

- ν_{as} Si-O-Si : 4 modes
- ν_{s} SiO_3 : 4 modes
- ν_{as} SiO_3 : 8 modes
- ν'_{s} SiO_3 : 4 modes
- ν'_{as} SiO_3 : 8 modes
- ν_1 : 4 modes
- ν_3 : 12 modes
- $\nu_{\text{O-H-O}}$: 4 modes

Soit en tout 48 modes.

La limite supérieure est fixée par la bande à 1114 cm^{-1} . La bande à 3151 cm^{-1} , qui correspond à l'étirement des liaisons O-H est isolée et donc modélisée par un oscillateur d'Einstein contenant 4 modes ($A_g + B_{2g} + B_{1u} + B_{2u}$, tableau III.2). La limite inférieure est placée à 756 cm^{-1} .

Les 209 modes optiques restant sont alors supposés uniformément distribués dans un second continuum, s'étendant de 87 cm^{-1} à 716 cm^{-1} (Fig IV.2).

Une telle distribution (Fig. IV.3) reproduit précisément les valeurs expérimentales de C_p et S (tableau IV.1). A 300 K, l'écart entre les valeurs mesurées et calculées est de 1.3% pour C_p et seulement 0.1% pour S. Jusqu'à 700 K il n'excède jamais 0.15% pour l'entropie et 1.5% pour la capacité calorifique. Comme pour la lawsonite, et pour les mêmes raisons, le modèle est moins fiable dessous 300 K mais ces températures sont hors du domaine d'intérêt géologique. Toutefois, de 100 à 300 K l'écart sur C_p reste inférieur à 2% et n'est que de 7 à 0.5% sur S.

Entre 298 et 700 K, les valeurs calculées de C_p sont ajustées sur un polynôme de Berman et Brown (1985) et obéissent à l'équation suivante :

$$C_p = 612.1275 - 2118.179/\sqrt{T} - 2.310031 \cdot 10^7/T^2 + 3.092376 \cdot 10^9/T^3$$

où T est la température en K

L'entropie calculée à 298 K est de $296.5\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

	zoïsite	clinozoïsite	épidote
volume molaire (cm ³) Myer, 1966 Dollase, 1968	136.17	136.80	136.24+3.06p
α (K ⁻¹)	3.1 ± .4	3.5 ± .4	3.5 ± .4
K (GPa)	82.5	82.5	82.5
v_1	8380	8380	8380
v_2 (m.s ⁻¹)	5110	5110	5110
v_3	3620	3620	3620
Rhyzova, 1966			

Tableau IV.1: Volume molaire, coefficients de dilatation thermique (α) et d'incompressibilité (K) et vitesse des ondes acoustiques de la zoïsite, la clinozoïsite et l'épidote.

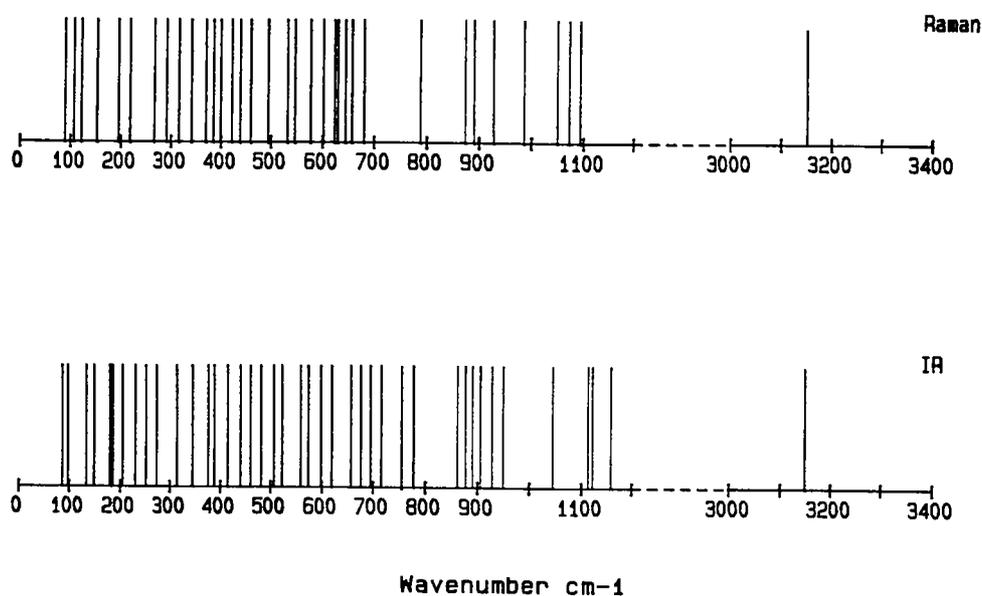


Fig. IV.1 : Position des raies IR et Raman de la zoïsite.

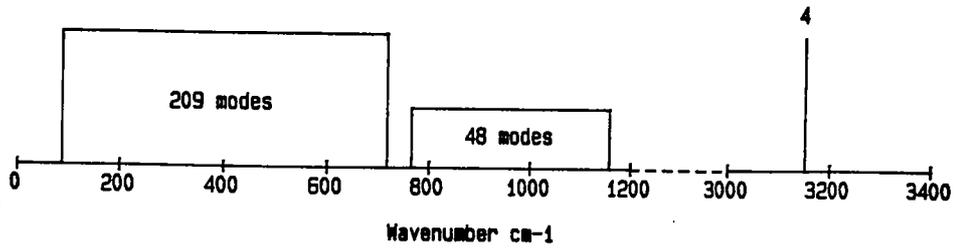


Fig. IV.2 : Densité d'états optique de la zoïsite.

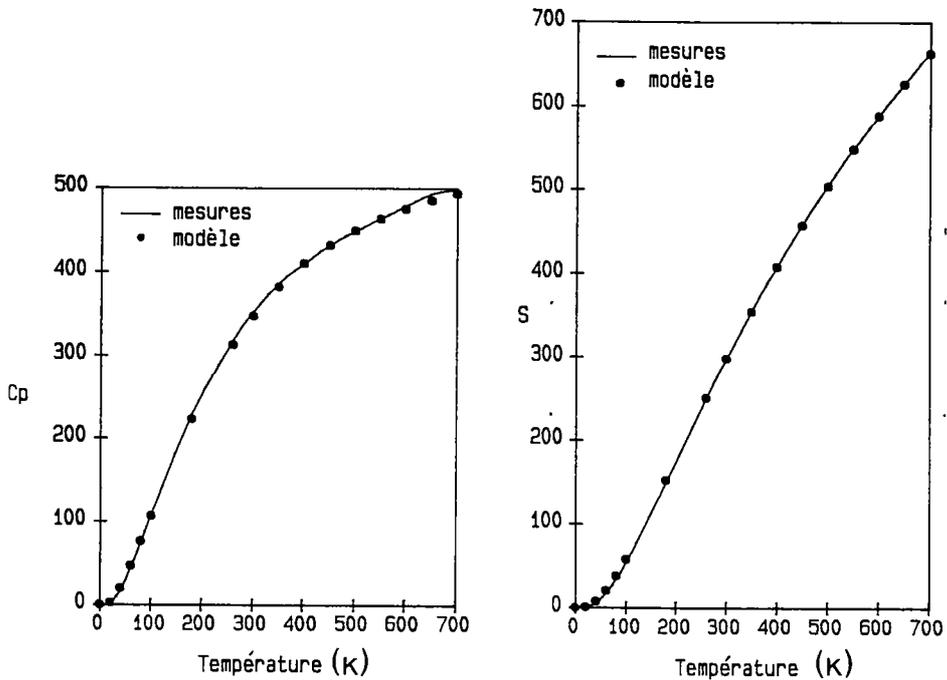


Fig. IV.3 : Comparaison des valeurs mesurées (Jenkins et al., 1985) et calculées de C_p et S pour la zoïsite.

T (K)	Cp mesuré	Cp calculé	delta (%)
20	1.99	2.843	42.8
40	17.18	19.99	16.35
60	42.98	46.67	8.58
80	73.89	76.34	3.31
100	106.69	106.95	0.24
180	228.15	225.32	-1.3
260	317.06	313.27	-1.19
300	352.29	347.67	-1.31
350	386.35	382.54	-0.98
400	410.28	410.13	-0.036
450	432.37	432.08	-0.067
500	449.19	449.72	0.11
550	464.38	464.05	-0.07
600	479.02	475.84	-0.66
650	492.8	486.65	-1.2
700	497.85	493.91	-0.79

A

T (K)	S mesuré	S calculé	delta (%)
20	0.55	1.029	87
40	5.8	7.39	27.41
60	17.41	20.37	17.00
80	33.89	37.82	11.59
100	53.91	58.14	7.84
180	150.04	152.77	1.82
260	250.29	251.33	0.41
300	298.32	298.64	0.107
350	355.05	354.95	-0.028
400	408.15	407.91	-0.058
450	457.81	457.53	-0.061
500	504.25	504.00	-0.049
550	548.19	547.56	-0.11
600	588.81	588.46	-0.059
650	627.64	626.94	-0.11
700	664.25	663.25	-0.15

B

Tableau IV.2 : Valeurs calculées et mesurées de Cp (A) et S (B) pour la zoïsité.

$$\text{delta} = \frac{\text{valeur mesurée} - \text{valeur calculée}}{\text{valeur mesurée}}$$

2) Clinozoïsite

Comme les résultats du modèle de Kieffer appliqué à la zoïsite sont tout à fait satisfaisant, la même démarche est employée pour le polymorphe monoclinique, en tenant compte des différences observées dans les spectres. La position des raies IR et Raman est reportée sur la figure IV.4.

Les fréquences des 3 branches acoustiques, calculées avec des vitesses identiques mais une zone de Brillouin de taille différente sont : 62, 87 et 143 cm^{-1} .

Le continuum de haute fréquence contient la moitié moins de modes (tableau III.2), soit 24. La raie de plus haute fréquence (ormis celle de OH), prise comme limite supérieure est à 1136 cm^{-1} dans le spectre IR. La bande de limite inférieure, à 756 cm^{-1} dans la zoïsite, se retrouve aisément (Fig. IV.5) à 742 cm^{-1} dans la clinozoïsite.

Le second continuum s'étend de 80 cm^{-1} , la plus basse fréquence observée, à 687 cm^{-1} (Fig. IV.5) : il contient les 103 modes optiques restant.

Un oscillateur d'Einstein à 2 modes est placé à une fréquence moyenne de 3333 cm^{-1} .

La répartition des modes optiques est schématisée sur la figure IV.6.

Les valeurs de C_p et S ne sont calculées que pour des températures supérieures à 250 K (tableau IV.2); C_p est ajustée sur l'équation suivante :

$$C_p = 631.604 - 2690.2/\sqrt{T} - 1.81064 \cdot 10^7/T^2 + 2.25633 \cdot 10^9/T^3$$

où T est la température en K

Ces résultats sont en contradiction totale avec ceux de Jenkins et al. puisque l'entropie à 298 K vaut 320.7 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, soit 24.2 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ de plus que celle de la zoïsite. Cette différence d'entropie croît jusqu'à 30.2 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 700 K. L'incertitude sur les valeurs calculées n'est pas mesurable mais la différence d'entropie entre les deux polymorphes excède largement l'écart aux valeurs mesurées pour la zoïsite. La distribution proposée des modes optiques est d'autant plus fiable qu'il n'existe pas de modes inactifs dans le minéral.

3) Epidotes

L'effet de la substitution Al/Fe sur les propriétés thermodynamiques des épidotes est estimé en modifiant la position des bornes des continua et des oscillateurs d'Einstein conformément aux variations de fréquences mesurées (Fig. III.3 et 6):

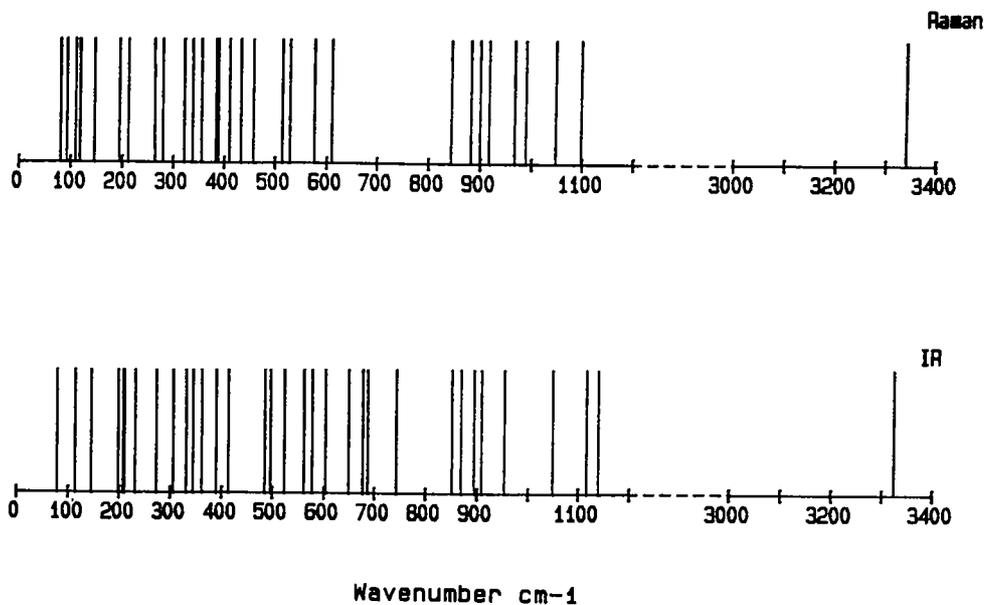


Fig. IV.4 : Position des raies IR et Raman de la clinozoïsite.

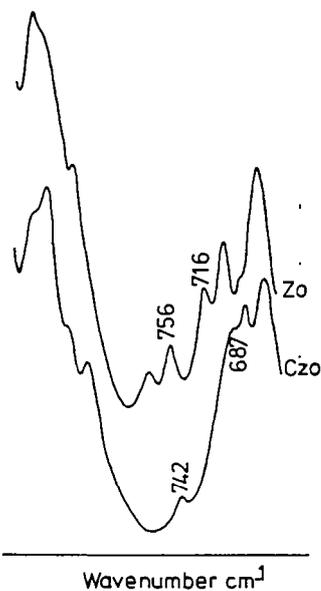


Fig. IV.5 : Limites inférieure et supérieure des continua optiques de la zoïsite et de la clinozoïsite.

Les bandes à 756 et 716 cm^{-1} dans la zoïsite sont respectivement à 742 cm^{-1} et 687 cm^{-1} dans la clinozoïsite.

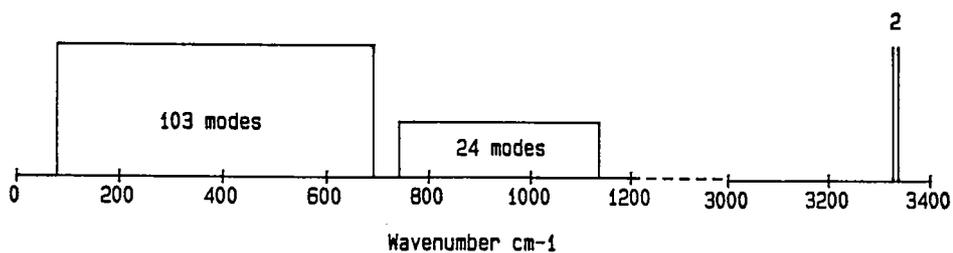


Fig. IV.6 : Densité d'états optique de la clinozoïsite.

A

p \ T	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700
0	316.1	358.9	392.5	419.0	440.1	457.0	470.7	482.0	491.5	499.4
0.2	318.4	361.0	394.4	420.7	441.6	458.3	471.9	483.0	492.4	500.2
0.4	320.7	363.1	396.3	422.4	443.0	459.6	473.0	484.0	493.3	501.0
0.6	323.0	365.2	398.2	424.0	444.5	460.8	474.1	485.0	494.1	501.8
0.8	325.4	367.3	400.07	425.7	445.9	462.1	475.2	486.0	495.0	502.6
1	327.6	369.5	401.9	427.3	447.4	463.4	476.3	487.0	495.9	503.4

B

p \ T	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700
0	261.5	323.1	381.0	435.2	485.9	533.1	577.4	618.8	657.8	694.5
0.2	264.2	326.1	384.4	438.9	489.7	537.1	581.4	623.0	662.0	698.8
0.4	266.9	329.3	387.8	442.5	493.5	541.1	585.5	627.2	666.3	703.1
0.6	269.5	332.4	391.3	446.2	497.4	545.1	589.7	631.4	670.6	707.5
0.8	272.4	335.6	394.8	450.0	501.3	549.2	593.9	635.7	675.0	711.9
1	275.3	338.9	398.4	453.8	505.3	553.3	598.1	640.1	679.4	716.4

Tableau IV.3 : Valeurs calculées de C_p (A) et S (B) pour la clinozoïsite ($p = 0$) et les épidotes.

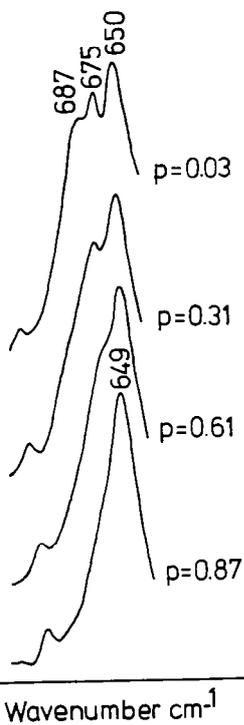


Fig. IV.7 : Position de la limite supérieure du continuum de basse fréquence dans les épidotes.

- pour le continuum de basse fréquence, seule la borne supérieure varie de façon appréciable. Elle a un comportement particulier : dans le pôle pur (clinozoïsite), 3 bandes existent à 687, 675.5 et 650 cm^{-1} ; pour les valeurs de p de 0.3 à 0.6, 2 raies seulement subsistent puis 1 seule quand p est égal à 0.72. La "fusion" de ces bandes entre elles suit l'équation : $\nu = 687 - 40.6 \cdot p$ (Fig. IV.7)

- les limites du second continuum varient selon les expressions:

$$\nu_{\text{inf}} = 742 - 25.3 \cdot p$$

$$\nu_{\text{sup}} = 1136 - 29 \cdot p$$

- les positions des 2 oscillateurs OH obéissent aux équations:

$$\nu_1 = 3327 + 51.8 \cdot p$$

$$\nu_2 = 3338 + 45.5 \cdot p$$

Le nombre de modes dans chaque oscillateur et chaque continuum est le même que pour la clinozoïsite.

L'entropie et la capacité calorifique ainsi calculées croissent avec la teneur en Fe (tableau IV.3); la différence de C_p entre une clinozoïsite ($p = 0$) et une épidote de $p = 1$ est de 10.6 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 300 K et de 4 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 700 K. Dans le même intervalle de température la différence d'entropie croît de 13.8 à 21.9 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

A une température donnée la variation de C_p et S en fonction de p est linéaire. La capacité calorifique molaire d'une épidote quelconque de composition p est calculable au moyen de l'équation suivante :

$$C_p = C_{p \text{ czo}} + (15.41 - 0.0171 \cdot T) \cdot p$$

où $C_{p \text{ czo}}$ est la capacité calorifique de la clinozoïsite à la température T.

L'entropie à 298 K est :

$$S_{298} = 320.7 + 16 \cdot p \quad (r = 0.99)$$

La variation des valeurs de C_p calculées quand 1 Fe se substitue à 1 Al est comparable à celle évaluée à partir du schéma additif de Berman et Brown (1985) (tableau IV.4).

T (K)	p = 0	p = 1
300	354.6	368.4
350	388.1	400.9
400	414.8	426.4
450	436.2	446.8
500	453.6	463.4
550	468.1	477.1
600	480.2	488.7
650	490.5	498.6
700	499.4	507.0

Tableau IV.4 : Capacité calorifique d'une clinozoïsite et d'une épidote de $p = 1$ calculée par somme d'oxydes d'après le schéma de Berman et Brown (1985).

V. L'EQUILIBRE ZOISITE - CLINOZOISITE

L'entropie S et le volume V des 2 phases zoïsite et clinozoïsite permettent de calculer la pente de la courbe d'équilibre par $\Delta S/\Delta V$ mais ne fournissent aucune indication sur sa position dans l'espace (pression, température). En effet, cette dernière est définie par l'ensemble des points pour lesquels la différence d'énergie libre ΔG entre les 2 polymorphes est nulle soit :

$$\text{ou : } \Delta H_{P,T} - T \Delta S_{P,T} + \int_T^P \Delta V_{P,T} dP = 0 \quad (1)$$

$$\Delta H_{298} - T \Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int \Delta C_p/T dT + \int_1^P \Delta V dP = 0 \quad (2)$$

Il reste donc à définir ΔH_{298} , la différence d'enthalpie standard entre zoïsite et clinozoïsite. L'enthalpie standard de formation de la zoïsite étant connue (Berman, 1987), il s'agit de la déterminer aussi pour la clinozoïsite.

1) Méthode (Halbach et Chatterjee, 1982)

Les équilibres de phases inversés contraignent les valeurs des paramètres thermodynamiques puisque, de part et d'autre de l'équilibre les inégalités $\Delta G < 0$ et $\Delta G > 0$ sont vérifiées. En particulier, dans le cas d'une réaction assemblage A assemblage B + nH_2O , l'équation (2) s'écrit :

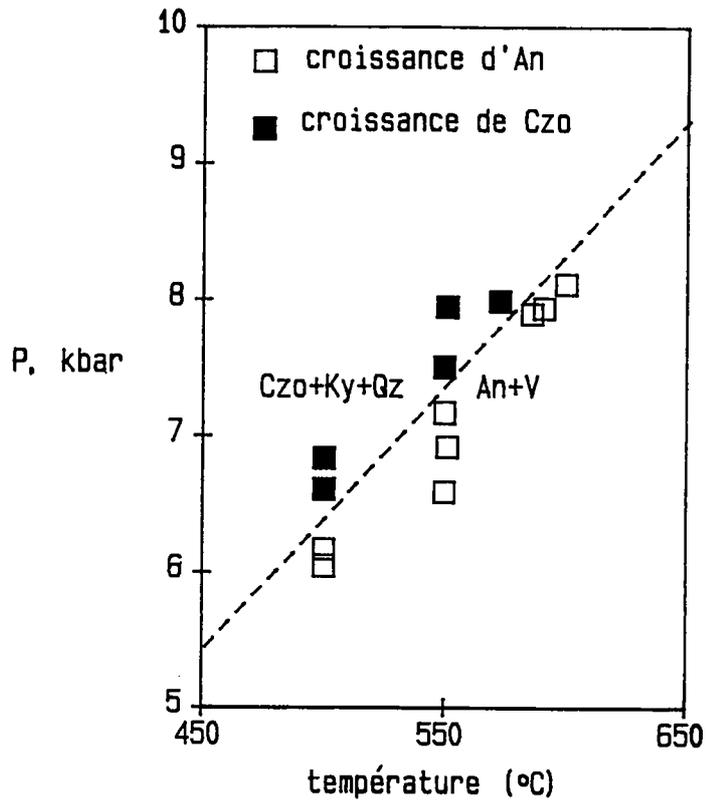


Fig. V.1 : Points expérimentaux d'inversion de la réaction :
 $Czo + Ky + Qz \rightleftharpoons An + V$

d'après Jenkins et al. (1985)

Czo = clinozoïsite

Ky = disthène

An = anorthite

Qz = quartz

V = vapeur.

$$\Delta G = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta c_p \, dT - T \int \Delta c_p / T \, dT \\ + \int_1^P \Delta v \, dP + n(RT \ln f_{H_2O} + G_{H_2O})$$

où f_{H_2O} et G_{H_2O} sont la fugacité et l'énergie libre de H_2O .

La résolution des inégalités $\Delta G < 0$ et $\Delta G > 0$ fournit un ensemble de couples $(\Delta H_{298}, \Delta S_{298})$.

Cet ensemble d'équations est appliqué aux points expérimentaux de Jenkins et al. sur la réaction clinozoïsite + disthène + quartz anorthite + H_2O (Fig. V.1) puisque c'est la seule réaction jamais inversée impliquant la clinozoïsite. Cette méthode permettra de plus de vérifier si la valeur calculée de S est cohérente avec leurs données.

Les pressions et températures de chaque point expérimental utilisées dans les calculs ne sont pas les valeurs nominales, mais ces valeurs augmentées ou diminuées de l'incertitude indiquée, selon la méthode proposée par Gordon (1977). Un point est considéré comme une "boîte" dont longueur et largeur sont définies par les incertitudes sur T et P . On choisit de prendre le point le plus éloigné de la position de la courbe d'équilibre. Seules sont utilisées les expériences où l'assemblage stable est bien caractérisé ; des points tels que "no definite reaction" ou "possible cZo growth" sont exclus.

Dans la réaction étudiée, la clinozoïsite est un réactif. Son coefficient stoechiométrique est donc affecté d'un signe négatif dans le calcul de $\Delta G_{P,T}$. Par conséquent, les expériences où les réactifs sont stables ($\Delta G_{P,T} > 0$) indiquent une limite supérieure pour l'enthalpie de la clinozoïsite. A l'inverse, les expériences où les produits sont stables ($\Delta G_{P,T} < 0$) indiquent une limite inférieure.

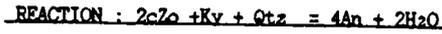
Les valeurs de V , S , H ,... pour les phases anorthite, disthène, quartz sont prises d'après Berman (1988) ou Holland et Powell (1985) (tableau V.1).

2) résultats

Les valeurs utilisées pour le calcul de $(\Delta H_{298}, \Delta S_{298})$ sont détaillées dans le tableau V.2 et les polygones de valeurs compatibles de $(\Delta H_{298}, \Delta S_{298})$ avec les données de Jenkins et al. sont représentés sur la figure V.2. L'entropie calculée de la clinozoïsite ($320.7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) appartient à ces polygones et les valeurs d'enthalpie correspondantes sont de :

-6875.91 \pm 0.39 kJ dans le cadre des données de Holland et Powell

-6865.03 \pm 0.26 kJ dans le cadre des données de Berman



Phases	Coeff	H	S	V	$\alpha_v \times 10^5$	$\beta_v \times 10^6$
Cz	-2.00	0	320.70	13.660	48.67	15.30
Ky	-1.00	-2595790	82.30	4.415	11.20	1.90
Qtz	-1.00	-910700	41.50	2.269	13.40	5.20
An	4.00	-4233840	201.00	10.079	14.30	13.00
H2O	1.00	-241810	188.80	0.000	0.00	0.00
TOTAUX	5	-13670680	227.60	6.312	-64.74	14.30
		J	J/°K	J/bars	J/bars°K	J/bars²

Phases	a	$b \times 10^2$	$c \times 10^3$	d	Cp
Cz	986.144	-135.430	1580.360	-10460.200	
Ky	303.900	-13.390	-895.000	-2904.000	
Qtz	104.400	6.070	34.000	-1070.000	
An	391.400	12.560	-3036.000	-2583.000	
H2O	40.100	8.660	488.000	-251.000	
TOTAL	-774.887	337.080	-13955.720	14311.400	

A



Phases	Coeff	H	S	V	v1	v2	v3	v4
Cz	-2.00	0	320.70	13.673	0.000	0.000	0.000	0.000
Ky	-1.00	-2594220	82.43	4.412	-0.646	0.000	23.973	0
Qtza	-1.00	-910700	41.46	2.269	-2.434	10.137	23.895	0
An	4.00	-4228730	200.19	10.075	-1.272	3.176	10.918	41.985
H2O	1.00	-241816	188.72	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOTAUX	5	-13651816	224.17	6.273	-2.008	2.567	-4.196	167.940
		J	J/°K	J/bars				

Phases	k0	$k1 \times 10^2$	$k2 \times 10^5$	$k3 \times 10^7$	Cp
Cz	631.604	-26.902	-181.064	225.633	
Ky	262.680	-20.014	-19.997	-6.318	
Qtza	80.010	-2.403	-35.467	49.157	
An	439.370	-37.341	0.000	-31.702	
H2O	115.450	-37.999	-28.713	0.000	
TOTAL	267.032	-111.141	388.879	-620.913	

B

Tableau V.1 : données de Holland et Powell (1985) (A) et Berman (1988) (B) pour les phases Cz (clinozoïsite), Ky (disthène), Qtz (quartz), An (anorthite) et H₂O. Les capacités calorifiques (C_p) sont ajustées sur un polynôme de la forme :

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^{1/2} \text{ (Holland et Powell)}$$

$$C_p = k_0 + k_1T^{1/2} + k_2T^2 + k_3T^3 \text{ (Berman)}$$

Dans les calculs avec les données de Berman, les volumes sont ajustés sur l'équation:

$$V = 1 + v_1 P + v_2 P^2 + v_3 T + v_4 T^2$$

Les valeurs v_1, v_2, \dots sont nulles pour la clinozoïsite car les coefficients α (dilatation thermique) et β (compressibilité) sont par la suite introduits dans les calculs.

T exp (°C)	498	498	548	549	571
P exp (Kb)	6.66	6.89	7.57	8.00	8.04
P*δVp, τ	39681	41040	44809	47324	47444
δCp	3546	3546	4419	4437	4841
RTLn(fh ₂ O)	51943	52383	58382	59290	61428
-Σ	-95171	-96970	-107610	-111052	-113713
δH* _f (c ₂ o)	-6875.5	-6874.6	-6875.0	-6873.4	-6874.5

Réactifs stables

T exp (°C)	502	502	552	553	552	588	593	602
P exp (Kb)	5.99	6.12	6.54	6.87	7.12	7.84	7.89	8.07
P*δVp, τ	35703	36472	38743	40678	42150	46189	46455	47458
δCp	3614	3614	4492	4510	4492	5160	5255	5427
RTLn(fh ₂ O)	51011	51268	56747	57492	57888	62628	63188	64369
-Σ	-90328	-91353	-99982	-102680	-104529	-113977	-114898	-117253
δH* _f (c ₂ o)	-6878.4	-6877.9	-6879.3	-6878.0	-6877.0	-6876.4	-6876.5	-6876.3

Produits stables

A

Incertitudes sur T	2	2	2	2	2
sur P	0.05	0.05	0.07	0.05	0.05
	<u>Valeurs nominales</u>				
T exp (°C)	500	500	550	551	573
P exp (Kb)	6.61	6.84	7.50	7.95	7.99
	<u>Valeurs corrigées</u>				
T exp (°C)	498	498	548	549	571
P exp (Kb)	6.66	6.89	7.57	8.00	8.04
P x Vp, τ	38869	40236	43828	46484	46565
Cp	3979	3979	4836	4854	5245
ΔGlambda	12.80	11.57	19.57	16.74	22.98
RTLn(fh ₂ O)	52284	52734	58683	59642	61764
-Σ	-95145	-96961	-107367	-110996	-113597
δH* _f (c ₂ o)	-6864.8	-6863.9	-6864.3	-6862.6	-6863.7

Réactifs stables

Incertitudes sur T	2	2	2	2	2	2	2	2
sur P	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05
	<u>Valeurs nominales</u>							
T exp (°C)	500	500	550	551	550	586	591	600
P exp (Kb)	6.05	6.17	6.59	6.92	7.17	7.90	7.94	8.12
	<u>Valeurs corrigées</u>							
T exp (°C)	502	502	552	553	552	588	593	602
P exp (Kb)	5.99	6.12	6.54	6.87	7.12	7.84	7.89	8.07
P x Vp, τ	35545	36257	38455	40396	41878	45943	46143	47139
Cp	3979	3979	4836	4854	4836	5480	5570	5735
ΔGlambda	18.11	17.18	30.51	27.45	24.67	31.37	32.97	34.90
RTLn(fh ₂ O)	51172	51412	56879	57634	58037	62792	63330	64508
-Σ	-90714	-91666	-100201	-102911	-104776	-114246	-115077	-117417
δH* _f (c ₂ o)	-6867.4	-6867.0	-6868.3	-6867.1	-6866.0	-6865.3	-6865.5	-6865.3

Produits stables

B

Tableau V.2 : valeurs utilisées pour le calcul des couples (ΔH_{298} , ΔS_{298}) de la clinzoïsite à partir de la réaction : $2Czo + Ky + Qz = 4An + 2H_2O$, sur les points expérimentaux de Jenkins et al., 1985 (T_{exp} , P_{exp}).

A) d'après les données de Holland et Powell sur les phases disthène, anorthite, quartz et H_2O

B) d'après les données de Berman sur ces même phases. la ligne ΔG_{lambda} correspond à la composante lambda du Cp du quartz.

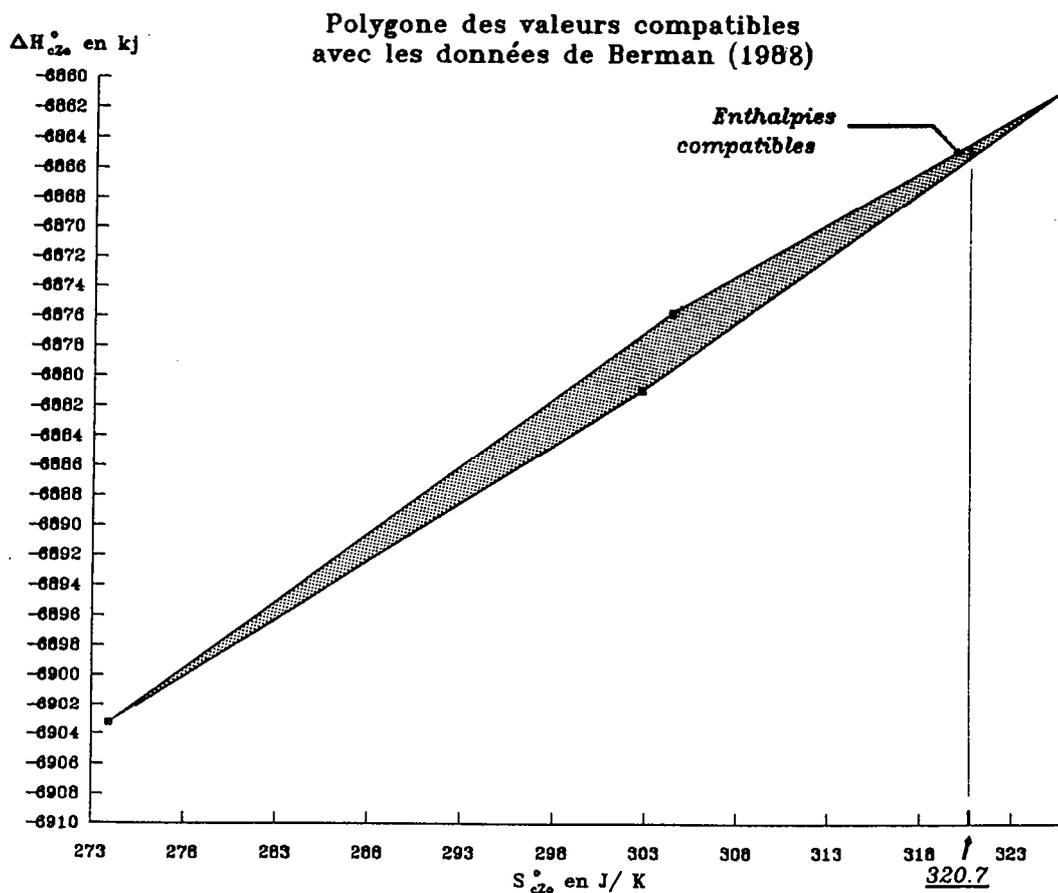
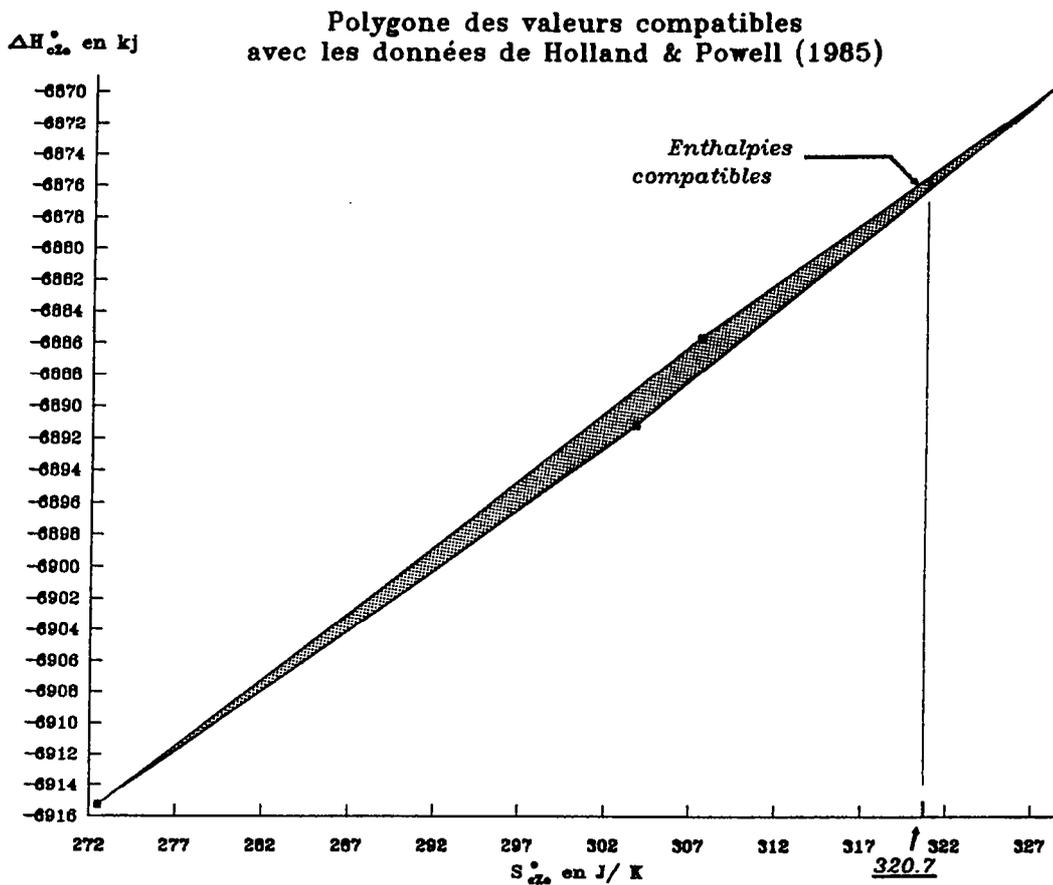


Fig. V.2 : clinozoisite : polygones de valeurs compatibles de $(\Delta H_{298}^{\circ}, \Delta S_{298}^{\circ})$ avec les données d'inversion de Jenkins et al. (1985).

La position de la courbe d'équilibre zoïsite clinozoïsite peut alors être calculée par la relation (2), au moyen d'un programme informatique mis au point par E. Le Goff. La pente obtenue est de $+205 \text{ bar.K}^{-1}$ et la température de transition à pression ambiante de 617°C avec les données de Holland et Powell (1985) où de 665°C avec celles de Berman (1988). La clinozoïsite, forme de plus grand volume et de plus forte entropie, est le polymorphe de haute température (Fig. V.3).

CONCLUSION

La méthode appliquée pour le calcul des propriétés thermodynamiques de l'ensemble clinozoïsite-zoïsite aboutit aux conclusions suivantes :

1) les valeurs dérivées du modèle spectroscopique pour la zoïsite sont en parfait accord avec les mesures expérimentales.

2) les valeurs obtenues de la même manière pour la clinozoïsite montrent que celle-ci possède une entropie plus élevée.

3) ces résultats combinés aux données expérimentales de Jenkins et al. (1985) ont 2 conséquences sur la stabilité relative zoïsite-clinozoïsite :

- la pente de la droite d'équilibre est positive, de 205 bar.K^{-1} et la température de transition à pression ambiante se situe entre 615 et 665°C

- le polymorphe de haute température est la clinozoïsite; la zoïsite, de plus faible volume est stable à plus haute pression.

4) l'incorporation de Fe dans les épidotes produit un accroissement sensible des grandeurs thermodynamiques (C_p et S), en accord avec le schéma d'additivité de Berman et Brown.

Ces résultats demandent à être confirmés par des mesures complémentaires de calorimétrie où d'inversion d'équilibres de phases impliquant la clinozoïsite.

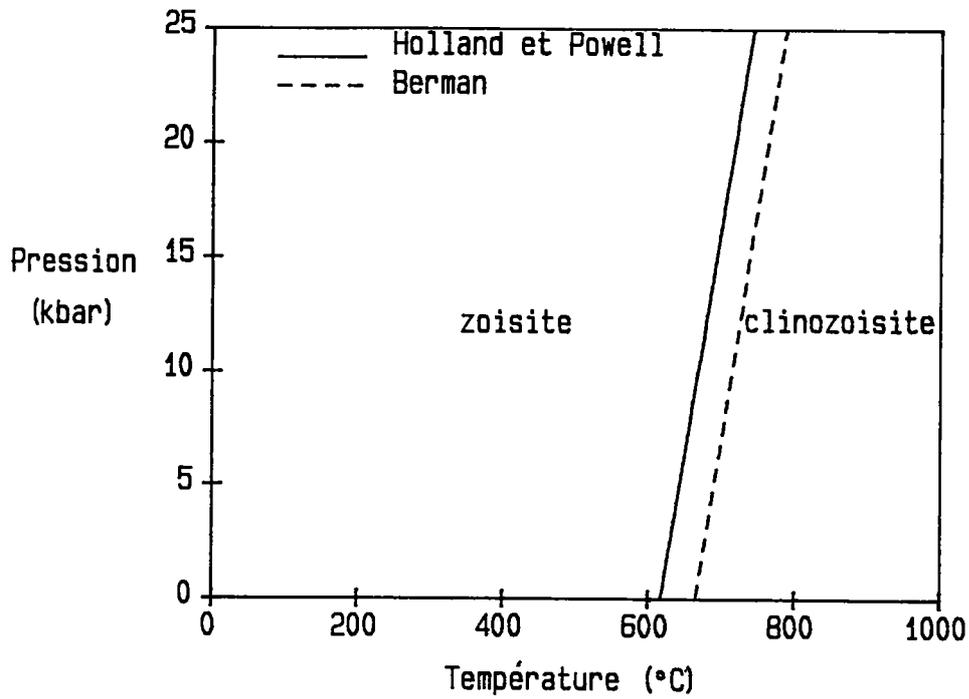


Fig. V.3 : Position de la droite d'équilibre zoisite \rightleftharpoons clinozoisite dans l'espace (P,T), calculée avec les données de Holland et Powell (1985) et Berman (1988). La valeur d'entropie à 298 K de la clinozoisite est calculée par le modèle de Kieffer et l'enthalpie de formation est déduite des données de Jenkins et al. (1985).

**LES POLYMORPHES DE SiO_2 :
MODELISATION VIBRATIONNELLE DES PROPRIETES
THERMODYNAMIQUES A HAUTE TEMPERATURE**

I. INTRODUCTION

La silice étant l'un des constituants principaux du manteau et de la croûte terrestre, ses différentes formes polymorphiques (quartz, coésite et stishovite) interviennent dans de nombreux équilibres minéraux. Il est donc capital de disposer d'un jeu complet de données thermodynamiques pour ces trois phases. Ce jeu de données existe pour le quartz, minéral le plus largement répandu dans la croûte et pour lequel les valeurs d'enthalpie, de capacité calorifique et d'entropie sont bien contraintes (Richet et al., 1982. Hemingway, 1987). En revanche, les mesures calorimétriques effectuées par Holm et al. (1967) sur les deux formes de haute pression (coésite et stishovite) ont été contestées en raison de l'origine naturelle des échantillons utilisés (possibilité de présence d'impuretés ou de traces de verre). De plus, ces mesures ont été réalisées seulement jusqu'à 300 K car la calorimétrie de haute température exige des quantités relativement importantes de produit (plusieurs grammes) et serait limitée par la métastabilité inhérente à ces deux phases.

D'autre part, les données d'inversion des équilibres expérimentaux sur la transition coésite-stishovite fournissent des valeurs anormalement élevées de la capacité calorifique à haute température (Akaogi et Navrotsky, 1984. Fei et Saxena, 1986). Ainsi, au delà de 1000 K, les valeurs de C_p pour la coésite et la stishovite extrapolées par Akaogi et Navrotsky (1894) dépassent celles du quartz- β et elles deviennent même supérieures à celles de SiO_2 liquide à 1500 K (Fig. I.1). La différence d'entropie entre les deux polymorphes est étonnamment faible à 298 K ($4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$); elle croît avec la température pour atteindre $10 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1500 K; une telle croissance de ΔS est tout à fait atypique pour une transition polymorphique.

Pour la coésite, l'estimation de C_p faite par Berman (1988) semble plus raisonnable (Fig. I.1).

Il faut donc remettre en question ou les mesures calorimétriques ou les extrapolations faites à haute température à partir de ces mesures.

Dans le but d'obtenir un ensemble cohérent de grandeurs thermodynamiques pour les polymorphes de SiO_2 , ce chapitre se déroulera en trois étapes:

- 1) mesurer l'anharmonicité des trois polymorphes en complétant l'étude spectroscopique sous pression effectuée par Hemley (1987) par une étude sous température.

- 2) calculer les fonctions thermodynamiques des 3 phases par le biais d'un modèle vibrationnel anharmonique en s'appuyant sur les analogies entre les

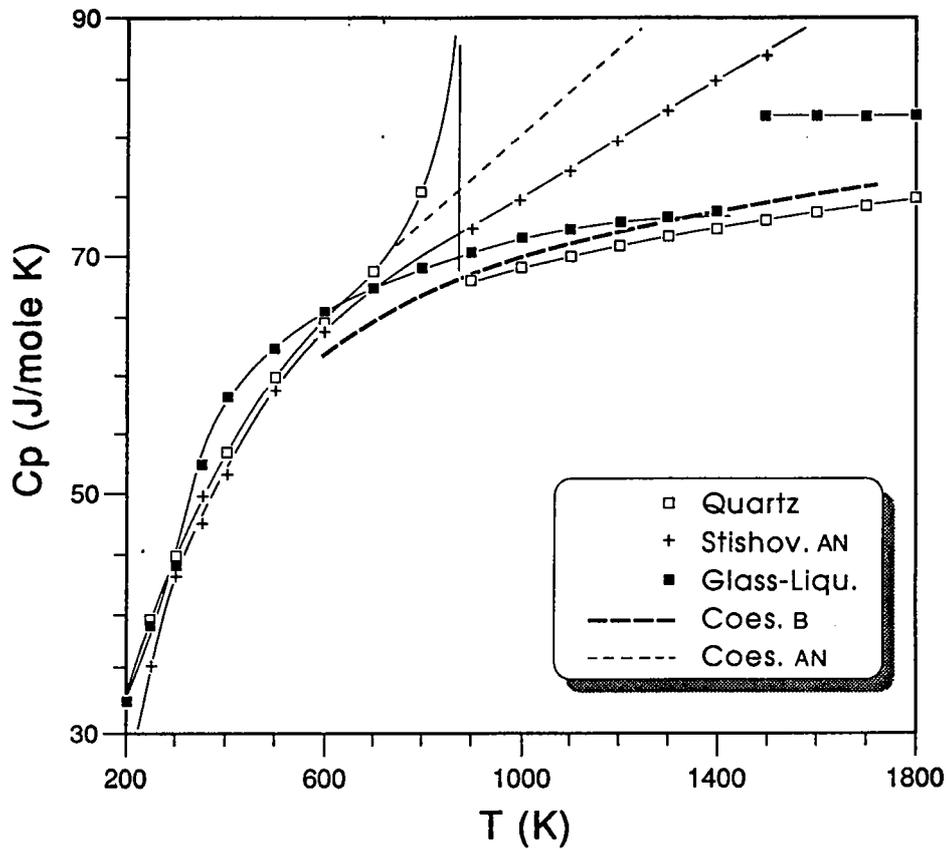


Fig. I.1 : Capacités calorifiques du quartz (α et β), de la stishovite, de la coesite et du verre de SiO_2 (d'après Richet, 1989).

AN = Akaogi et Navrotsky (1984) ;
B = Berman (1988).

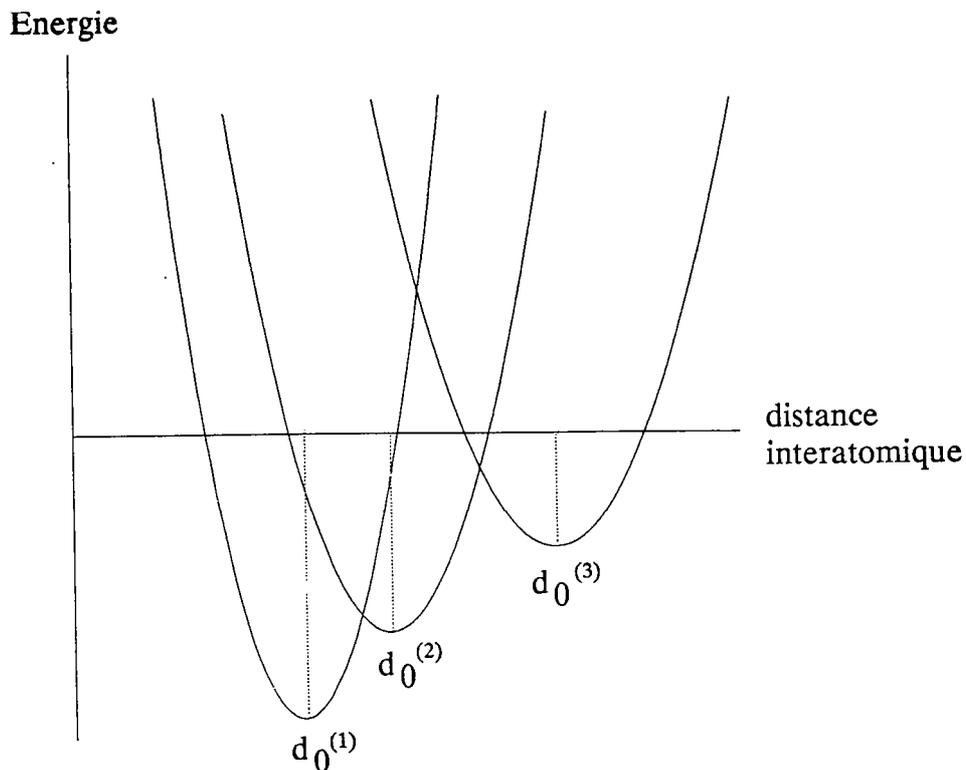


Fig. II.1 : Approximation quasi-harmonique du potentiel chimique : à chaque température correspond un potentiel harmonique et une distance d'équilibre $d_0(T)$.

systèmes SiO_2 et GeO_2 .

3) comparer les valeurs calculées à celles déjà existantes citées précédemment et discuter la cohérence du jeu de données.

II. DETECTER ET MESURER L'ANHARMONICITE

Dans un solide constitué d'oscillateurs parfaitement harmoniques, les fréquences des modes normaux ne sont modifiées ni par la pression ni par la température. Seules les amplitudes des vibrations sont altérées. Le potentiel interatomique est une parabole centrée sur la position d'équilibre d_0 . En réalité, un effet évident provient des changements de volume induits par la pression ou la température, qui modifient la longueur de liaison. D'un point de vue mathématique, ce phénomène peut être illustré par une succession de paraboles : à chaque température (ou pression), correspond une courbe dont la position du minimum est donnée par la loi d'expansion thermique (ou d'incompressibilité) (Fig. II.1). C'est l'*approximation quasi-harmonique*. Dans cette hypothèse, les grandeurs thermodynamiques à *volume constant* (C_v , S_v) se comportent donc de manière harmonique et C_v tend à haute température vers la limite de Dulong et Petit.

En plus de cette quasi-anharmonicité, il existe un autre effet de la pression ou la température sur les liaisons chimiques, qui modifie les répartitions électroniques et donc les fréquences de vibration *sans changer la longueur de liaison* : cet effet est responsable d'un comportement non-harmonique de C_v et donc d'un écart à la loi de Dulong et Petit.

La différence entre quasi-harmonicité et anharmonicité peut être appréhendée en examinant les causes qui conduisent la fréquence d'un mode propre à changer de valeur en réponse à une variation de fréquence ou de température : le changement infinitésimal de fréquence $d \ln \nu_i$ peut se décomposer de la manière suivante :

$$\begin{aligned} d \ln \nu_i &= (d \ln \nu_i / dT)_v dT + (d \ln \nu_i / d \ln \rho)_p d \ln \rho \\ &= (d \ln \nu_i / dT)_p dT + (d \ln \nu_i / dP)_T dP \\ &= (d \ln \nu_i / dP)_v dP + (d \ln \nu_i / d \ln \rho)_T d \ln \rho \end{aligned}$$

où ρ est la densité du solide

Dans l'approximation harmonique, tous ces termes sont nuls.

Dans le cas quasi-harmonique, les liaisons se comportent comme des oscillateurs harmoniques dont la longueur d'équilibre peut varier. Il s'ensuit que

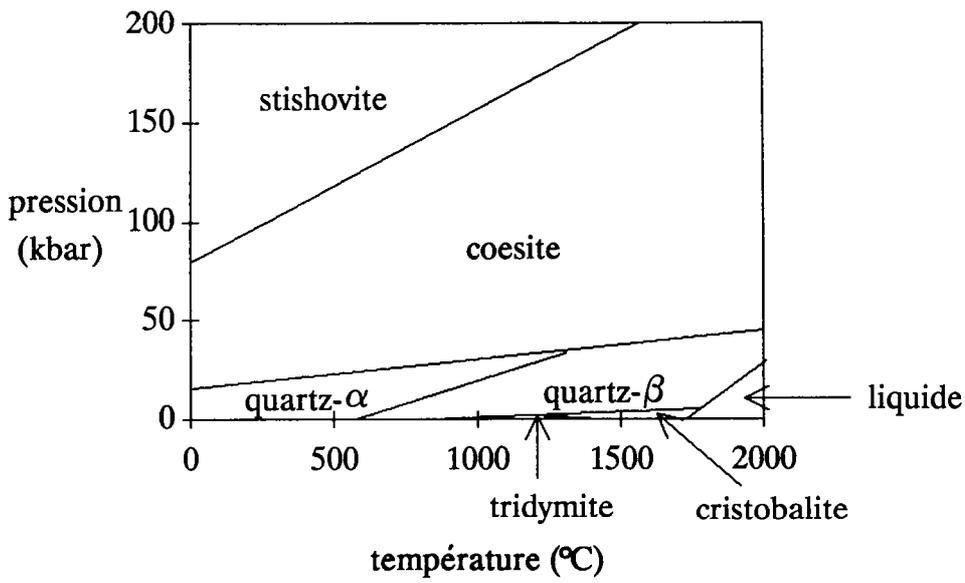
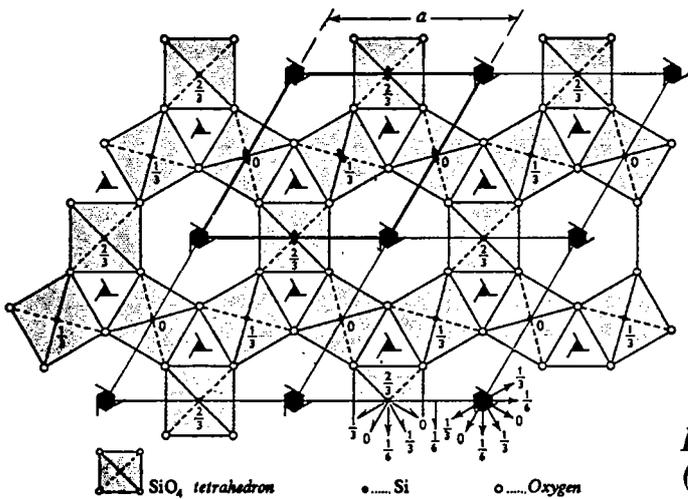
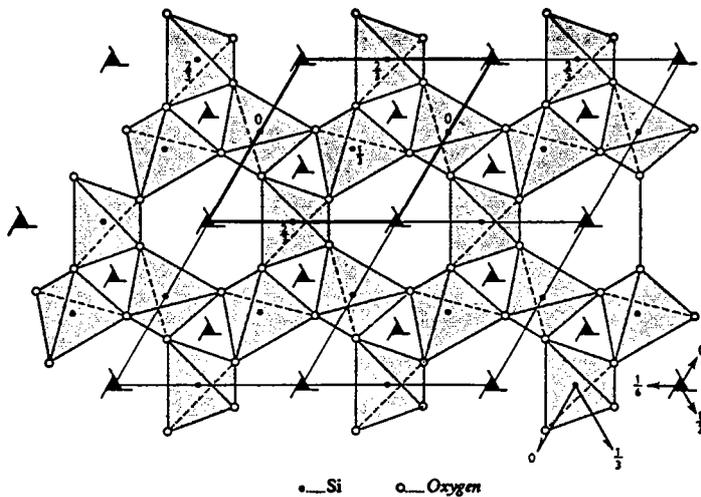


Figure III.1 : Diagramme d'équilibre (P,T) des polymorphes de SiO₂ (d'après Ehlers, 1972).



A

Figure III.2 : Structure du quartz β (A) et α (B) en projection sur le plan (0001).



B

$(d\ln\nu_i/dT)_V = (d\ln\nu_i/dP)_V = 0$. Les fréquences ne sont affectées par P ou T que par le biais d'un changement de volume et $(d\ln\nu_i/d\ln\rho)_P = (d\ln\nu_i/d\ln\rho)_T$. Ces deux derniers termes sont respectivement équivalents à $1/\alpha (d\ln\nu_i/dT)_P$ et $K_T (d\ln\nu_i/dP)_T$ soit aux paramètres de Grüneisen γ'_{IP} et γ'_{IT} tels qu'ils ont été définis dans la première partie.

Dans le modèle anharmonique enfin, aucune des grandeurs précédentes n'est nulle. L'*anharmonicité intrinsèque non liée au changement de volume* peut être mesurée par $(d\ln\nu_i/dT)_V$. Ce terme est égal à $\alpha (\gamma'_{IT} - \gamma'_{IP})$, précédemment appelé a_i . Il est relativement aisé d'estimer les paramètres de Grüneisen en enregistrant les spectres vibrationnels sous pression ou sous température mais les deux types d'expériences sont nécessaires pour accéder à l'anharmonicité vraie.

III. STRUCTURE DES POLYMORPHES DE SiO₂

Les polymorphes de la silice appartiennent au groupe structural des tectosilicates ; ils sont constitués par une charpente tridimensionnelle de tétraèdres liés entre eux par tous leurs sommets. Aucune valence négative n'est disponible et ils obéissent à la formule (SiO₂).

Le quartz en est la forme la plus courante ; il existe sous deux formes appelées α et β , qui dérivent l'une de l'autre par une transformation displacive (Dolino et al., 1983). Dans la forme β , stable au delà de 573°C (Fig. III.1), les tétraèdres s'ordonnent en hélices régulières autour d'axes sénaires et ternaires hélicoïdaux parallèles à c (Fig. III.2A). Les hélices sont reliées les unes aux autres par les deux sommets restants des tétraèdres. Dans la forme α , l'agencement des tétraèdres se fait de façon plus irrégulière et les axes sénaires deviennent ternaires hélicoïdaux (Fig. III.2B). Le quartz est trigonal et existe sous deux formes énantiomorphes P3₂21 et P3₁21. Le quartz β est hexagonal P6₂22 ou P6₄22.

La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ procède par un mode mou (207 cm⁻¹ à température ambiante (Shapiro et al., 1967)) et se traduit par une discontinuité dans la courbe de C_p à la température de transition (Fig. III.3) (Ghiorso et al., 1979). Au-delà de 20 à 30 kbar, le quartz se transforme en coésite.

La structure de la coésite se compose d'anneaux formés de 4 tétraèdres disposés en chaînes parallèles à c dans le plan (a, c). Une configuration similaire se retrouve dans le plan (a, b), les chaînes étant successivement parallèles à [110] et [-110] (Fig. III.4) (Coes, 1953 ; Zoltai et Buerger, 1959 ; Gibbs et al., 1977).

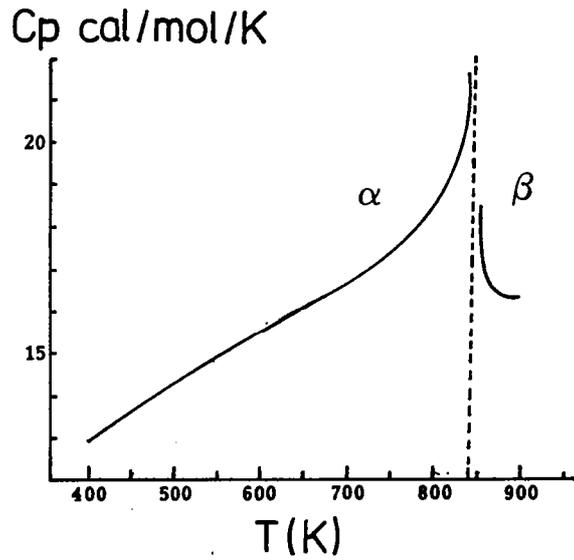


Figure III.3 : Capacité calorifique du quartz α et β . La transition est à 846 K (d'après Ghiorso et al., 1979).

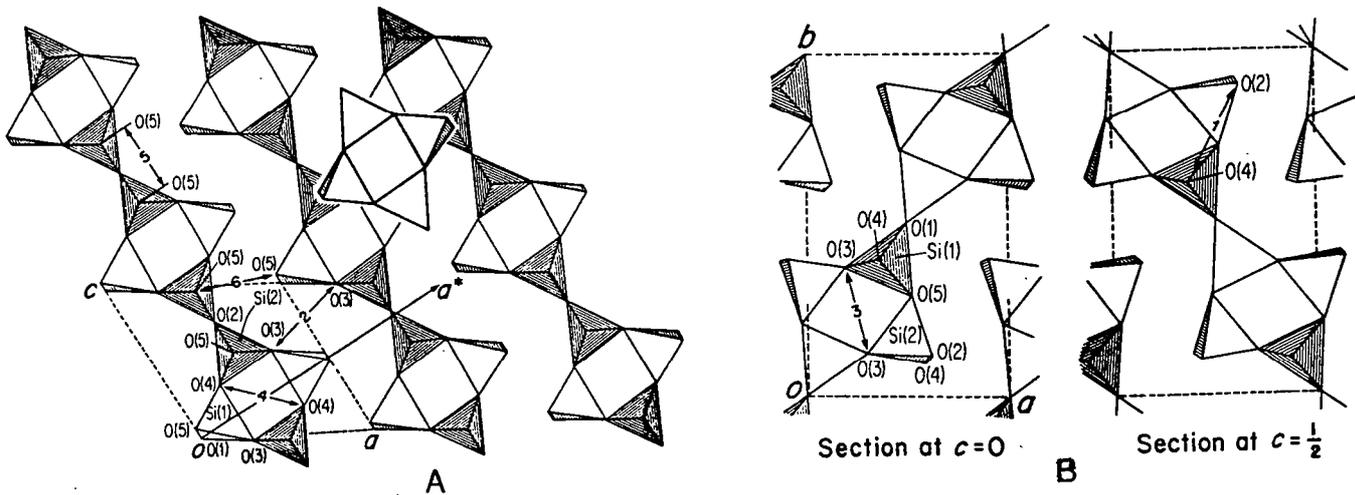


Figure III.4 : Structure de la coésite en projection sur les plans (010) (A) et (001) (B) (d'après Zoltai et Buerger, 1959).

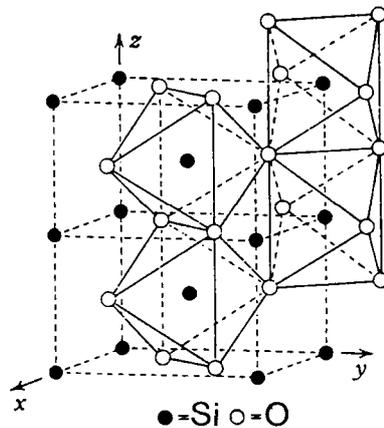


Figure III.5 : Structure en 3 dimensions de la stishovite.

L'ensemble confère à la maille une symétrie monoclinique pseudo-hexagonale avec $a = 7.1356 \text{ \AA}$, $b = 12.3692 \text{ \AA}$, $c = 7.1736 \text{ \AA}$ et $\beta = 120.34^\circ$, dont le groupe d'espace est $C2/c (C_{2h}^2)$. 16 groupements SiO_2 sont nécessaires pour décrire la maille.

La coésite a d'abord été reconnue dans les cratères d'impact (Chao et al., 1960), puis découverte plus récemment dans les Alpes occidentales en inclusion dans des grenats ou des pyroxènes (Chopin, 1983 et 1984 ; Gillet et al., 1984 ; Schreyer, 1985 ; Ingrin et Gillet, 1986), dans les Caledonides (Smith, 1984) et en Chine (Okay et al., 1989). Elle est présente également dans les nodules mantelliques de kimberlites (Sobolev et al., 1976 ; Smyth et Hatton, 1977), ce qui laisse supposer son existence dans le manteau.

La stishovite enfin est le polymorphe de plus haute pression, stable au delà de 80 kbar et le premier minéral à coordinance octaédrique du silicium connu. Sa structure est celle du rutile, les octaèdres SiO_6 partageant une arête formant des chaînes parallèles à b (Fig. III.5). La coésite cristallise dans le système quadratique, dans le groupe d'espace $P4_1/nmm$. Elle contient 2 SiO_2 par maille (Stishov et Popova, 1961 ; Sinclair et Ringwood, 1978 ; Hill et al., 1983). La stishovite a été identifiée en cristaux micrométriques dans le Meteor Crater (Arizona) et le Dôme de Bredefort (Afrique du Sud).

Mais au delà de ces occurrences anecdotiques, il s'agit surtout de la forme stable de la silice dans les conditions (P, T) du manteau terrestre profond (au-delà de 250 km) et donc un constituant fondamental pour l'étude thermodynamique de celui-ci.

IV. MESURES EXPERIMENTALES

Puisque le dispositif expérimental disponible pour cette étude ne permet l'acquisition de spectres IR qu'à pression et température ambiante, seuls ont été enregistrés les spectres Raman à haute température. L'étude du comportement vibrationnel des 3 polymorphes sous pression a précédemment été effectuée par Hemley (1987). Pour ce qui concerne la température, une gamme aussi large que possible sera explorée. Elle est limitée par la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz à 573°C , par la métastabilité de la coésite qui se transforme au chauffage et, de manière générale, par la dégradation progressive des spectres au fur et à mesure de la montée de température. Les paramètres de Grüneisen microscopiques γ_{iT} et γ_{iP} sont calculés à partir de $d\nu_i/dP$ et $d\nu_i/dT$ avec les valeurs des coefficients de

dilatation thermique et d'incompressibilité K_T à température ambiante.

1) Dénombrement

Dans le cas des tectosilicates, il n'existe pas d'entité moléculaire isolée dans la maille, puisque les polyèdres sont liés entre eux par tous leurs sommets. La méthode du site n'est donc pas applicable.

Les représentations mécaniques des trois polymorphes sont les suivantes :

$$\begin{aligned}\Gamma_M(\text{quartz } \alpha) = & 4 A_1 \text{ (Raman)} \\ & + 4 A_2 \text{ (IR)} \\ & + 8 E \text{ (Raman et IR)} \\ & + 1A_2 + 1E \text{ (acoustiques)}.\end{aligned}$$

12 raies Raman sont donc à attendre, mais des études antérieures (voir par exemple Hemley, 1987) ont montré qu'une large dissociation TO-LO des modes de type E peut accroître le nombre de bandes observées.

$$\begin{aligned}\Gamma_M(\text{coésite}) = & 16 A_g + 17 B_g \text{ (Raman)} \\ & + 18 A_u + 18 B_u \text{ (IR)} \\ & + 1A_u + 2B_{2u} \text{ (acoustiques)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{et } \Gamma_M(\text{stishovite}) = & A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g \text{ (Raman)} \\ & + 2 B_{1u} + 3 E_u \text{ (IR)} \\ & + A_{2g} + A_{2u} \text{ (inactifs)} \\ & + 1A_u + 1E_u \text{ (acoustiques)}\end{aligned}$$

La stishovite possède donc seulement 4 raies Raman, correspondant à 5 modes puisque le type E est doublement dégénéré.

2) Spectroscopie sous pression

Ce paragraphe se propose de faire un bref survol des principaux résultats obtenus par Hemley (1987) et qui, couplés avec des mesures de spectroscopie Raman à haute température, serviront à une évaluation quantitative de l'anharmonicité des modes Raman des trois phases quartz- α , coésite et stishovite.

2.1) Quartz- α

13 bandes (dont 2 correspondent à une dissociation TO-LO) sont suivies depuis la pression ambiante jusqu'à 18.5 GPa. La plupart des modes montrent une variation positive de fréquence avec la pression. Cependant, 3 raies ont un comportement inverse (355 cm^{-1} , 400 cm^{-1} et 1162 cm^{-1} - tableau IV.1). La fréquence du mode à 206 cm^{-1} (le mode mou de la transition $\alpha \rightarrow \beta$) croît de façon particulièrement conséquente. De manière générale, les paramètres de Grüneisen γ_{iT} des raies de basse fréquence sont plus importants que ceux des raies de haute fréquence (tableau IV.1).

2.2) Coésite

Sur les 33 raies Raman prévues par la théorie, 18 seulement sont observées, parmi lesquelles 17 montrent une variation de fréquence positive à pression croissante, et 1 seulement (1065 cm^{-1}) une variation négative. De même que pour le quartz, les γ_{iT} sont plus élevés à basse qu'à haute fréquence (tableau IV.2).

Une transition de phase apparaît vers 22 GPa, se traduisant par un dédoublement des bandes de haute fréquence.

2.3) Stishovite

Trois bandes sont suivies jusqu'à 32.8 GPa. La position de la plus basse fréquence décroît à pression croissante, pour les deux autres raies un comportement "normal" (croissance de ν avec P) est observé (Tableau IV.3).

3) **Spectroscopie sous température**

3.1) montage expérimental

La microsonde Raman Microdil 28 est couplée avec une platine chauffante placée sous l'objectif du microscope. Afin de limiter le chauffage de ce dernier, un objectif Leitz UTK 50 de longue distance focale est utilisé, bien que ceci réduise le cône de collection de la lumière rétrodiffusée et oblige à des temps d'intégration plus longs. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple chromel-alumel ($\pm 1^\circ\text{C}$) précédemment étalonné sur des points de fusion de corps purs (urée, plomb, étain, zinc, KBr, RbCl, cuivre ...).

QUARTZ

$$\alpha_0 = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

$$K_T = 37.1 \text{ GPa}$$

	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\frac{d\nu}{dP}$ cm-1/GPa (Hemley 1987)	γ_{iT}	$\frac{d\nu}{dT}$ cm-1/°C	γ_{iP}	$a_i \times 10^5$
E						
LO+TO	128	5.5	1.56	-0.0358	7.99	-22.5
LO+TO	265	3.5	0.48	-0.0218	2.35	-6.54
TO	394	-0.09	0.008	?	?	?
LO	401	-4.6	0.35	?	?	?
TO	450					
LO	511					
LO+TO	696	7	0.37	-0.0189	-0.77	-1.4
TO	796	5.9	0.27	-0.0194	0.69	-1.47
LO	808	1	0.032	-0.0148	0.39	-1.25
TO	1069					
LO	1230					
LO+TO	1162	-3.1	-0.099	0	0	-0.35
A_1						
	206	19.9	3.42	-0.0647	8.97	-19.4
	356	-1.2	-0.12	+0.0117	-0.94	2.87
	464	8	0.63	-0.0144	0.88	-0.87
	1085	1.4	0.048	?	?	?

Tableau IV.1 : Position des raies Raman du quartz, paramètres de Grüneisen γ_{iT} et γ_{iP} et paramètres d'anharmonicité intrinsèque $a_i = \alpha(\gamma_{iT} - \gamma_{iP})$.

COESITE

$$\alpha_0 = 0.75 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

$$K_T = 96 \text{ GPa}$$

$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\frac{d\nu}{dP}$ cm-1/GPa (Hemley 1987)	γ_{iT}	$\frac{d\nu}{dT}$ cm-1/°C	γ_{iP}	$a_i \times 10^5$ K ⁻¹
77	2.2	2.7	-0.01	17.31	-10.96
116	7.4	5.9	-0.021	24.14	-13.68
151	0.8	0.5	0	0	0.38
176	5.6	3	-0.008	6.06	-2.29
204	2.3	1.07	0	0	0.80
269	1.1	0.39	0	0	0.29
326	1.0	0.29	0	0	0.22
355	0.44	0.12	0	0	0.09
427	0.45	0.10	0	0	0.075
466	0.66	0.13	0	0	0.097
521	2.9	0.53	-0.005	1.28	-0.56
661	6.2	0.89	-	-	0.67
787	-	-	-0.011	1.86	-1.39
795	2.2	0.26	-	-	0.19
815	5.2	0.61	-0.016	2.62	-1.51
838	-	-	-0.019	3.02	-2.26
1036	0.2	0.02	-0.016	2.06	-1.53
1065	-1.4	-0.12	-0.028	3.50	-2.71
1144	1.6	0.13	-0.021	2.45	-1.74
1164	1.5	0.12	-0.019	2.17	-1.53

Tableau IV.2 : Position des raies Raman de la coésite, paramètres de Grüneisen γ_{iT} et γ_{iP} et paramètres d'anharmonicité intrinsèque $a_i = \alpha(\gamma_{iT} - \gamma_{iP})$.

STISHOVITE

$$\alpha_0 = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

$$K_T = 306 \text{ GPa}$$

$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\frac{d\nu}{dP}$ cm-1/GPa (Hemley 1987)	γ_{iT}	$\frac{d\nu}{dT}$ cm-1/°C	γ_{iP}	$a_i \times 10^5$ K ⁻¹
231	-1.20	-1.59	0	0	-2.14
589	1.93	1	-0.0143	1.80	-1.08
753	3.39	1.37	-0.0217	2.13	-1.02
967	?	?	?	?	?

Tableau IV.3 Position des raies Raman de la stishovite, paramètres de Grüneisen γ_{iT} et γ_{iP} et paramètres d'anharmonicité intrinsèque $a_i = \alpha(\gamma_{iT} - \gamma_{iP})$.

Les conditions d'enregistrement sont les suivantes (par gamme de fréquence de 500 cm^{-1}) :

Quartz

basses fréquences ($100\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$) = 20 accumulations de 25 s
 moyennes et hautes fréquences ($500\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$) = 20 accumulations de 25 à 50 s.

Coésite

basses et moyennes fréquences ($500\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$) = 10 accumulations de 15 à 20 s
 hautes fréquences ($1000\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$) = 20 accumulations de 30 à 35 s

Stishovite

basses fréquences ($0\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$) = 15 accumulations de 20 s
 moyennes fréquences ($500\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$) = 15 accumulations de 35 à 45 s

Pour le quartz, les raies ont été suivies jusqu'à la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$; pour les deux autres polymorphes, la température a été limitée par la diminution du rapport signal /bruit soit :

- 900°C pour les basses et moyennes fréquences de la coésite et 500°C pour les hautes fréquences.
- 500°C pour la stishovite.

Les spectres sont ensuite lissés sur 13 à 25 points.

3.2) Quartz

Jusqu'à la température de transition, 7 raies montrent une décroissance linéaire de la fréquence, 1 une croissance linéaire et 2 ne variant pas de façon appréciable (Fig. IV.1A et B).

Ces résultats sont en accord avec ceux de Shapiro et al. (1967). La bande à 206 cm^{-1} se comporte effectivement comme un mode mou : la décroissance (importante) de fréquence s'accompagne d'un élargissement progressif de la raie et d'une diminution prononcée de son intensité, jusqu'à sa quasi-disparition.

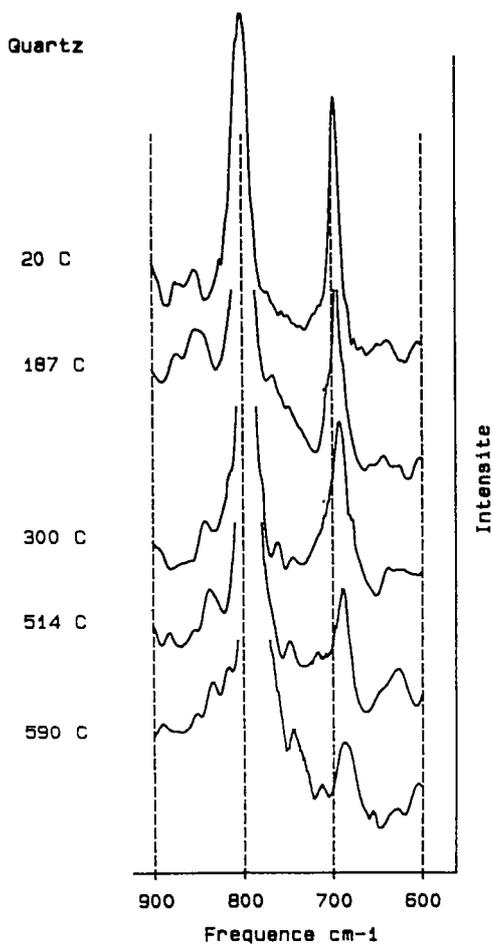
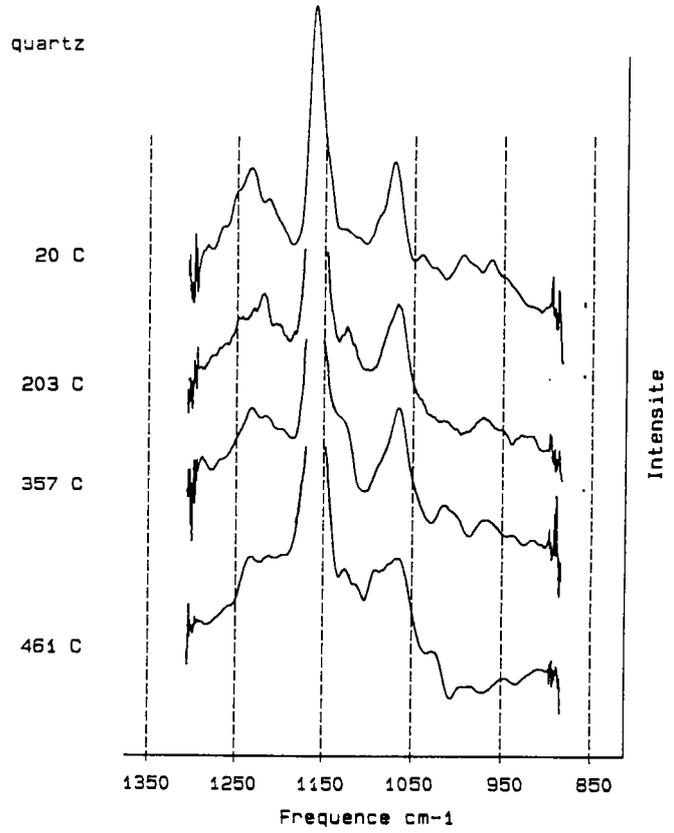
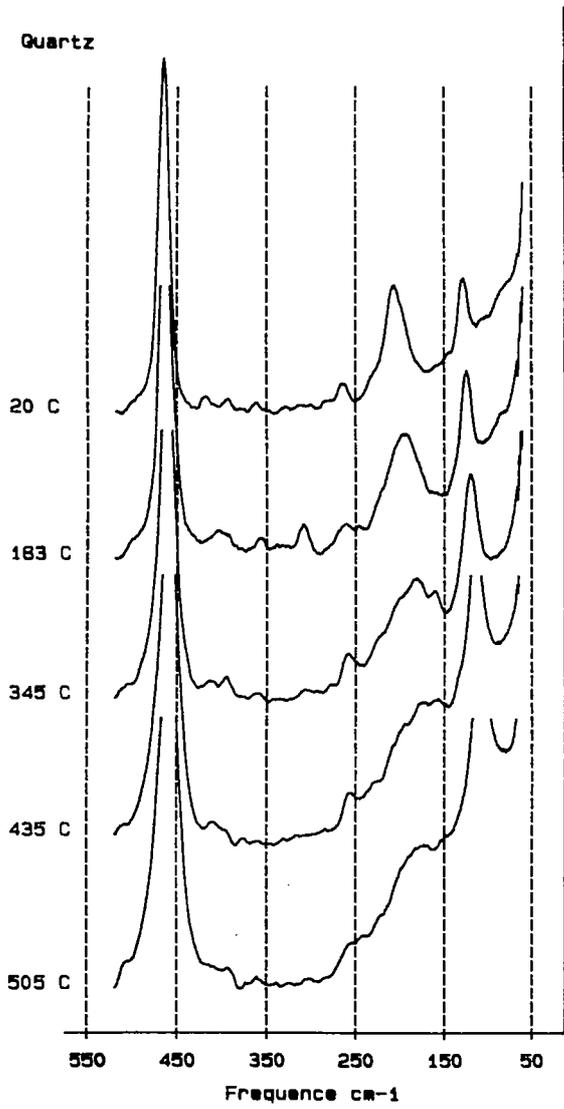


Figure IV.1A : Spectres Raman à différentes températures du quartz α .

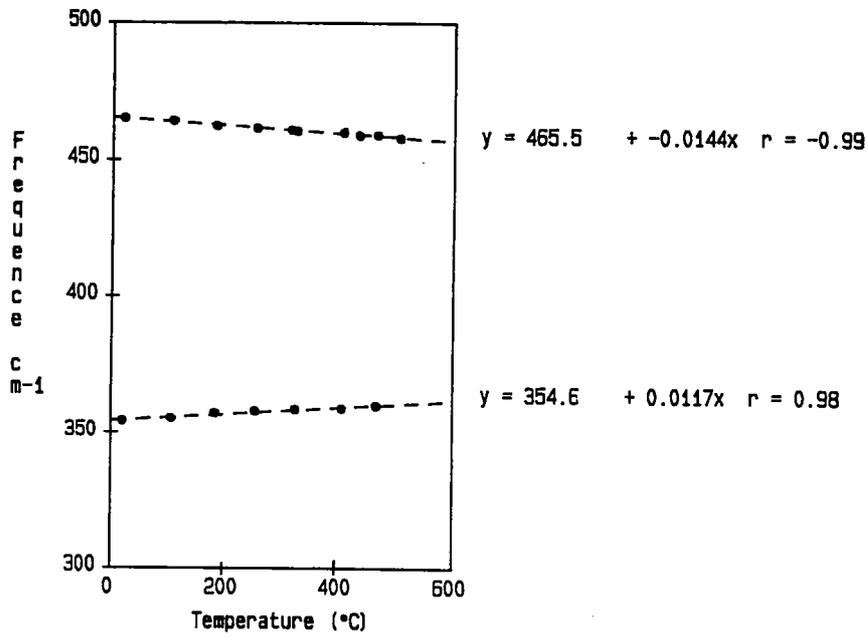
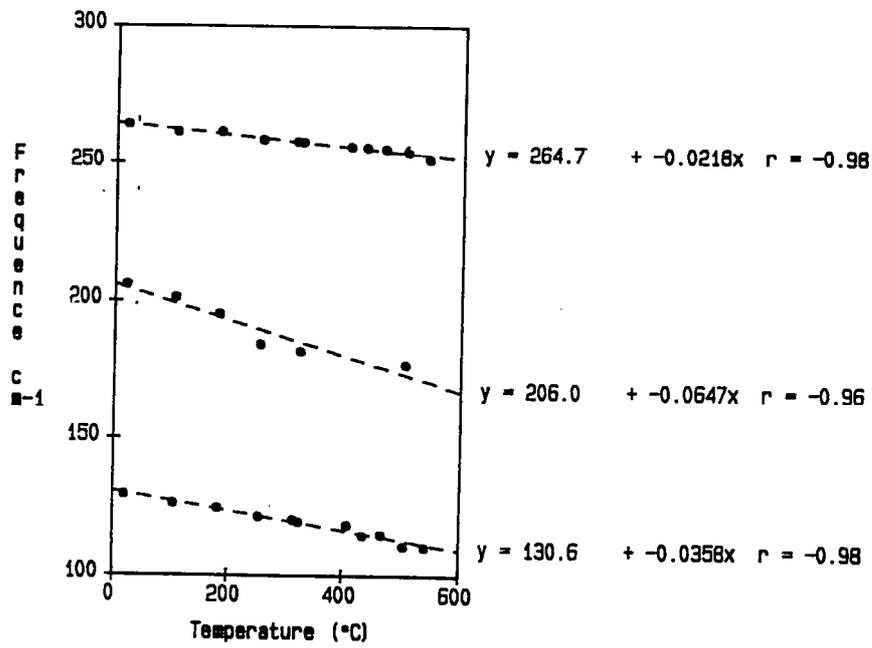


Figure IV.1B : positions des raies Raman du quartz α : variation linéaire des fréquences en fonction de la température.

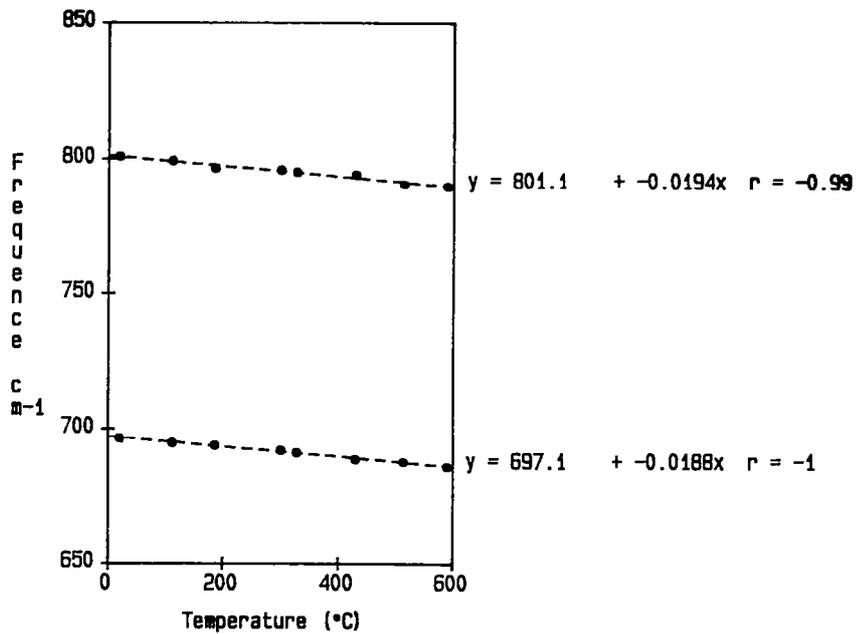
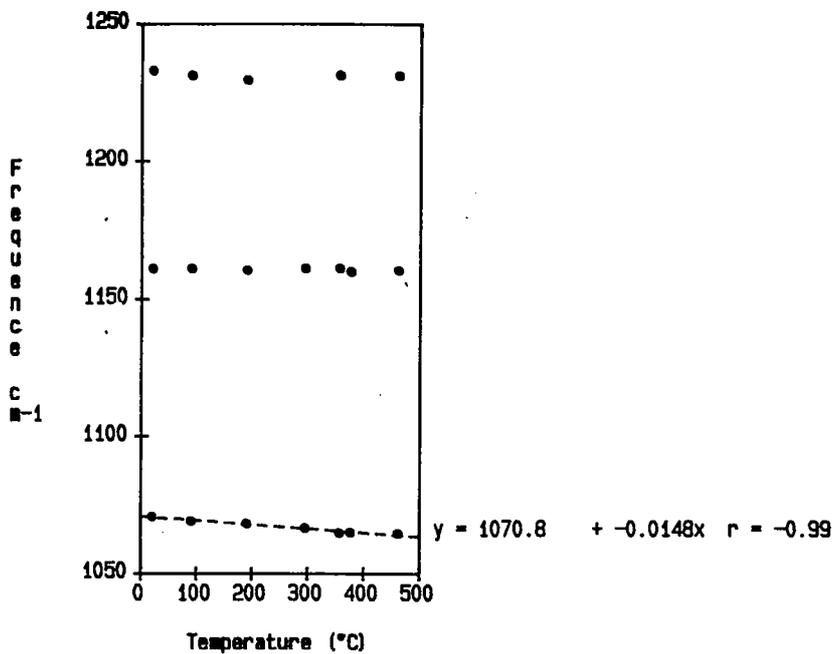


Figure IV.1B (suite)

3.3) Coésite

18 bandes de la coésite sont observées (Fig. IV.2A et B) ; 2 d'entre elles sont à des fréquences différentes de celles identifiées par Hemley : 787 cm^{-1} (au lieu de 795) et 833 cm^{-1} (815). La plupart des fréquences inférieures à 550 cm^{-1} (Fig. IV.2B) ne sont pas affectées par la température : en effet, 4 bandes seulement (77, 116, 177 et 521 cm^{-1}) montrent une décroissance mesurable (alors que toutes varient sous pression). Au delà de 550 cm^{-1} , les 8 modes observés décroissent linéairement en fréquence : la raie à 1065 cm^{-1} , qui a un comportement "anormal" sous pression montre, au chauffage, une variation "normale" (négative). La coésite est chauffée hors de son champ de stabilité, aussi une transformation coésite \rightarrow quartz- β était-elle attendue. Jusqu'à 900°C , et pendant le temps qu'ont duré les expériences (6 à 8 h), elle n'a pas eu lieu. La température a alors été montée à 1020°C pendant 1 heure sans résultat, puis à 1100°C pendant 1 h $\frac{1}{2}$; de nouvelles bandes apparaissent et, de retour à 20°C , le spectre montre que la coésite s'est en fait transformée en cristobalite (Fig. IV.3), forme tétragonale de SiO_2 métastable à température et pression ambiantes.

3.4) Stishovite

Sur les 4 raies prévues, les 3 observées sous pression par Hemley (1987) sont également suivies en température (Fig. IV.4A et B). La plus basse fréquence (232 cm^{-1}) n'est pas affectée par la température alors qu'elle varie négativement avec la pression. Les deux autres décroissent linéairement.

Au-delà de 500°C , le spectre subit des modifications sensibles (Fig. IV.5A) :

- l'intensité de la raie à $\approx 750\text{ cm}^{-1}$ diminue fortement jusqu'à être "noyée" dans le bruit de fond.
- une nouvelle bande relativement intense et très large apparaît ; elle est fortement dissymétrique et son maximum est pointé à 480 cm^{-1} .

Cette transformation est réversible : à l'ambiante le spectre reprend son aspect primitif (Fig. IV.6). Plusieurs cycles successifs de chauffage et refroidissement entre 200 et 600°C confirment cette expérience.

Le spectre obtenu à haute température ressemble de façon frappante à celui enregistré par Hemley et al (1986) sur un échantillon naturel provenant du Meteor Crater (Fig. IV.5B).

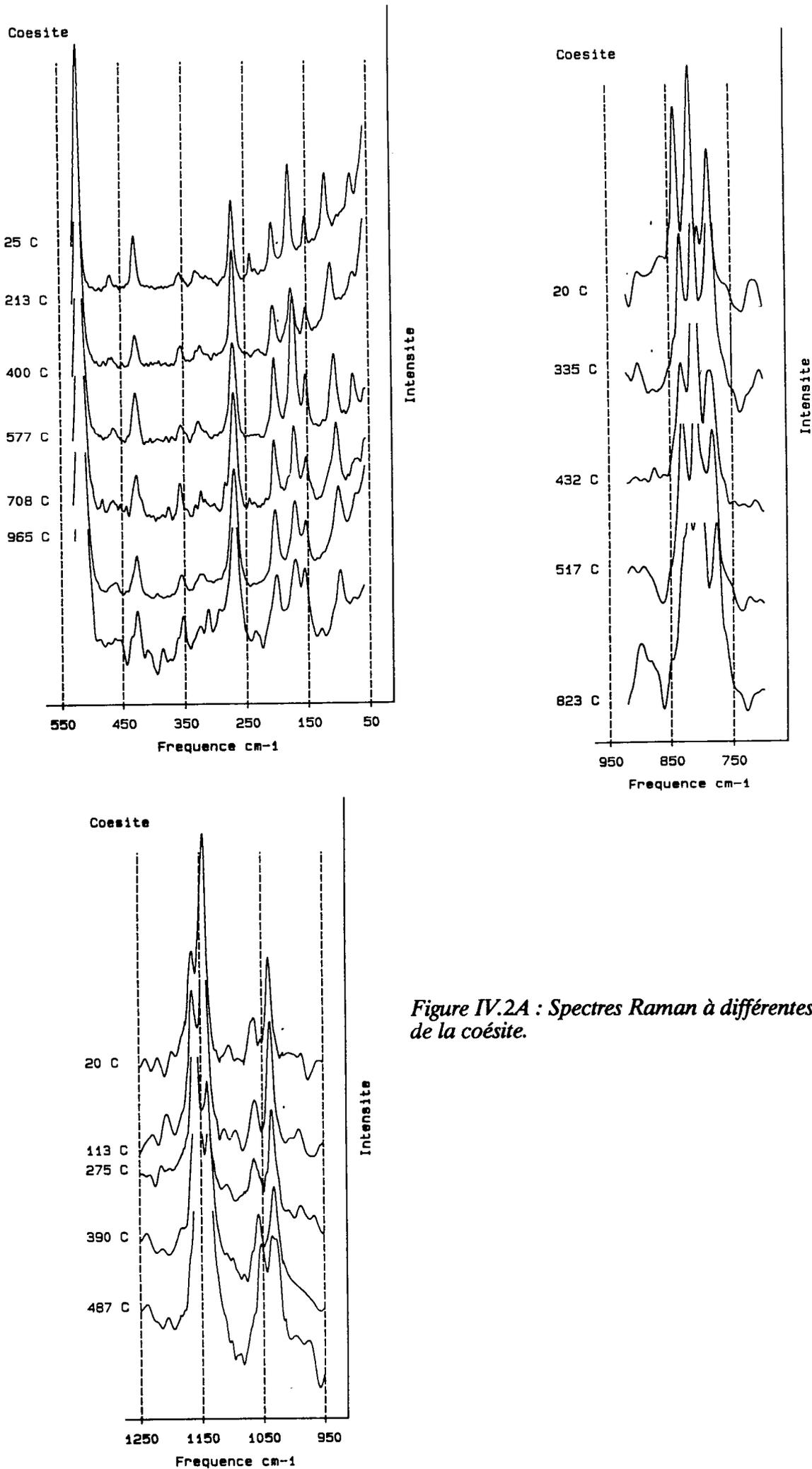


Figure IV.2A : Spectres Raman à différentes températures de la coésite.

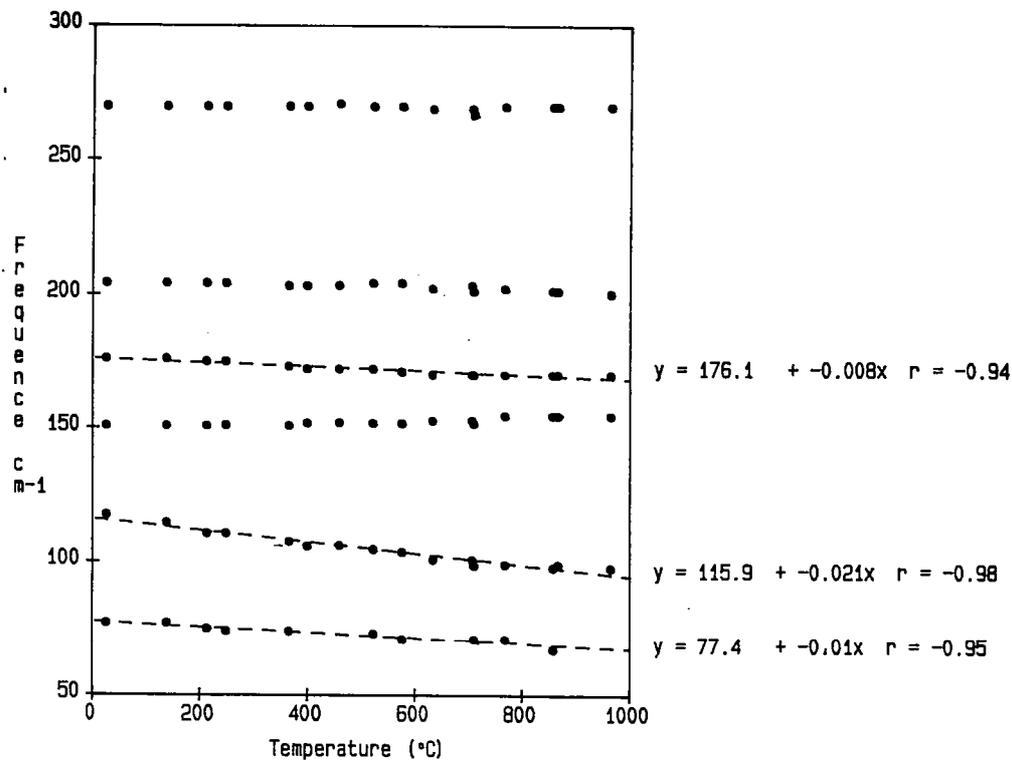
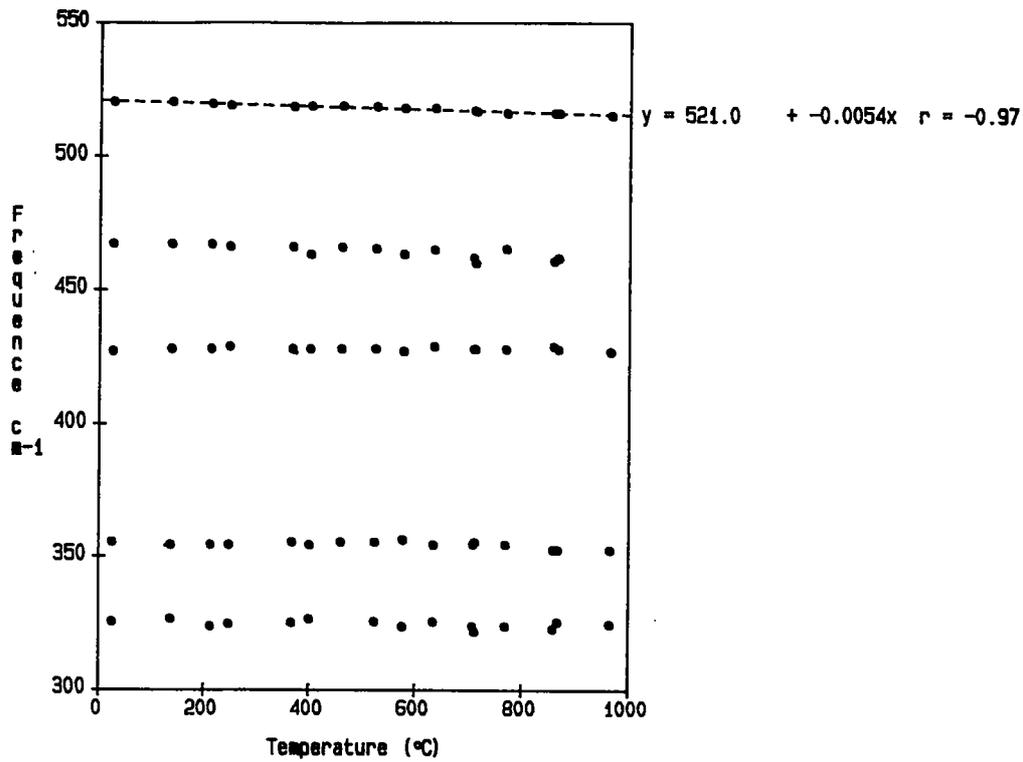


Figure IV.2B : positions des raies Raman de la coésite : variation linéaire des fréquences en fonction de la température.

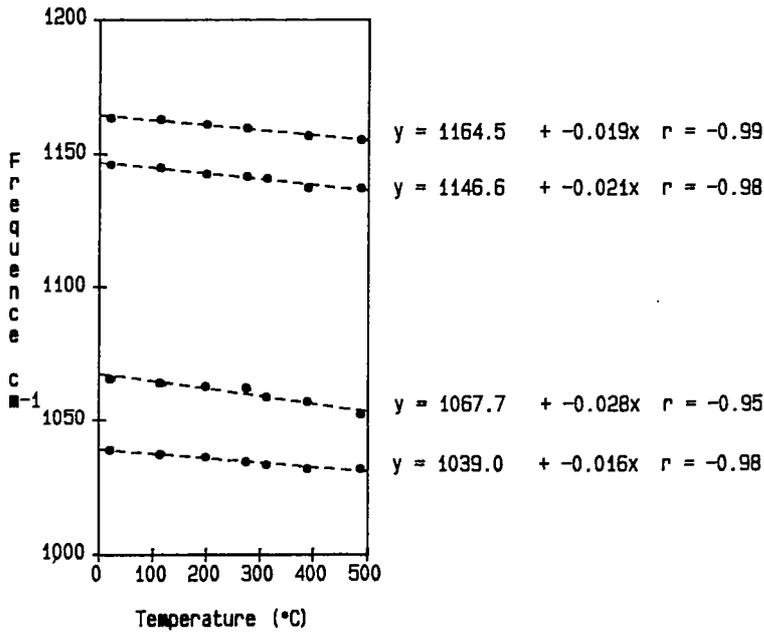
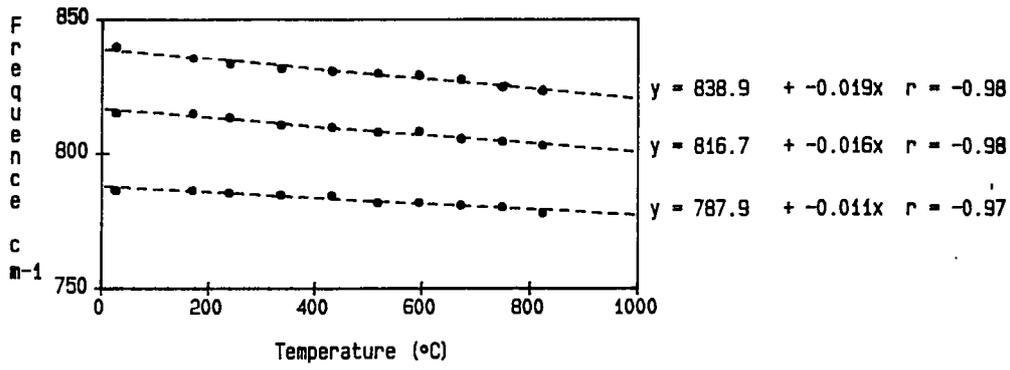


Figure IV.2B (suite)

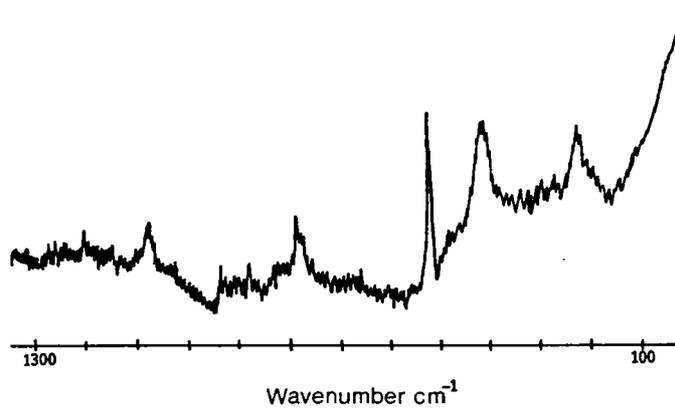


Figure IV.3 : Transformation coésite ---> cristobalite : spectre à température ambiante d'une coésite chauffée à 1100 °C.

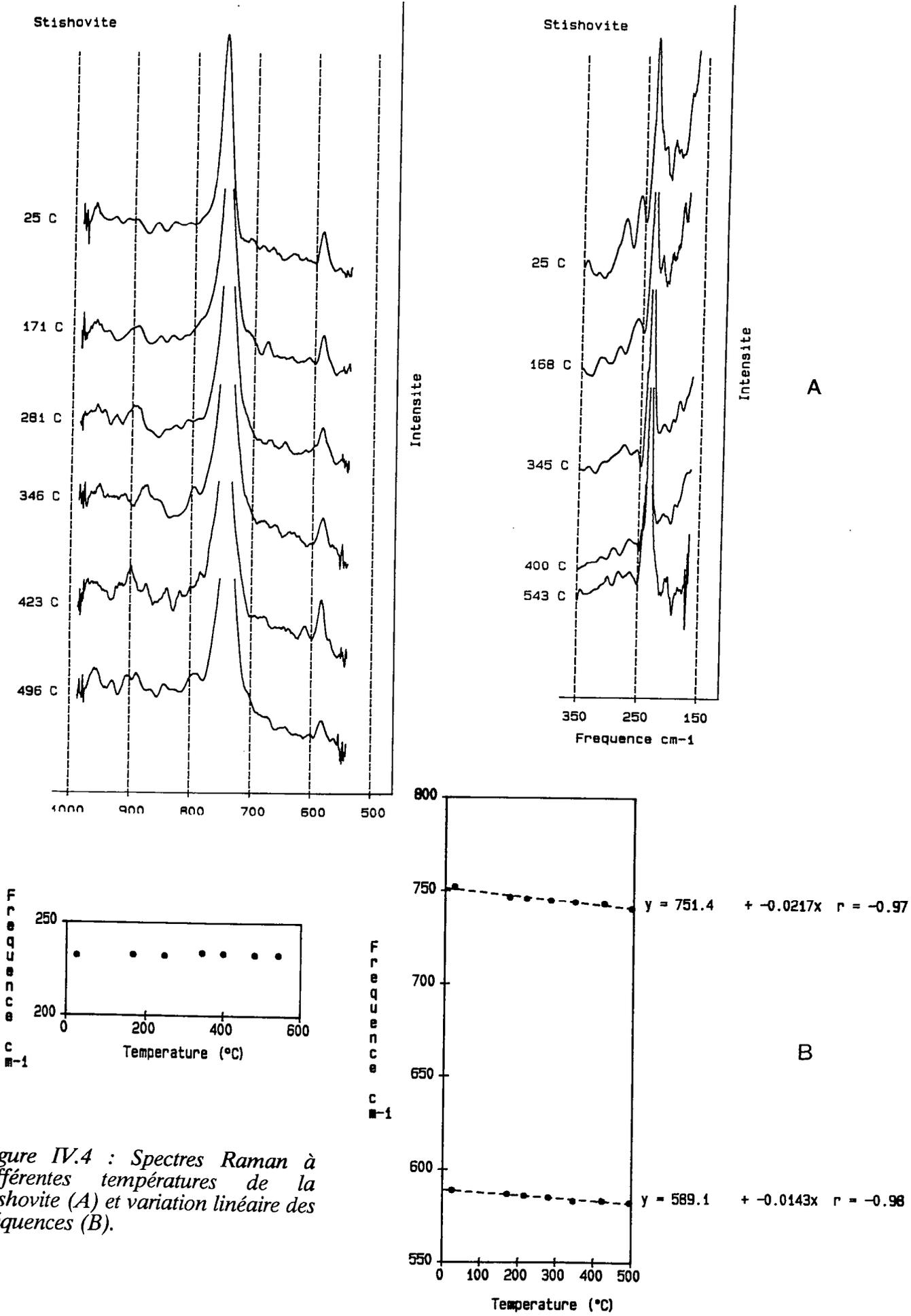


Figure IV.4 : Spectres Raman à différentes températures de la stishovite (A) et variation linéaire des fréquences (B).

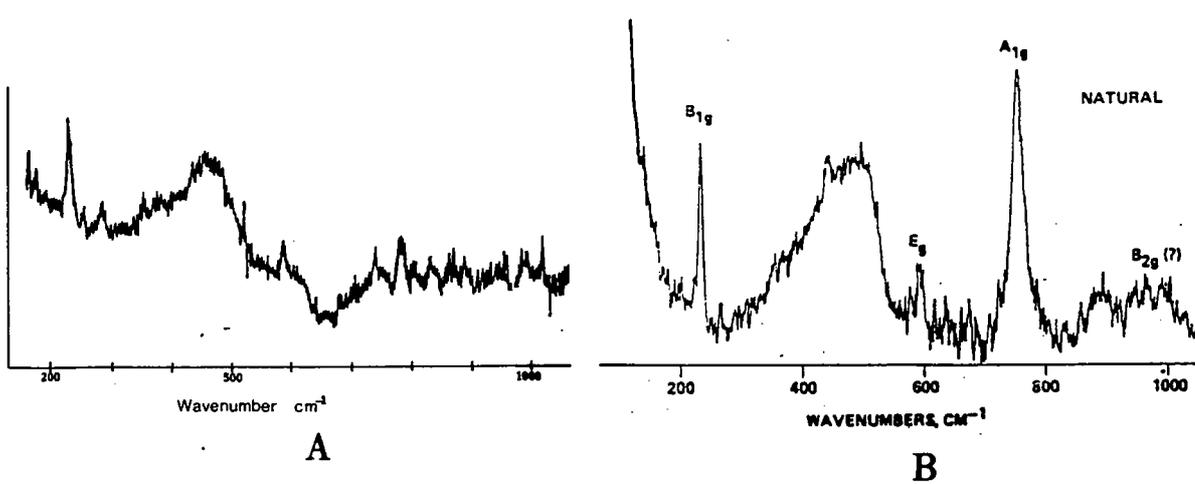


Figure IV.5 : A. Spectre Raman à 583°C de la stishovite.
 B. Spectre Raman d'une stishovite naturelle du Meteor Crater (d'après Hemley et al., 1986).

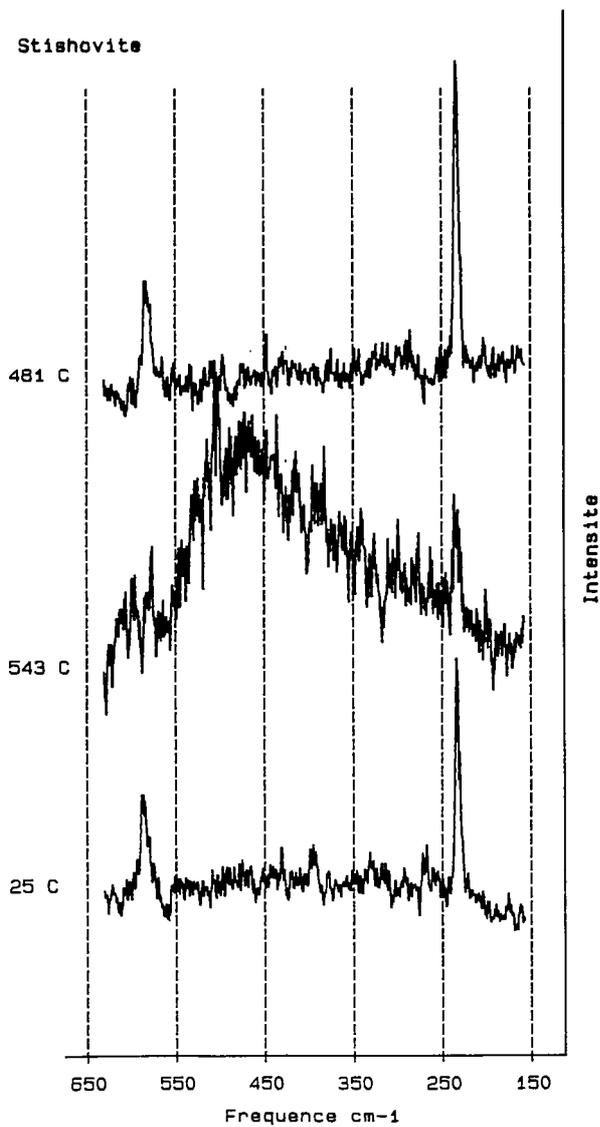


Figure IV.6 : Spectres Raman de la transformation réversible stishovite I \rightleftharpoons stishovite II.

L'éventualité d'une transition vitreuse, suggérée par Hemley et al. (1986) est fortement improbable car une telle transformation ne serait pas réversible. De même, la contamination par des dérivés fluorés évoquée par les mêmes auteurs est donc à exclure.

Dans ces conditions, l'hypothèse d'une stishovite partiellement désordonnée reste la seule à retenir. Des mesures de diffraction X à haute température devraient permettre d'élucider ce problème.

V. PARAMETRES D'ANHARMONICITE INTRINSEQUE ET MODELISATION THERMODYNAMIQUE

1) Les paramètres a_i : une quantification de l'anharmonicité des liaisons chimiques

Les valeurs de γ_{iT} et γ_{iP} , calculés à partir des variations de fréquence mesurées pour les trois phases sont données dans les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3 ainsi que les paramètres d'anharmonicité $a_i = \alpha (\gamma_{iT} - \gamma_{iP})$.

De manière générale, les variations structurales induites par une augmentation de la pression ou une diminution de la température sont identiques. Cette relation est la plupart du temps vérifiée pour les fréquences des modes normaux. Ainsi, les comportements respectifs, des γ_{iT} et des γ_{iP} sont-ils très proches (Fig V.1) : pour le quartz et la coésite, ils sont élevés à basse fréquence et décroissent brutalement ensuite. A l'inverse, pour la stishovite, ils montrent tous les deux une croissance continue avec la fréquence.

Les paramètres a_i pour les 3 phases sont reportés sur la figure V.2.

A basse fréquence, ils sont importants, notamment dans le quartz où ils atteignent des valeurs proches de -20 : ces modes sont fortement anharmoniques.

Dans la coésite, 3 domaines de fréquence sont à distinguer :

- de 77 à 176 cm^{-1} , les variations de fréquence sont importantes à la fois sous pression et sous température : les paramètres a_i sont fortement négatifs .
- de 204 à 466 cm^{-1} , les modes sont légèrement affectés par la pression et pas du tout par la température : les valeurs de a_i sont positives et proches de 0.
- de 551 à 1164 cm^{-1} , les modes sont plus sensibles à la température qu'à la pression : les a_i sont à nouveau négatifs, de l'ordre de -2.

Quelle est l'information structurale contenue dans les paramètres a_i ?

Dans le quartz, les modes de haute fréquence ($>500 \text{ cm}^{-1}$) sont

Grüneisen parameters

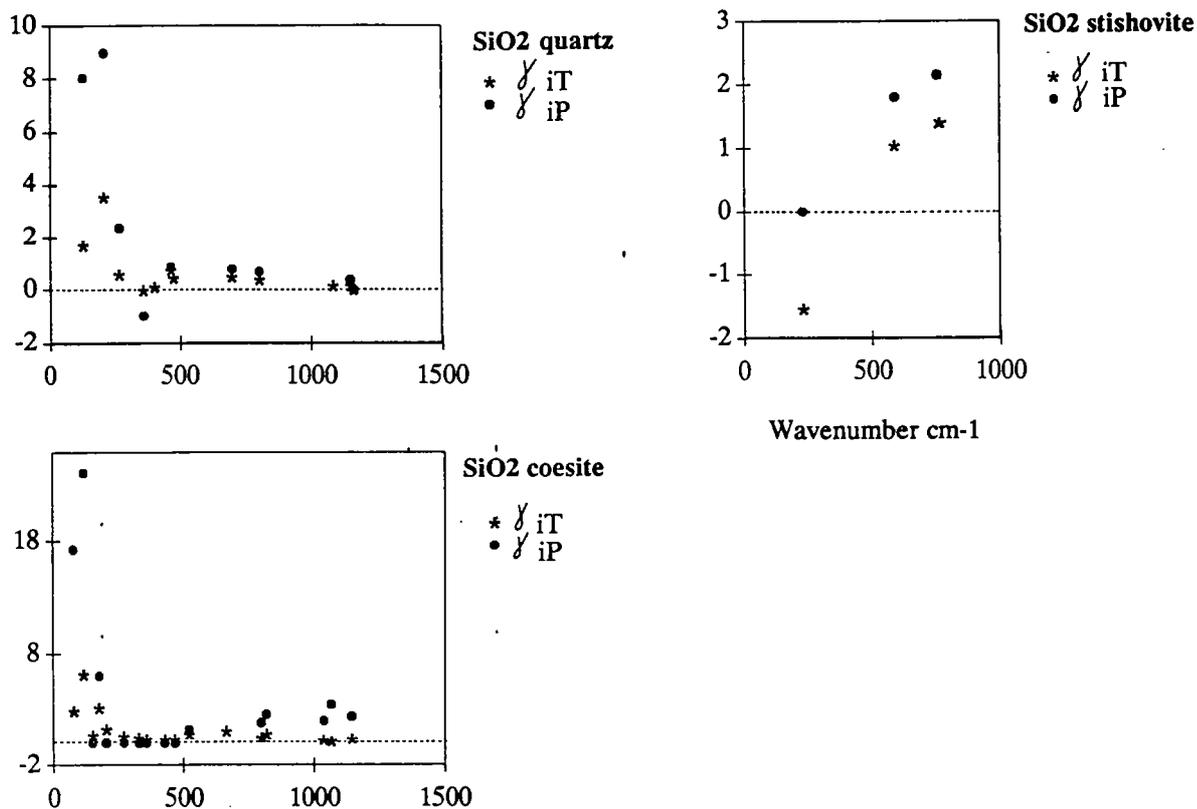


Fig. V.1 : Paramètres de Grüneisen γ_{iT} et γ_{iP} des 3 polymorphes de SiO₂ en fonction de la fréquence.

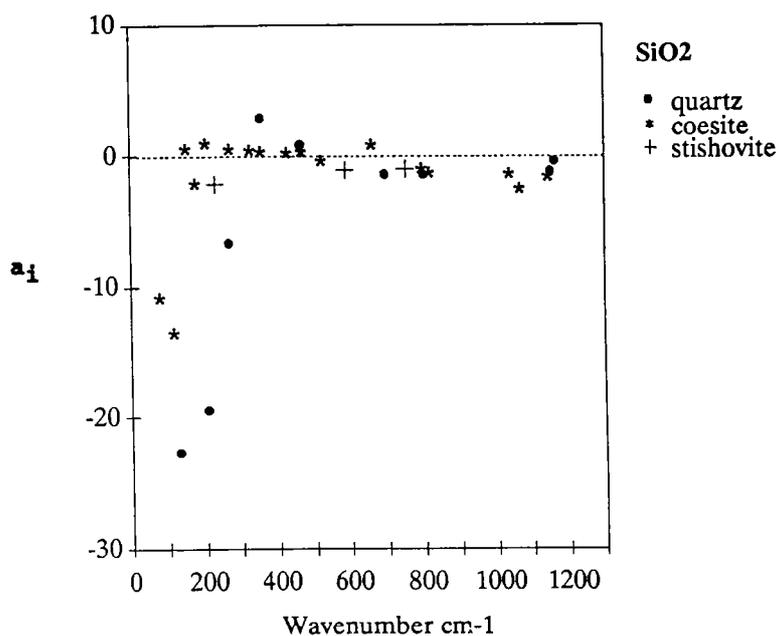


Fig. V.2 : Position des paramètres a_i d'anharmonicité intrinsèque du quartz- α , de la coesite et de la stishovite en fonction de la fréquence.

principalement dus à des étirement $\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O}$ tandis que les vibrations de fréquences inférieures proviennent de rotations et translations complexes des tétraèdres (Etchepare et al., 1974; Sharma et al., 1981). Il est permis de supposer que la même distribution existe dans la coésite où le silicium est également en coordinance 4. Dans ces deux polymorphes, l'anharmonicité provient donc préférentiellement des modes dus à des mouvements d'ensemble des polyèdres. Le cas de la stishovite est différent : la différence entre les basses et les hautes fréquences est moins prononcée. Néanmoins, les modes d'étirement $\text{Si}^{\text{VI}}\text{-O}$ au delà de 700 cm^{-1} (Williams et al., 1987) ont un degré d'anharmonicité comparable à ceux du quartz ou de la coésite.

Enfin, une moyenne des paramètres a_i montre une décroissance de l'anharmonicité lors de la transformation quartz ($\langle a_i \rangle = -5.65$) --> coésite ($\langle a_i \rangle = -1.87$) --> stishovite ($\langle a_i \rangle = -1.4$). Contrairement à ce qui a été suggéré par Jeanloz et Roufosse (1982), l'augmentation de la densité et le changement de coordinance du silicium IV --> VI s'accompagne donc d'une diminution de l'anharmonicité globale des minéraux.

2) Modèles vibrationnels

les entropies et capacités calorifiques des 3 polymorphes sont calculées par un modèle de Kieffer modifié par les corrections d'anharmonicité décrites au chapitre 3. En pratique, les calculs se déroulent de la manière suivante :

- à partir de la densité d'états proposée un programme informatique fournit les valeurs de la capacité calorifique à volume constant (harmonique, notée C_v et anharmonique, notée C'_v) et à pression constante (harmonique C_p et anharmonique C'_p). L'anharmonicité intrinsèque est introduite sous la forme d'un paramètre \bar{a}_i moyen pour chaque continuum, conformément aux équations suivantes :

$$C'_v = \sum C_{vhi} (1 - \bar{a}_i T) - \bar{a}_i U_{hi}$$

où C_{vhi} est la capacité calorifique harmonique du continuum i et U_{hi} son énergie interne.

$$C'_p = C'_v + \alpha^2(T)V(T)KT \text{ (correction de quasi-harmonicité)}$$

Jusqu'à 300 K les corrections de quasi-harmonicité et d'anharmonicité intrinsèque sont très faibles et $C_v = C'_v = C_p = C'_p$; ces valeurs divergent par la suite.

- jusqu'à 298 K, comme la quasi-harmonicité est négligeable, le programme calcule également l'entropie harmonique S et anharmonique S' (S diffère alors très peu de S').

- au-delà de 298 K, l'entropie est calculée par intégration de la capacité

calorifique au moyen d'une fonction spline soit :

$$S = S_{298} + \int_{298}^T C_p/T \, dT$$

et

$$S' = S'_{298} + \int_{298}^T C'_p/T \, dT$$

Les vitesses des ondes acoustiques, les coefficients de dilatation thermique et d'incompressibilité utilisés pour le calcul du terme $\alpha^2(T)V(T)KT$ sont résumés dans le tableau V.1. L'anharmonicité des modes acoustiques est négligée.

Compound	$u_{ms^{-1}}$	$u_{ms^{-1}}$	$u_{ms^{-1}}$	$v_{cm^3mol^{-1}}$	$\alpha \times 10^5 \, K^{-1}$	K GPa
SiO ₂ Qz	6020 (1)	4460 (1)	3760 (1)	22.69 (3)	$3.5 + 5.26 \cdot 10^{-3}(T-273) - 2.43 \cdot 10^{-5}(T-273)^2 + 8.22 \cdot 10^{-8}(T-273)^3$ (4)	37.4 (8)
SiO ₂ Coesite	8190 (1)	5240 (1)	4170 (1)	20.64 (3)	$0.75 + 0.85 \cdot 10^{-3}(T-273)$ (5)	96 (9)
GeO ₂ Rutile SiO ₂ Rutile	8500 (2) 11000 (1)	4700 (2) 6160 (1)	4700 (2) 5050 (1)	16.66 (3) 14.06 (3)	$2.03 + 2 \cdot 10^{-3}(T-273)$ (6) $1.35 + 2.5 \cdot 10^{-3}(T-273)$ T < 600 K $2.05 + 0.5 \cdot 10^{-3}(T-273)$ T > 600 K (7)	265 (10) 306 (11)

Tableau V.1 : Coefficients de dilatation thermique et d'incompressibilité et vitesses des ondes acoustiques des polymorphes de SiO₂.

Références : (1) Kieffer (1979) (2) Sumino et Anderson (1982) (3) Robie et al; (1978) (4) Ghiorso et al. (1979) (5) Skinner (1966) (6) Rao et al. (1968) (7) Ito et al. (1974) (8) McSkimmin et al. (1965) (9) Levien et Prewitt (1981) (10) Lieberman (1973) (11) Weidner et al. (1982)

En raison du manque de données calorimétriques de haute température sur la stishovite, la modélisation est réalisée par analogie avec l'équivalent GeO₂ (structure rutile), pour lequel des mesures de C_p (C_{pm}) et S (S_m) existent jusqu'à 1500 K (Counsell et Martin, 1967. Richet, 1989). GeO₂ ne cristallisant pas sous la forme coésite, une telle démarche ne peut être appliquée : par conséquent, un modèle reproduisant les valeurs proposées par Holm et al. (1967) jusqu'à 300 K sera extrapolé à haute température.

Afin de compléter la description des modes optiques, les bandes IR des 3 composés sont également prises en compte d'après les références suivantes :

- quartz : Gervais et Piriou (1975)
- coésite et stishovite : Kieffer (1979)
- GeO₂ rutile (IR et Raman) : Madon et al.(1989, in prep.), Gillet et al. (1989, in prep.)

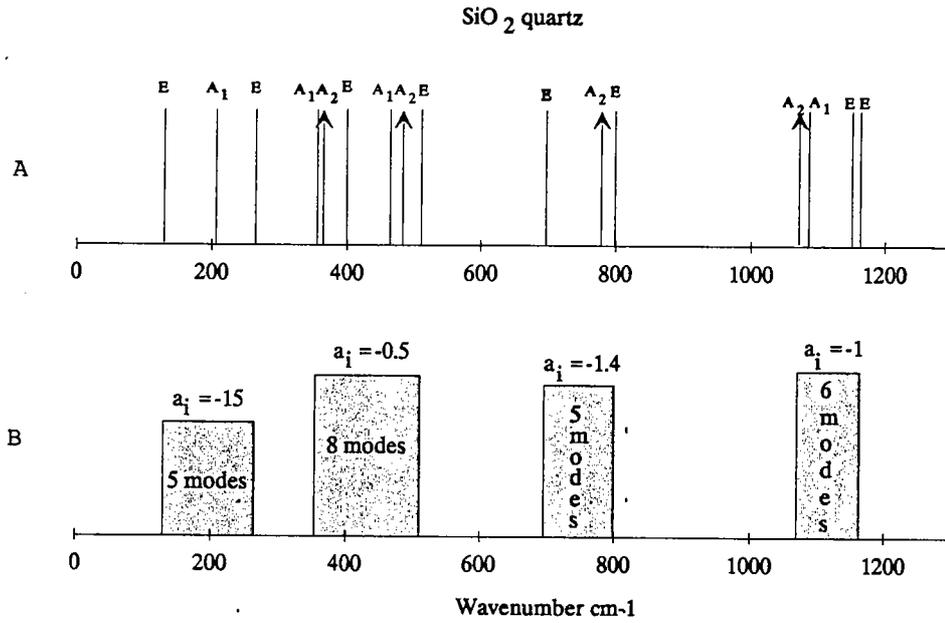


Fig. V.3 : *A) Position et symétrie des raies Raman et IR du quartz- α .
B) Densité d'états optique et paramètres \bar{a}_i moyens du quartz- α .*

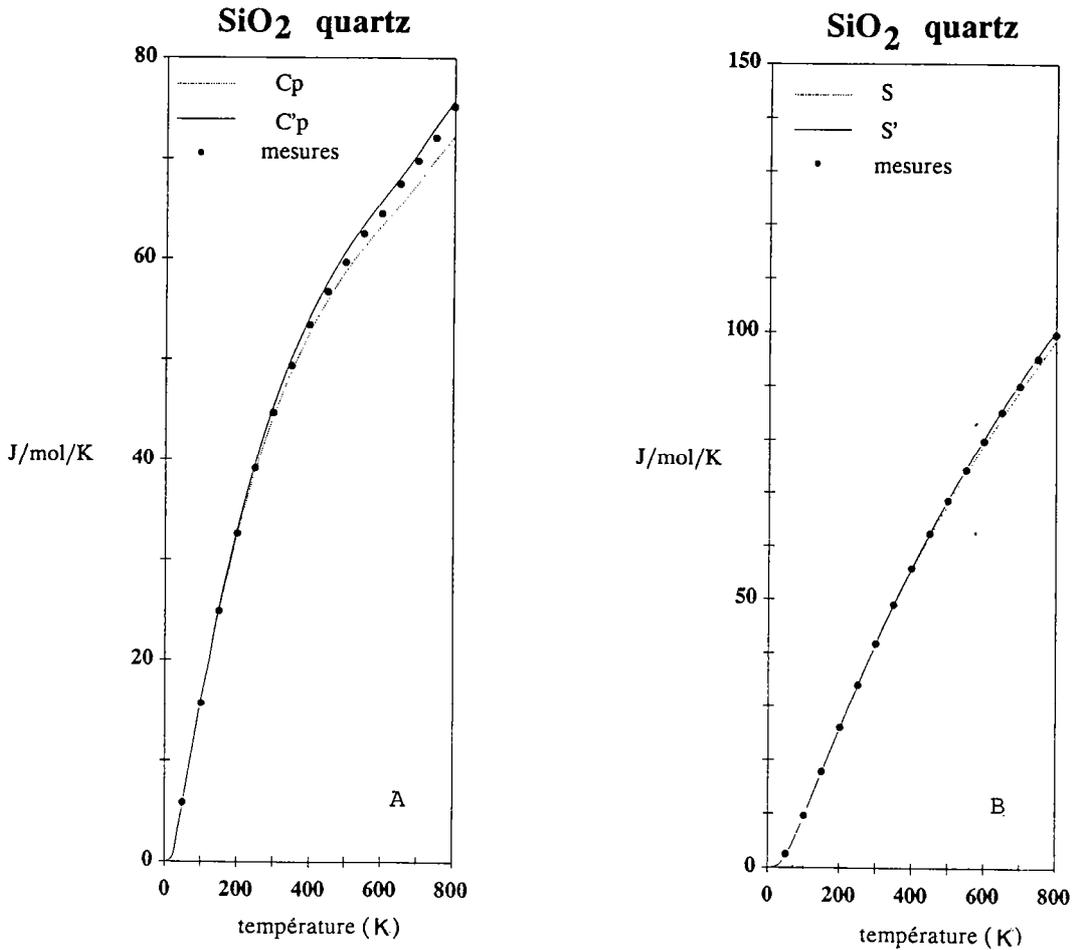


Fig. V.4 : *Comparaison des valeurs calculées et mesurées de la capacité calorifique (A) et de l'entropie (B) du quartz- α .*

Notations : C_p et S = valeurs harmoniques ;
 C'_p et S' = valeurs anharmoniques.

2.1) quartz

Comme tous les modes optiques sont actifs et attribués précisément en fonction de leur symétrie (Scott et Porto, 1967; Gervais et Piriou, 1975), la densité d'états du quartz est aisément construite en tenant compte des lacunes observées dans les spectres; elle est reproduite sur la figure V.3A et B. Les fréquences sont réparties en 4 continua plutôt qu'en oscillateurs d'Einstein de manière à moyennner l'effet des dispersions dans la zone de Brillouin.

Les valeurs de C_p et C'_p ainsi calculées sont comparées sur la figure V.4A aux valeurs mesurées (C_{pm}). La différence entre C'_p et C_{pm} n'excède jamais 2% entre 50 et 300 K et 1% entre 300 et 800 K. Au-delà de 500 K les points expérimentaux s'écartent sensiblement de la courbe harmonique. L'excès de capacité calorifique près de la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ est probablement dû à des effets d'anharmonicité. Toutefois, pour modéliser précisément la croissance de C_{pm} entre 800 et 846 K, des mesures spectroscopiques complémentaires seraient nécessaires car les modifications du spectre (notamment les modes mous) induisent certainement des variations importantes des paramètres a_i (Gervais et Piriou, 1975). Pour l'entropie, l'écart entre les valeurs mesurées (S_m) et calculées est également de l'ordre de 1 à 2% entre 50 et 800 K (Fig. V.4B), S_m étant aussi plus proche de la courbe anharmonique.

2.2) coésite

Les positions des raies Raman et IR sont reportées sur la figure V.5A. Trois groupes de fréquences se détachent : le premier s'étend de 77 à 681 cm^{-1} , le second de 740 à 840 cm^{-1} et le troisième de 1036 à 1226 cm^{-1} . Dans un modèle harmonique, Kieffer (1979) place 16 modes d'étirement Si-O dans un oscillateur à 1100 cm^{-1} : ces 16 modes se retrouvent dans le continuum de haute fréquence. Les 53 modes optiques restants sont répartis de manière à respecter la distribution observée des bandes (figure V.5B) soit :

- 4 modes entre 740 et 840 cm^{-1}
- 49 modes entre 1036 et 1226 cm^{-1}

Les valeurs expérimentales de Holm et al. (1967) sont reproduites à moins de 2% près (Fig. V.6A et B) : à titre comparatif, quelques valeurs de C'_p , C_{pm} , S' et S_m sont données dans le tableau V.2.

coesite

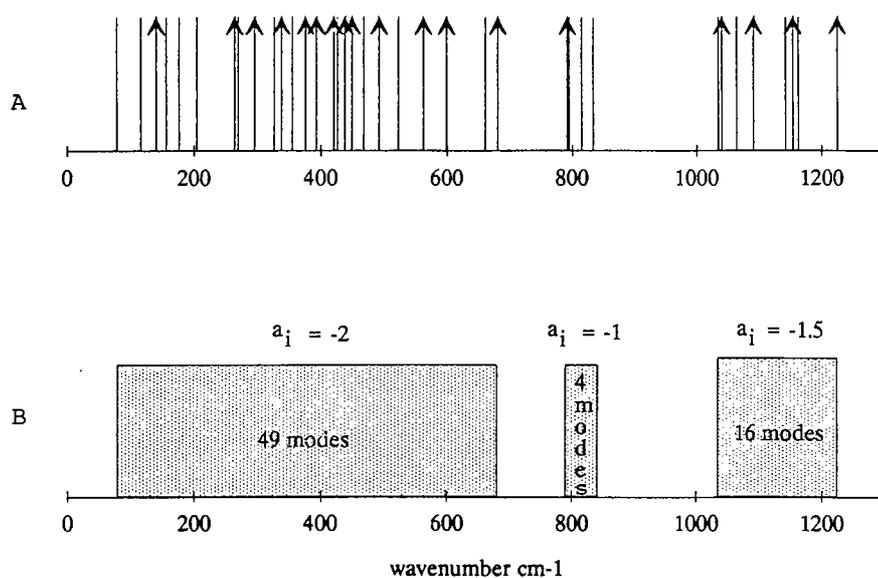


Fig. V.5 : A) Position des raies Raman et IR de la coesite (les flèches représentent les raies IR).
B) Densité d'états optique et paramètres \bar{a}_i moyens de la coesite.

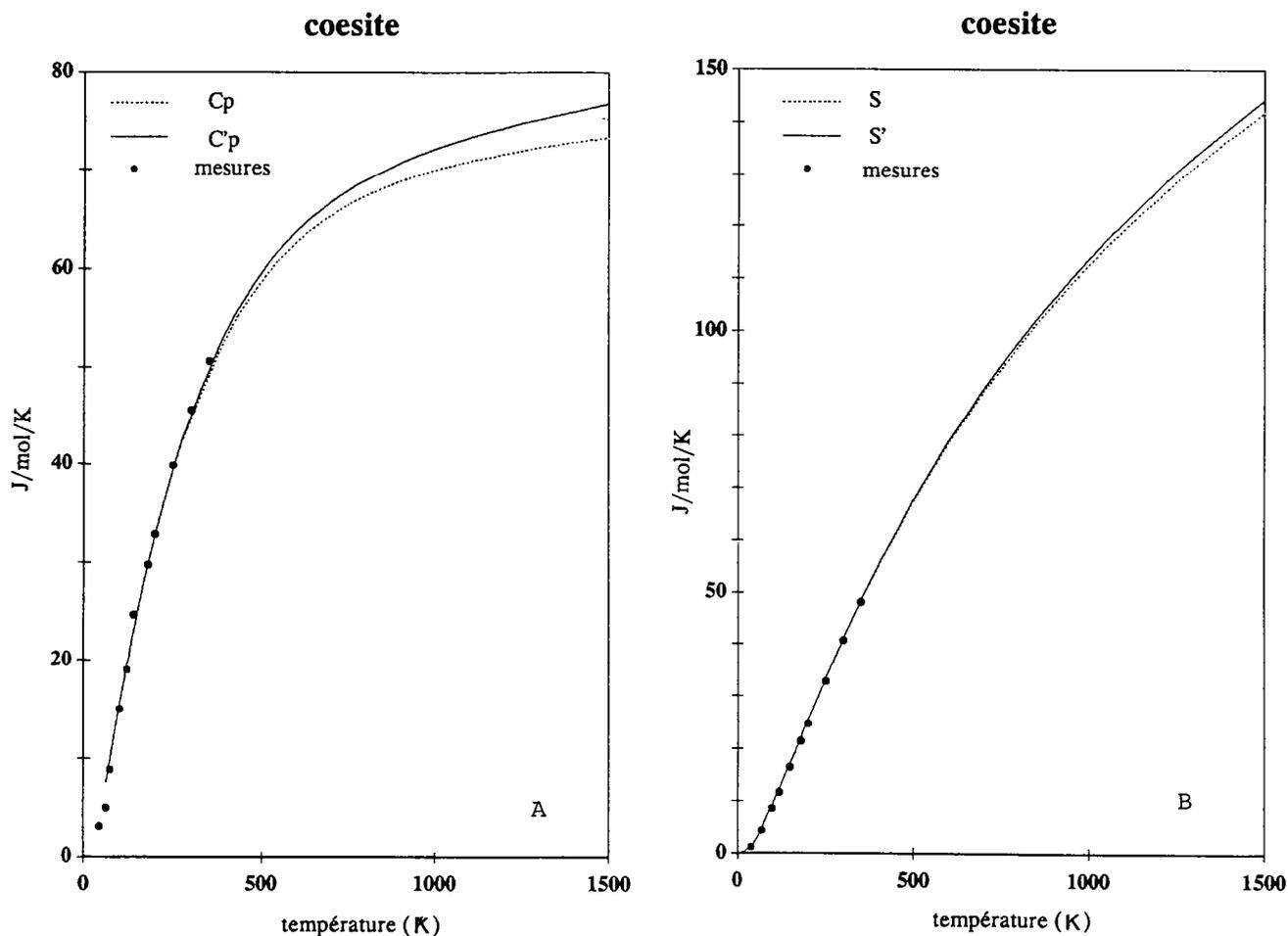


Fig. V.6 : Comparaison des valeurs calculées et mesurées de la capacité calorifique (A) et de l'entropie (B) de la coesite.

Notations : C_p et S = valeurs harmoniques ;
 C_p' et S' = valeurs anharmoniques.

T (K)	C'_p J/mol/K	C_{pm} J/mol/K	S' J/mol/K	S_m J/mol/K
20	0.46	0.48	0.11	0.15
30	1.75	1.56	0.52	0.53
50	5.51	4.96	2.26	2.08
100	15.52	15.02	9.17	8.56
150	24.86	24.66	17.25	16.52
200	32.84	32.86	25.49	24.76
250	39.49	39.85	33.51	32.87
300	45.07	45.62	41.16	40.66

Tableau V.2 : comparaison des valeurs calculées (C'_p et S') et mesurées (C_{pm} et S_m) d'après Holm et al., 1967) de la coésite.

L'entropie et la capacité calorifique sont extrapolées jusqu'à 1500 K et entre 298 et 1500 K C'_p obéit à l'équation suivante :

$$C'_p = 92.11 - 554.36/\sqrt{T} - (2.8482 \cdot 10^6)/T^2 + (4.484541 \cdot 10^8)/T^3$$

L'entropie standard à 298 K vaut $41.07 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Ces valeurs sont aussi à 1-2% près celles obtenues par Berman (1988).

A 1500 K, la capacité calorifique à volume constant est supérieure de 1.2% à la limite de Dulong et Petit; l'écart entre les valeurs harmonique C_p et anharmonique C'_p est de 5%. L'effet de l'anharmonicité sur l'entropie est moins sensible ($\approx 1.5\%$ à 1500 K).

2.3) stishovite

Dans le cas de GeO_2 rutile, le modèle le plus simple -un seul continuum contenant tous les modes (Fig. V.7A et B)- donne un excellent accord entre les valeurs mesurées et calculées, à la fois sur la capacité calorifique et l'entropie (d'après Gillet et al., 1989, in prep.) : en dessous de 60 K, l'entropie et la capacité calorifique sont légèrement sous-estimées par le modèle : par exemple, à 50 K, la valeur mesurée de C_p (C_{pm}) est de $3.52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et la valeur calculée (C'_p) de $2.68 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Par la suite, les grandeurs thermodynamiques sont surestimées par le modèle mais la différence est minime : environ 1% (Fig. V.8A et B).

C'est pourquoi une densité d'états identique est proposée pour la stishovite, seules les bornes du continuum sont modifiées conformément aux spectres (Fig. V.9A et B). La similarité des formes GeO_2 et SiO_2 est confortée par

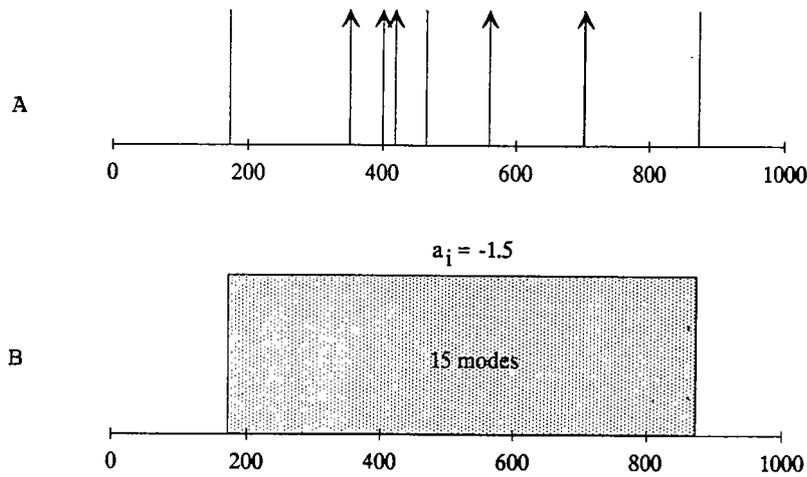
GeO₂ rutile

Fig. V.7: A) Position des raies Raman et IR de GeO₂ rutile (les flèches représentent les raies IR).
B) Densité d'états optique et paramètres \bar{a}_i moyens de GeO₂ rutile.

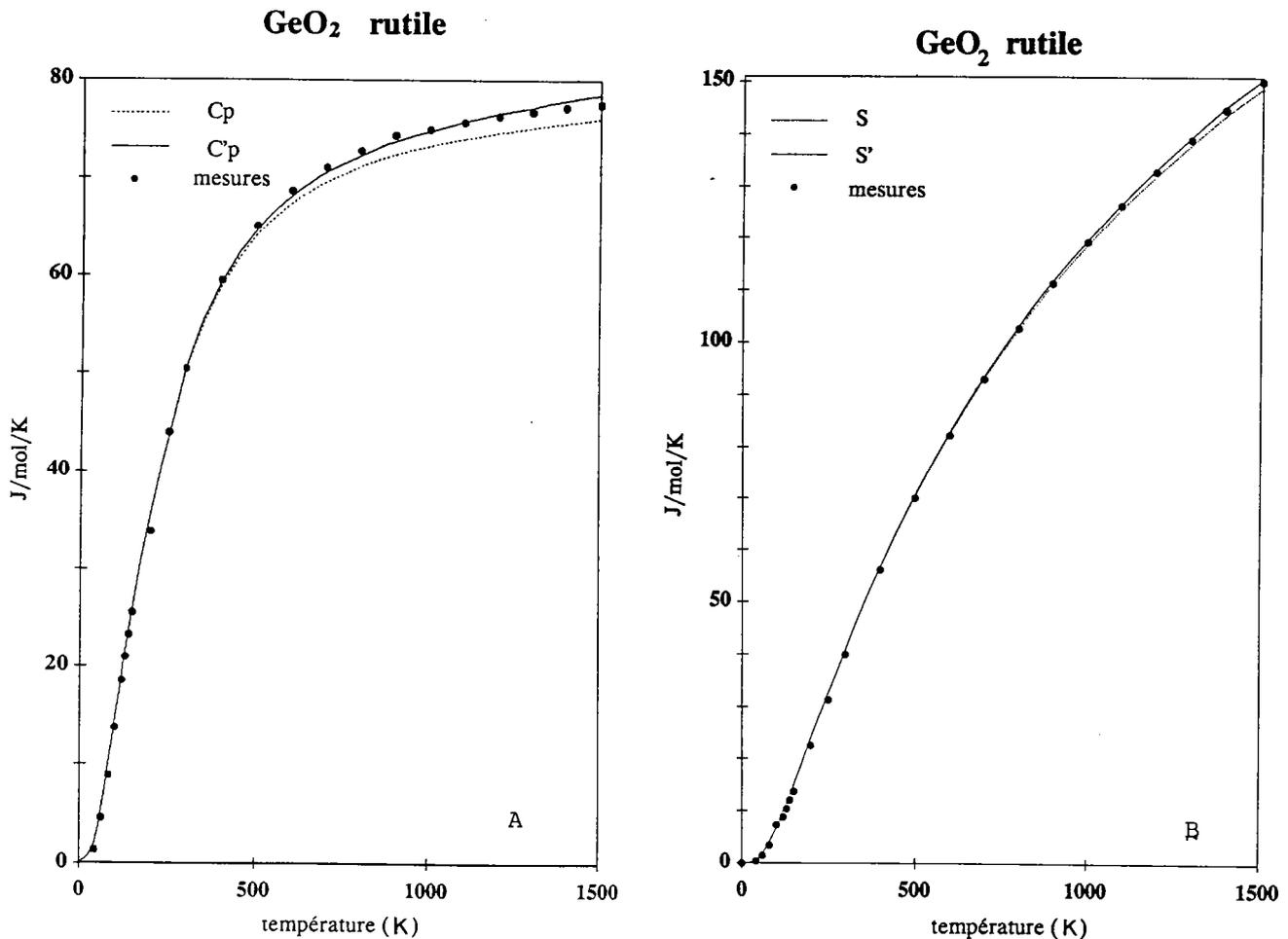


Fig. V.8: Comparaison des valeurs calculées et mesurées de la capacité calorifique (A) et de l'entropie (B) de GeO₂ rutile.

Notations : C_p et S = valeurs harmoniques ;
 C'_p et S' = valeurs anharmoniques.

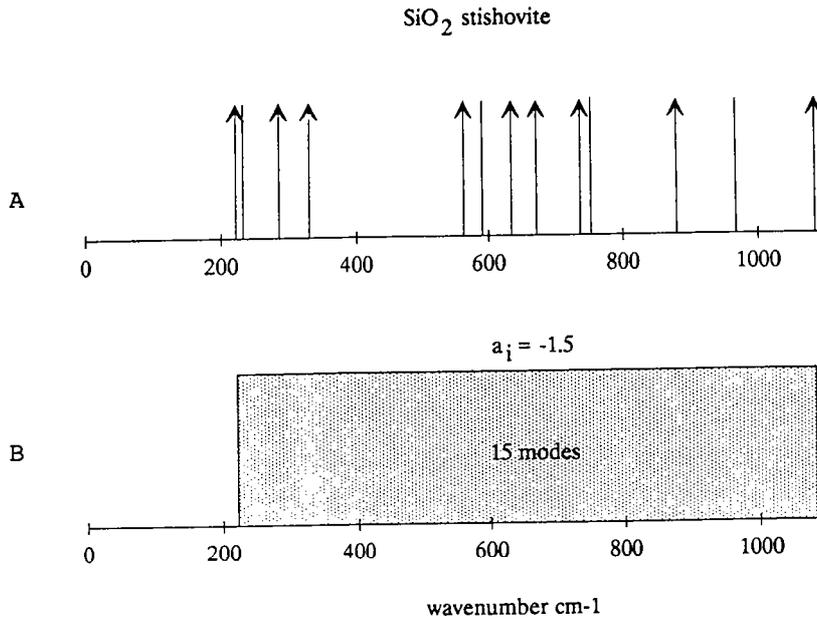


Fig. V.9 : A) Position des raies Raman et IR de la stishovite (les flèches représentent les raies IR).
B) Densité d'états optique et paramètres \bar{a}_i moyens de la stishovite.

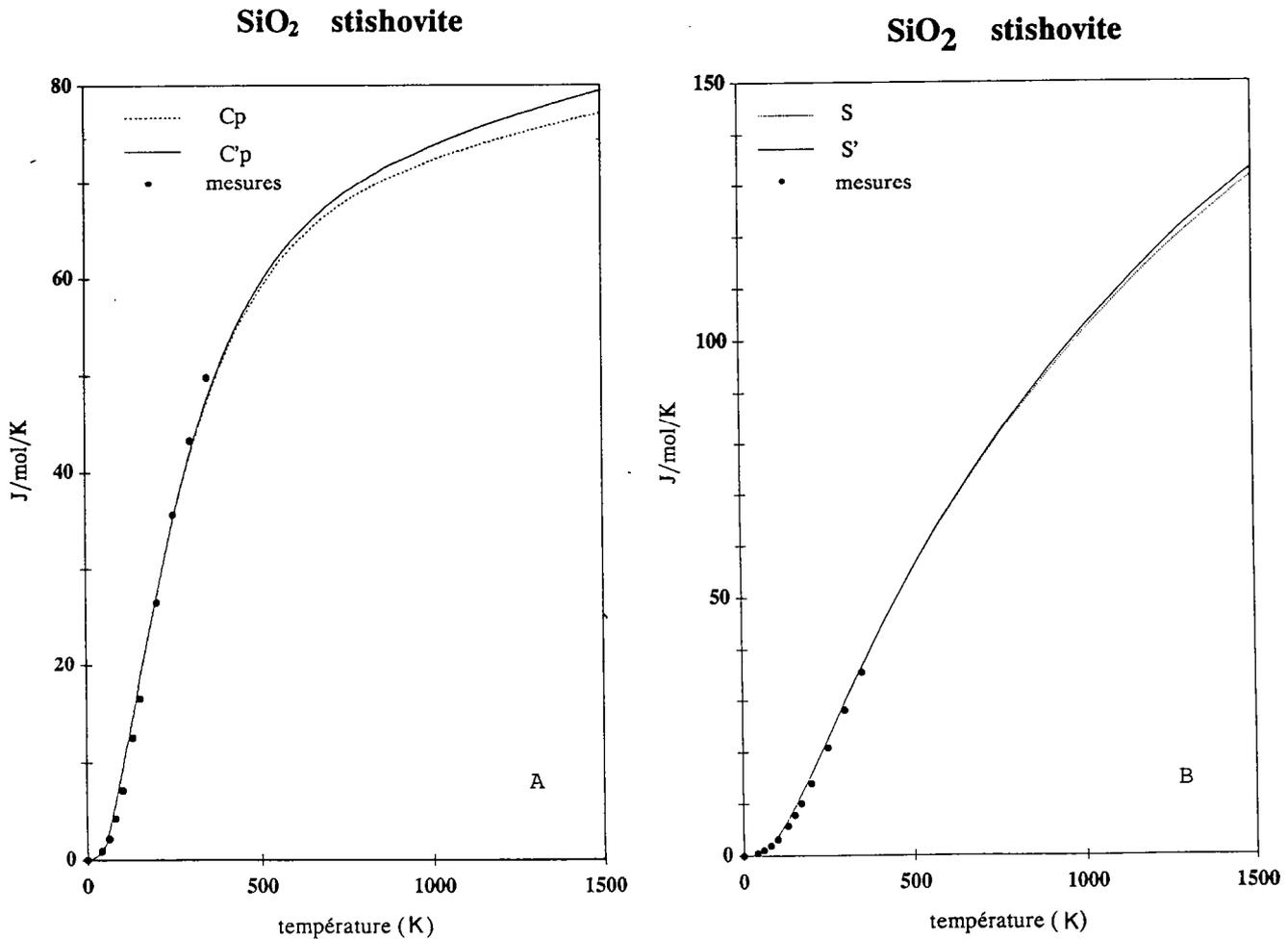


Fig. V.10 : Comparaison des valeurs calculées et mesurées de la capacité calorifique (A) et de l'entropie (B) de la stishovite.

Notations : C_p et S = valeurs harmoniques ;
 C'_p et S' = valeurs anharmoniques.

l'identité de leurs paramètres \bar{a}_i . De même que dans le cas de GeO₂, à très basse température (< 50 K), le modèle sous-estime la capacité calorifique et l'entropie mesurées (Holm et al., 1967)(Fig. V.10A et B). Toutefois, ces valeurs semblent raisonnables et de 298 à 1500 K l'équation suivante est proposée pour C'_p :

$$C'_p = 98.99 - 726.1/\sqrt{T} - (2.537976 \cdot 10^6)/T^2 + (3.508341 \cdot 10^8)/T^3$$

L'entropie à 298 K vaut 29.54 J.mol⁻¹.K⁻¹.

T (K)	C' _p J/mol/K	C _{pm} J/mol/K	S' J/mol/K	S _m J/mol/K
30	0.29	0.54	0.09	0.27
50	1.73	1.46	0.51	0.74
100	9.30	7.16	2.94	2.53
150	18.37	16.53	9.31	7.81
200	27.13	26.56	15.79	13.94
250	34.99	35.62	22.69	20.87
300	41.93	43.24	29.60	28.06

Tableau V.2 : comparaison des valeurs calculées (C'_p et S') et mesurées (C_{pm} et S_m, d'après Holm et al., 1967) de la stishovite.

A 1500 K, le C_v anharmonique atteint la limite de Dulong et Petit et l'écart entre les valeurs harmoniques et anharmoniques est de 3.5% pour la capacité calorifique et 1.5% pour l'entropie.

VI. CONCLUSION : DISCUSSION DES PROPRIETES RELATIVES DES 3 POLYMORPHES

Les propriétés thermodynamiques relatives des 3 polymorphes, et tout particulièrement la différence d'entropie S, gouvernent leurs domaines de stabilité respectifs dans l'espace (P, T). Il existe deux principales sources d'obtention de ces données, la plus directe provenant des mesures calorimétriques et la seconde des équilibres expérimentaux. Idéalement, ces approches devraient conduire à des résultats comparables. Cependant, ce n'est pas le cas pour les polymorphes stishovite et coésite et la cohérence du jeu de données thermodynamiques est donc mise en question.

D'où proviennent ces incohérences, et est-il possible, à la lumière de la présente étude, de réconcilier l'ensemble des travaux dont ce problème a fait l'objet?

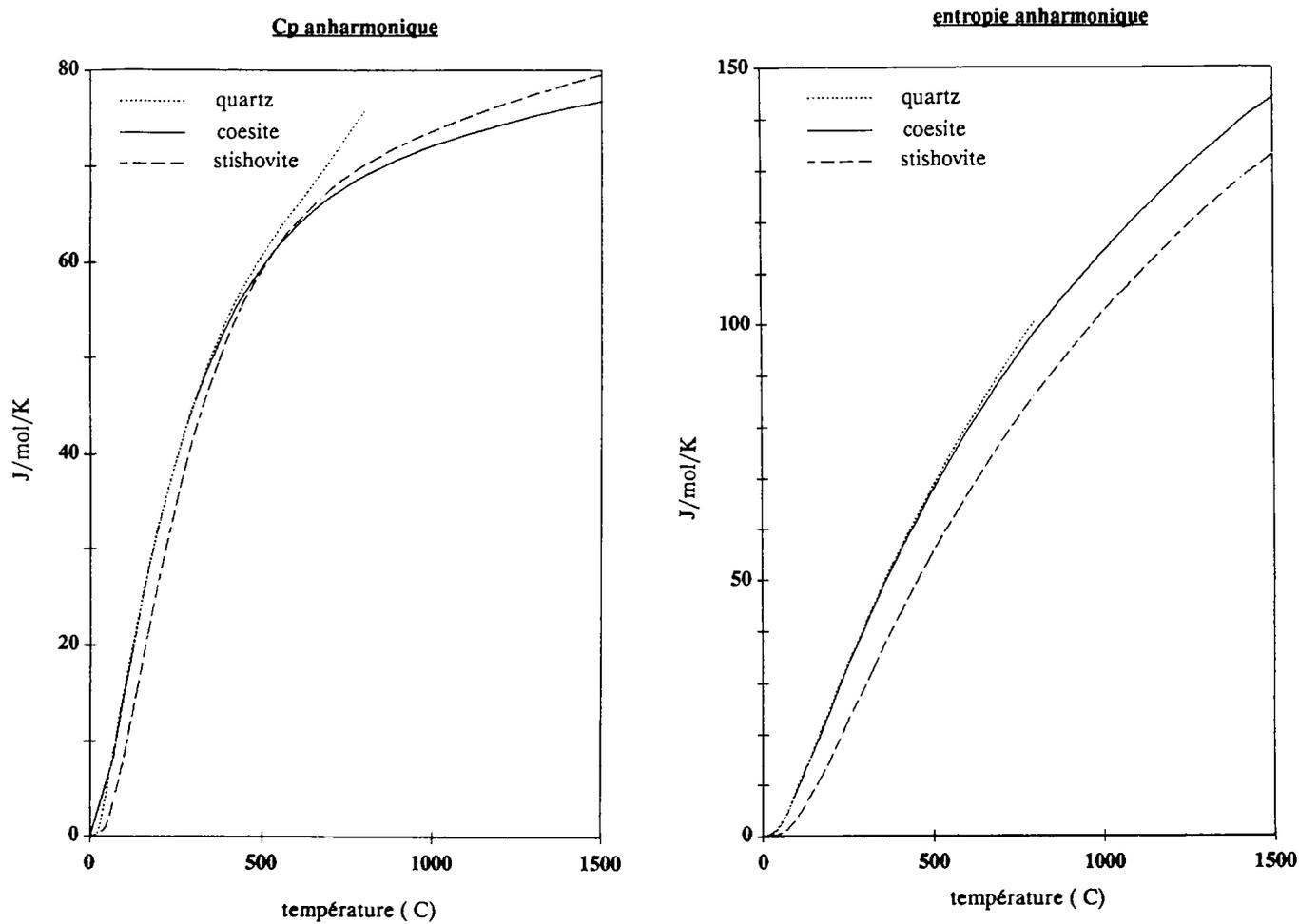


Fig.VI.1 : positions relatives des courbes de capacité calorifique (C_p) et d'entropie (S') des polymorphes de SiO_2 calculées par modélisation vibrationnelle.

Les courbes de variation des capacités calorifiques C_p et des entropies S' calculées pour les 3 minéraux sont reproduites sur la figure VI.1.

1) Les données existantes

1.1) Akaogi et Navrotsky (1984)

Ces auteurs ont mesuré les enthalpies de transition quartz-coésite et coésite-stishovite en procédant à des expériences de calorimétrie de dissolution à haute température. En combinant leurs résultats à des points d'équilibre expérimentaux, ils calculent en particulier une différence d'entropie standard coésite-stishovite ($\Delta S_{c-s} = S_{co} - S_{st}$) de 4.2 J.mol⁻¹.K⁻¹. Cette valeur semble anormalement faible pour une transition impliquant une variation de volume relativement importante (-6.6 cm³). A haute température, en revanche, ΔS_{c-s} prend une valeur de 10.4 J.mol⁻¹.K⁻¹. Une telle croissance de ΔS n'est jamais observée dans le cadre de transitions polymorphiques. D'autre part, leur ensemble de valeurs conduit à des capacités calorifique ayant un comportement aberrant à haute température (voir Fig.I.1).

1.2) Kuskov et Fabrichnaya (1987)

Une compilation de toutes les données existantes, aussi bien mesures calorimétriques qu'équilibres expérimentaux, conduit à un ΔS_{c-s} de l'ordre de 10 J.mol⁻¹.K⁻¹ mais les auteurs concluent qu'il subsiste toujours des illogismes entre les différentes sources de valeurs thermodynamiques.

2) Apport de la modélisation vibrationnelle

Les incohérences relevées sur les propriétés thermodynamiques relatives de la coésite et la stishovite proviennent de l'utilisation de deux séries d'expériences incomparables :

- d'une part, des mesures calorimétriques à basse température
- d'autre part, des équilibres inversés à haute température.

Quel éclairage apportent les présents résultats?

Pour ce qui concerne l'équilibre quartz-coésite, les grandeurs thermodynamiques obtenues par modélisation vibrationnelle fournissent une valeur de S_{q-c} toujours positive, quoique peu importante (≈ 3 J.mol⁻¹.K⁻¹), dans le domaine de température étudié. Ces résultats confortent donc ceux de Bohlen et Boettcher (1982) : dans l'espace (P,T) la droite d'équilibre entre les deux

polymorphes a une pente faiblement positive. En conséquence, les valeurs d'entropie calculées pour la coésite se situent dans une gamme tout à fait plausible. D'autre part, la capacité calorifique montre une croissance raisonnable avec la température contrairement aux extrapolations proposées par Akaogi et Navrotsky (1984) et en accord avec l'équation de Berman (1988).

Entre les formes coésite et stishovite la différence d'entropie calculée (ΔS_{c-s}) a une valeur quasi-constante d'environ 10 J.mol⁻¹.K⁻¹ entre 300 et 1500 K. Ce chiffre est en accord avec les mesures de Holm et al. (1967) à basse température et avec les résultats de haute température (Akaogi et Navrotsky, 1984; Kuskov et Fabrichnaya, 1987).

L'ensemble des résultats obtenus sur les 3 polymorphes constitue donc un jeu cohérent de données, dont il importerait de tester la compatibilité avec les équilibres par des calculs d'inversion à toutes les températures.

CONCLUSION

CONCLUSION

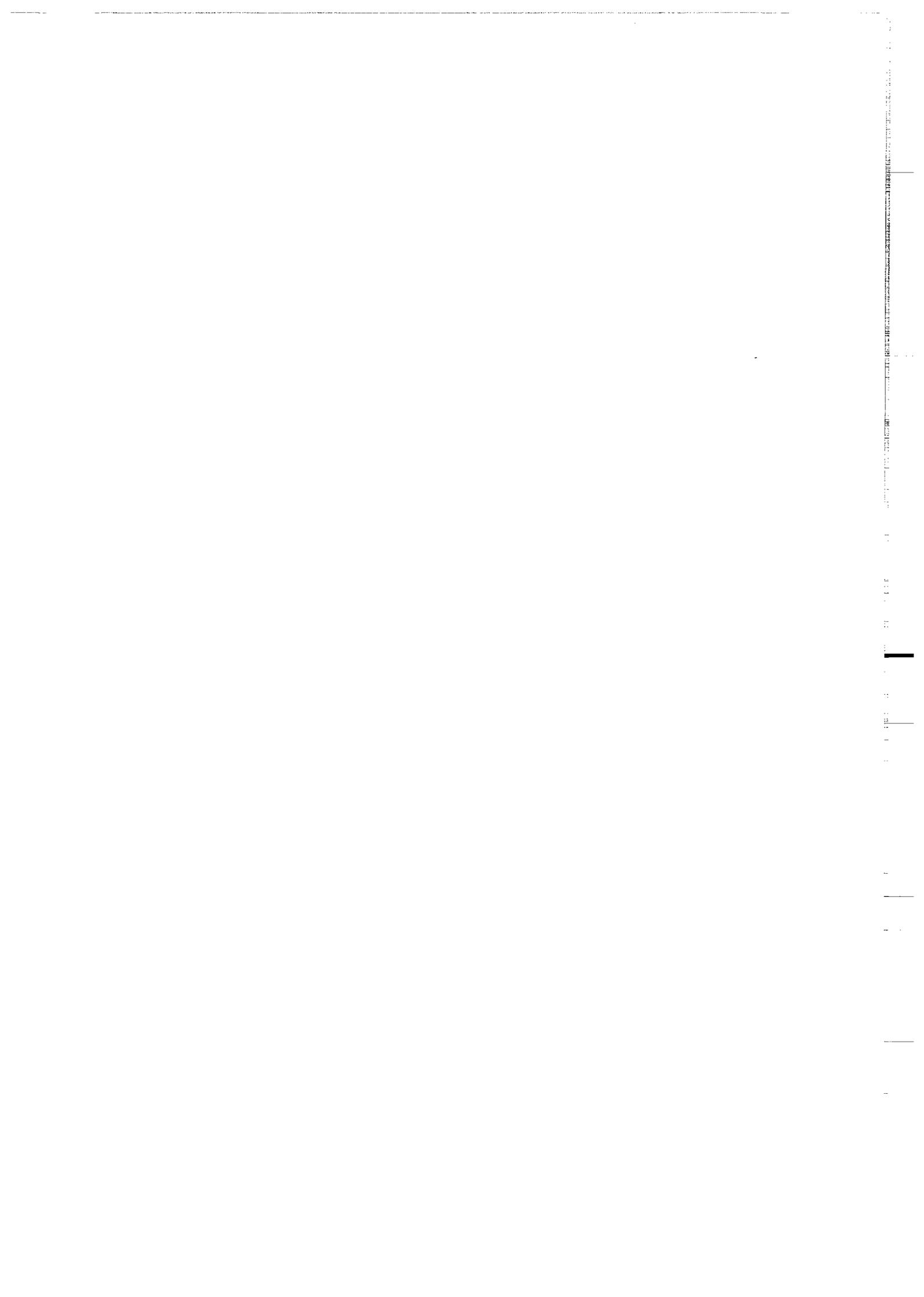
La modélisation des propriétés thermodynamiques (capacité calorifique C_p , entropie $S...$) à partir de la spectroscopie vibrationnelle constitue une approche intéressante du comportement physique des minéraux. Elle permet une meilleure compréhension du rôle des facteurs microscopiques qui influencent les grandeurs thermodynamiques des silicates : contribution des modes acoustiques, des oscillateurs d'Einstein et, plus spécifiquement, des modes internes des polyèdres silicatés.

Les mesures de polarisation en spectroscopie Raman et réflexion IR sur la lawsonite montrent que le spectre vibrationnel des sorosilicates peut, comme celui des orthosilicates, être divisé en 2 domaines : l'ensemble des fréquences se situant au-delà de $700-800\text{ cm}^{-1}$ correspond aux étirements des polyèdres Si_2O_7 et aux modes internes des molécules OH ou H_2O , les fréquences inférieures regroupant les autres types de vibrations (déformations, rotations, translations..).

Cette décomposition spectrale appliquée à la zoïsite conduit à une schématisation de la densité d'états optique, à partir de laquelle sont calculées les grandeurs d'entropie et de capacité calorifique : l'accord avec les précédentes mesures expérimentales est excellent et un raisonnement analogue est employé pour polymorphe monoclinique. Toutes les données sont alors réunies pour définir la position de la courbe de réaction zoïsite-clinozoïsite dans l'espace (P,T) : la droite d'équilibre est quasi-verticale et se situe, à pression ambiante, aux environs de 620°C . La modélisation vibrationnelle s'avère dans ce cas être un substitut digne d'intérêt pour les minéraux comme la clinozoïsite, sur lesquels il n'existe pas de mesures calorimétriques faute de quantité suffisante de matière. Par le biais de la spectroscopie, peut aussi être estimé l'effet de la substitution Fe/Al sur les propriétés thermodynamiques de la série des épidotes.

Aucun jeu cohérent de données thermodynamiques sur les polymorphes de SiO_2 (quartz, coésite et stishovite) n'étant disponible, l'utilisation d'une approche analogue s'est révélée fructueuse; cependant, ces minéraux étant stables à des températures élevées (plus de 1000 K) interviennent de plus des effets d'anharmonicité; il est possible de les mesurer expérimentalement et de les quantifier ainsi que le montrent les expériences de spectroscopie Raman en pression et en température. Les capacités calorifiques et entropies ainsi calculées pour les 3 polymorphes sont dans des gammes de valeurs tout à fait raisonnables et s'accordent à la fois avec les mesures calorimétriques de basse température et les équilibres expérimentaux de haute température.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACKERMAN D. and RAASE P. 1973. Coexisting zoisite and clinozoisite in biotite schists from the Hohe Tauern, Austria. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 42, 333-341.
- AKAOGI M. and NAVROTSKY A. 1984. The quartz-coesite-stishovite transformations : new calorimetric measurements and calculation of phase diagrams. *Phys. Earth Planet. Int.*, 36, 124-134.
- AKAOGI M., ROSS N.L., McMILLAN P. and NAVROTSKY A. 1984. The Mg_2SiO_4 polymorphs (olivine, modified spinel and spinel) - thermodynamic properties from oxide melt solution calorimetry, phase relations and models of lattice vibrations. *Am. Mineral.*, 69, 499-512.
- BASILE L.J., FERRARO J.R., LABONVILLE P. and WALL N.C. 1973. *Coord. Chem. Rev.*, 11, 21-69.
- BAUR W.H. 1978. Crystal structure refinement of lawsonite. *Amer. Min.*, 63, 311-315.
- BERMAN R.G. 1988 Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2$. *J. Petrol.*, 29, 445-522.
- BERMAN R.G. and BROWN T.H. 1985. Heat capacity of minerals in the system $Na_2O-K_2O-CaO-Mg-FeO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2$ representation estimation and high temperature extrapolation. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 89, 168-183.
- BOETTCHER A.L. 1970. The system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ at high pressures and temperatures. *J. Petrol.*, 11, 337-379.
- BOHLEN S.R. and BOETTCHER A.L. 1982. The quartz-coesite transformation : a precise determination and the effects of other components *J. Geophys. Res.* 87, B8, 7073-7078.
- BORN M. and HUANG K. 1954. The dynamical theory of crystal lattices. Clarendon Press, Oxford.
- BREMARD C., DHAMELINCOURT P., LAUREYNS J. and TURELL G. 1985. The effect of high numerical aperture objectives on polarization measurements in micro Raman spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 39, 6, 1036-1039.
- BREMARD C., LAUREYNS J. et TURELL G. 1987. Polarisation rectiligne en microspectrometrie Raman. II. Echantillons anisotropes. *Canadian J. Spectrosc.*, 32, 3, 70-78.
- CHAO E.C.T., SHOEMAKER E.M. and MADSEN B.M. 1960. First natural occurrence of coesite. *Science*, 132, 220-222.
- CHATTERJEE N.D. and LEISTNER H. 1984. The system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$: new phase equilibria data, some calculated phase relations and their petrological applications. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 88, 1-13.

- CHOPIN C. 1983. High pressure facies series in pelitic rocks: a review. *Terra Cognita*, 3, 183.
- CHOPIN C. 1984. Coesite and pure pyrope in high grade blueschists of the Western Alps: a first record and some consequences. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 86, 109-118.
- COCHRAN W. 1973. The dynamics of atoms in crystals. Edward Arnold (Ed.), London.
- COES L. 1953. A new dense crystalline silica. *Science*, 118, 131-132.
- COTTON F.A. 1968. Applications de la théorie des groupes à la chimie. Dunod Ed., Paris, 304 p.
- COUNSELL J.F. and MARTIN J.F. 1967. The entropy of tetragonal germanium dioxide. *J. Chem. Soc. (A)*, 560-561.
- DOLINO G., BACHHEIMER J.P., GERVAIS F. et WEIGHT A.F. 1983. La transition α - β du quartz: le point sur quelques problèmes actuels; transition ordre-désordre ou displacive, comportement thermodynamique. *Bull. Minéral.*, 106, 267-285.
- DOLLASE W.A. 1968. Refinement and comparison of the structures of zoisite and clinozoisite. *Amer. Min.*, 53, 1882-1898.
- DOWTY E. 1987 a. Fully automated microcomputer calculation of vibrational spectra. *Phys. Chem. Minerals*, 14, 67-79.
- DOWTY E. 1987 b. Vibrational interactions of tetraedra in silicate glasses and crystals. I. Calculations on ideal silicate-aluminate-germanate structural units. *Phys. Chem. Minerals*, 14, 80-93.
- DOWTY E. 1987 c. Vibrational interactions of tetrahedra in silicate glasses and crystals. II. Calculations on melilites, pyroxenes, silica-polymorphs and feldspars. *Phys. Chem. Minerals*, 14, 122-138.
- DOWTY E. 1987. Vibrational interactions of tetrahedra in silicates glasses and crystals. III. Calculation on simple sodium and lithium silicates, thortveitite and rankinite. *Phys. Chem. Minerals*, 14, 542-552.
- EHLERS E.G. 1972. The interpretation of geological phase diagrams. Freeman ed., San Francisco, p.157.
- ENAMI M. and BANNO S. 1980. Zoisite-clinozoisite relations in low to medium grade high-pressure metamorphic rocks and their implications. *Min. Mag.*, 43, 1005-1013.
- ETCHEPARE J., MERIAN M. and SMETANKINE L. 1974. Vibrational normal modes of SiO₂. I. α and β quartz. *J. Chem. Phys.*, 60, 1873-1876.
- FARMER V.C. 1974. The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, 539 p.
- FATELEY W.G., DOLLISH F.A., McDEVITT M.T. and BENTLEY F.F. 1972. Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations: the correlation method. Wiley Interscience, John Wiley and Sons, Inc.

- FEI Y. and SAXENA S.K. 1986. A thermochemical data base for phase equilibria in system Fe.Mg.Si.O at high pressure and temperature. *Phys. Chem. Min.*, 13, 311-324.
- GABELICA-ROBERT M. and TARTE P. 1981. Vibrational spectrum of fresnoïte ($\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$) and isostructural compounds. *Phys. Chem. Minerals*, 7, 26-30.
- GERVAIS F. and PIRIOU B. 1975. Temperature dependence of transverse and longitudinal optic modes in the α and β phases of quartz. *Solid State Com.*, 17, 861-865.
- GHIORSO M.S., CARMICHAEL I.S.E. and MORET L.K. 1979. Inverted high-temperature quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 68, 307-323.
- GIBBS G.V., PIEWITT C.T. and BALDWIN K.J. 1977. A study of the structural chemistry of coesite. *Z. Kristallogr.*, 145, 108-123.
- GILLET Ph., INGRIN J. and CHOPIN C. 1984. Coesite in subducted continental crust: (P,T) history deduced from an elastic model. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 70, 426-436.
- GUYOT F. 1988. Contribution à l'étude des propriétés physiques des minéraux du manteau inférieur. Thèse, Univ. Paris 6, 219 p.
- HALBACH H. and CHATTERJEE N. 1982. The use of linear parametric programming for determining internally consistent thermodynamic data for minerals. *In: High Pressure Researches in Geoscience*, 475-491.
- HALFORD R.S. 1946. Motions of molecules in condensed system: I. Selection rules, relative intensities and orientation effects for Raman and infrared spectra. *J. Chem. Phys.*, 14, 8-15.
- HAWTHORNE F.C. 1988. Spectroscopic methods in mineralogy and geology. *Reviews in Mineralogy*, 18, Mineralogical Society of America Ed.
- HEMINGWAY B.S. 1987. Quartz : heat capacities from 340 to 1000 K and revised values for the thermodynamic properties. *Amer. Min.*, 72, 273-279.
- HEMLEY R.J. 1987. Pressure dependence of Raman spectra of SiO_2 polymorphs: α quartz, coesite et stishovite. *In: High-Pressure Research in Mineral Physics*, N.H. Manghnani & Y. Syono ed., 347-359.
- HEMLEY R.J., MAO H.K. and CHAO E.C.T. 1986. Raman spectrum of natural and synthetic stishovite. *Phys. Chem. Min.*, 13, 285-290.
- HILL R.J., NEWTON N.D. and GIBBS G.V. 1983. A crystal chemical study of stishovite. *J. Solid. State Chem.*, 47, 185-200.
- HOFMEISTER A.M. 1987. Single-crystal absorption and reflection infrared spectroscopy of forsterite and fayalite. *Phys. Chem. Minerals*, 14, 499-513.
- HOFMEISTER A.M., XU J., MAO H.K., BELL P.M. and HOERING T.C. 1985. Spectroscopic determination of thermodynamic properties for olivine at mantle pressures. *EOS Trans. Am. Geophys. Union*, 66, April 30 1985.
- HOLDAWAY M.J. 1972. Thermal stability of Al-Fe epidotes as a function of Fo_2 and Fe content. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 37, 307-340.

- HOLLAND T.J.B. 1984. Stability relations of clino and ortho zoisite. *Natural Environment Research Council Publ., Series D*, 25, 185-186.
- HOLLAND T.J.B. 1989. The entropy volume relationship for silicate mineral and an improved method of entropy estimation. *Amer. Min.*, 74, 5-13.
- HOLLAND T.J.B. and POWELL R. 1985. An internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations. 2. Data and results. *J. Metamorphic Geol.*, 3, 343-370.
- HOLM J.L., KLEPPA O.J. and WESTRUM E.F. Jr. 1967. Thermodynamics of polymorphic in silica thermal properties from 5 to 1070°K and pressure-temperature stability fields for coesite and stishovite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 2289-2307.
- HORNING D.F. 1948. The vibrational spectra of molecules and complex ions in crystals. I. General theory. *J. Chem. Phys.*, 16, 1063-1076.
- IISHI K. 1978. Lattice dynamics of forsterite. *Amer. Min.*, 63, 1198-1208.
- INGRIN J. & GILLET Ph. 1986. TEM investigation of a quartz-coesite assemblage of the Western Alps. *Phys. Chem. Mineral.*, 13, 325-330.
- ITO H., KAWADA K. and AKIMOTO S.I. 1974. Thermal expansion of stishovite. *Phys. Earth Planet. Int.*, 8, 277-281.
- JEANLOZ R. and ROUFOSSE M. 1982 Anharmonic properties : ionic model of the effects of compression and coordination change. *J. Geophys. Res.* 87, B8, 10763-10772.
- JENKINS D.M., NEWTON R.C. and GOLDSMITH J.R. 1985. Relative stability of Fe-free zoisite and clinozoisite. *J. Geol.*, 93, 663-672.
- KAHAN Th. 1971. Théorie des groupes en physique classique et quantique. Tome 2: application en physique classique. Dunod Ed.
- KARR C. 1975. Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals. Academic Press, New York, San Francisco, London.
- KIEFFER S.W. and NAVROTSKY A. 1985. Microscopic to macroscopic: atomic environments to mineral thermodynamics. *Reviews in Mineralogy*, 14, Mineralogical Society of America Ed.
- KIEFFER S.W. 1979 a. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals. 1. Mineral heat capacities and their relationships to simple lattice vibrational modes. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 17, 1-19.
- KIEFFER S.W. 1979 b. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals. 2. Vibrational characteristics of silicates. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 17, 20-34.
- KIEFFER S.W. 1979 c. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals. 3. Lattice dynamics and an approximation for minerals with application to simple substances and framework silicates. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 17, 35-59.
- KIEFFER S.W. 1980. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals. 4. Application to chain and sheet silicates and orthosilicates. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 18, 862-886.

- KIEFFER S.W. 1982. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals. 5. Application to phase equilibria, isotopic fractionation and high pressure thermodynamics properties. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 20, 827-849.
- KIEFFER S.W. 1985. Heat capacity and entropy: systematic relations to lattice vibrations. *In: Reviews in Mineralogy*, 14, 65-125, Kieffer S.W. & Navrotsky A., Mineralogical Society of America Ed.
- KING E.G. and WELLER W.W. 1961. Low temperature heat capacities and entropies at 298.15 K of some calcium-aluminium silicates. U.S. Bur. Mines. Rept. Inv. 5855.
- KISELEVA I.A., TOPOR N.D. and ANDREYENKO E.D. 1987. Thermodynamic parameters of minerals of the epidote group. *Geochemistry International*, 24 (1), 91-98.
- KITTEL C. 1983. *Physique de l'état solide*. Dunod Ed., 5e édition, 646 p.
- KUSKOV O.L. and FABRICHNAYA O.B. 1987. The SiO₂ polymorphs : the equations of state and thermodynamic properties of phase transformations. *Phys. Chem. Min.*, 14, 58-66.
- LANGER K. and LATTARD D. 1980. Identification of low-energy OH valence vibration in zoisite. *Amer. Min.*, 65, 779-783.
- LANGER K. and RAITH M. 1974. Infrared spectra of Al.Fe(III) epidotes and zoisites, Ca₂(Al_{1-p} Fe³⁺_p) Al₂O (OH) [Si₂O₇] [SiO₄]. *Amer. Min.*, 59, 1249-1258.
- LAZAREV A.N. 1961. Spectroscopic identification of Si₂O₇ groups in silicates. *Soviet. Phys. Crystallogr.*, 6, 101-103.
- LAZAREV A.N. 1972. *Vibrational spectra and structure of silicates*. Consultant Bureau, New York, London, 302 p.
- LEVIEN L. and PREWITT C.T. 1981. High-pressure crystal structure and compressibility of coesite. *Amer. Min.*, 66, 324-333.
- MATTHEWS A. and GOLDSMITH J.R. 1984. The influence of metastability on reaction kinetics involving zoisite formation from anorthite at elevated pressures and temperatures. *Amer. Min.*, 69, 848-857.
- MC SKIMIN H.J., ANDREATCH P. and THURSTON R.N. 1965. Elastic moduli of quartz versus hydrostatic pressure at 25°C and -195.8°C. *J. Appl. Phys.*, 36, 1624-1632.
- MYER G.H. 1966. New data on zoisite and epidote. *Amer. J. Sci.*, 264, 364-385.
- OKAY A.I., SHUTONG Xu and SENGOR A.M.C. 1989. Coesite from the Dabie Shan eclogites, Central China. *Eur. J. Mineral.*, 1, 595-598.
- PAQUES-LEDENT M.T. and TARTE P. 1973. Vibrational studies of olivine type compounds. I. The IR and Raman spectra of the isotopic species of Mg₂SiO₄. *Spectrochimica Acta*, 29A, 1007-1013.
- PERKINS D., WESTRUM E.F. and ESSENE E.J. 1980. The thermodynamic properties and phase relation of some minerals in the system CaO.Al₂O₃.SiO₂.H₂O. *GeoChem. CosmoChem. Acta*, 44, 61-84.

- PISTORIUS C.W.F.T., KENNEDY G.C. and SOURIRAJAN S. 1962. Some relations between the phases anorthite, zoisite and lawsonite at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 260, 44-56.
- POULET H. et MATHIEU J.P. 1970. Spectres de vibration et symétrie des cristaux. Gordon and Beach, Science Publishers Inc.
- PRICE G.D., PARKER S.C. and LESLIE M. 1987. The lattice dynamics of forsterite. *Min. Mag.*, 51, 157-170.
- PRUNIER A.R., Jr and HEWITT D.A. 1985. Experimental observations on coexisting zoisite-clinozoisite. *Amer. Min.*, 70, 375-378.
- RAY N.J., PUTNIS A. and GILLET Ph. 1986. Polytypic relationship between clinozoisite and zoisite. *Bull. Mineral.*, 109, 667-685.
- RHYZOVA T.V., ALEKSANDROV K.S. and KOROBKOVA V.M. 1966. The clastic properties of rock-forming minerals. V additional data on silicates. *Izv. Acad. Sci. USSR Phys. Solid Earth*, 2, 111.
- RICHET P. 1989. GeO₂ : glass transition and thermodynamic properties of polymorphs. Submitted to *Phys. Chem. Min.*
- RICHET P., BOTTINGA Y., DENIELOU L., PETTITET J.P. and TEQUI C. 1982. Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO₂: drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2639-2658.
- ROBIE R.A., HEMINGWAY B.S. and FISHER J.R. 1978. Thermodynamic properties of minerals. *Geol. Survey Bull.*, 1452.
- ROBINSON G.R. and HAAS J.L. 1983. Heat capacity, relative enthalpie and calorimetric entropy of silicate minerals : an empirical method of prediction. *Amer. Min.*, 68, 541-553.
- ROSS N.L., AKAOGI M., NAVROTSKY A., SUSUKI J.I. and McMILLAN P. 1986. Phase transitions among the CaGeO₃ polymorphs (wollastonite, garnet and perovskite structures): studies by high pressure synthesis, high temperature calorimetry and vibrational spectroscopic techniques. *J. Geophys. Res.*, 91, 4685-4696.
- SALJE E. and VISWANATHAN K. 1976. The phase diagram calcite-aragonite as derived from the crystallographic properties. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 55, 55-67.
- SALJE E. and WERNEKE Ch. 1982. How to determine phase stabilities from lattice vibrations. In: High-Pressure Researches in Geoscience, W. Schreyer Ed., 321-348, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- SALJE E. and WERNEKE Ch. 1982. The phase equilibrium between sillimanite and andalusite as determined from lattice vibrations. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 79, 56-67.
- SCHREYER W. 1985. Metamorphism of crustal rocks at mantle depths: high pressure minerals and mineral assemblages in metapelites. *Fortschr. Mineral.*, 63, 261-277.
- SCOTT J.F. and PORTO S.P.S. 1967. Longitudinal and transverse optical lattice vibrations in quartz. *Phys. Rev.*, 161, 903-910.

- SEKI Y., 1959. Relation between chemical composition and lattice constants of epidote. *Amer. Min.*, 44, 720-730.
- SHAPIRO S.M., O'SHEA D.C. and CUMMINS H.Z. 1967. Raman scattering study of the alpha-beta phase transition in quartz. *Phys. Rev. Let.*, 19, 361-364.
- SHARMA S.K., MAMMONE J.F. and NICOL M.F. 1981 Raman investigation of ring configuration in vitreous silica. *Nature*, 292, 140-141.
- SINCLAIR W. and RINGWOOD A.E. 1978. Single crystal analysis of the structure of stishovite. *Nature*, 272, 714-715.
- SKINNER B.J. 1966. Thermal expansion. *In: Handbook of Physical Constants*, S.P. Clark ed., *Geol. Soc. America Memoir*, 97, 75-96.
- SMITH D.C. 1984. Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics. *Nature*, 310, 641-644.
- SMYTH J.R. and HATTON C.J. 1977. A coesite-sanidine grosspyrite from the Roberts Victor Kimberlite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 34, 284-288.
- SOBOLEV N.V. et al. 1976. Coesite garnet and omphacite inclusions in Yakut diamonds - first finding of coesite paragenesis. *Dokl. Akad. Nank. SSSR*, 230, 1442-1444.
- STISHOV S.M. and POPOVA S.V. 1961. A new dense modification of silica. *Geochemistry*, Engl. Trans., 10, 923-926.
- SUMINO Y. and ANDERSON O.L. 1982. Elastic constants of minerals. *In: Handbook of Physical Properties of Rocks*, vol. III, R.S. Carmichael ed., CRC Press, 39-138.
- TANNER P.W.G. 1976. Progressive regional metamorphism of thin calcareous bands from the Moinian rocks of N.W. Scotland. *J. Petrol.*, 17, 100-134.
- TARTE P. 1962. Etude infrarouge des orthosilicates et orthogermanates. Une nouvelle méthode d'interprétation des spectres. *Spectrochim. Acta*, 18, 467-483.
- TARTE P. 1963. Etude infrarouge des orthosilicates et des orthogermanates. II. Structure du type olivine et monticellite. *Spectrochim. Acta*, 19, 25-47.
- TARTE P. 1967. Infrared spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra. *Spectrochim. Acta*, 23A, 2127-2143.
- TARTE P., POTTIER M.J. and PROCES A.M. 1973. Vibrational studies of silicates and germanates. V. I.R. and Raman spectra of pyrosilicates and pyrogermanates with a linear bridge. *Spectrochim. Acta*, 29A, 1017-1027.
- WEIDNER D.J. and CARLETON H.R. 1977. Elasticity of coesite. *J. Geophys. Res.*, 82, 1334-1346.
- WEIDNER D.J., BASS J.D., RINGWOOD A.E. and SINCLAIR W. 1982. The single-crystal elastic moduli of stishovite. *J. Geophys. Res.*, 87, 4740-4746.
- WHITE W.B. 1975. Structural interpretations of lunar and terrestrial minerals by Raman spectroscopy. *In: Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals*. C. Karr, Ed., 325-358, Academic Press, New York.

- WILLIAMS Q., JEANLOZ R. and Mc MILLAN P. 1987. Vibrational spectrum of MgSiO_3 perovskite : zero-pressure Raman and Mid-Infrared Spectra to 27 GPa. *J. Geophys. Res.*, 92, B8, 8116-8128.
- WINSTON H. and HALFORD R.S. 1949. Motions of molecules in condensed systems: V. Classification of motions and selection rules for spectra according to space symmetry. *J. Chem. Phys.*, 17, 607-616.
- ZOLTAI T. and BUERGER M.J. 1959. The crystal structure of coesite, the dense, high pressure form of silica. *Z. Kristallogr.*, 111, 129-141.

Dans la même collection :

- N°1 - H. MARTIN** - Nature, origine et évolution d'un segment de croûte continentale archéenne : contraintes chimiques et isotopiques. Exemple de la Finlande orientale. **392 p., 183 fig., 51 tabl., 4 pl. (1985).** **140F.**
- N°2 - G. QUERRE** - Palingenèse de la croûte continentale à l' archéen : les granitoïdes tardifs (2,5-2,4 Ga) de Finlande Orientale. Pétrologie et géochimie. **226 p., 74 fig., 41 tabl., 3 pl.(1985).** **85F.**
- N°3 - J. DURAND** - Le Grès Armoricaïn. Sédimentologie. Traces fossiles. Milieux de dépôt. **150 p., 76 fig., 9 tabl., 19 pl. (1985).** **EPUISE**
- N°4 - D. PRIOUR** - Genèse des zones de cisaillement : Application de la méthode des éléments finis à la simulation numérique de la déformation des roches. **157 p., 106 fig., 7 tabl., (1985).** **55F.**
- N°5 - V. NGAKO** - Evolution métamorphique et structurale de la bordure sud-ouest de la "série de Poli". Segment camerounais de la chaîne panafricaine. **185 p., 76 fig., 16 tabl., 12 pl. (1986).** **70F.**
- N°6 - J. DE POULPIQUET** - Etude géophysique d'un marqueur magnétique situé sur la marge continentale sud-armoricaine. **159 p., 121 fig., 5 tabl. (1986).** **55F.**
- N°7 - P. BARBEY** - Signification géodynamique des domaines granulitiques. La ceinture des granulites de Laponie : une suture de collision continentale d'âge Protérozoïque inférieur (1.9-2.4 Ga). **324 p., 89 fig., 46 tabl., 11 pl. (1986).** **115F.**

- N°8 - Ph. DAVY -** Modélisation thermo-mécanique de la collision continentale. 233 p., 72 fig., 2 tabl. (1986). EPUISE
- N°9 - Y. GEORGET -** Nature et origine des granites peralumineux à cordiérite et des roches associées. Exemples des granitoïdes du Massif Armoricain (France) : Pétrologie et géochimie. 250 p., 140 fig., 67 tabl., (1986).
EPUISE
- N°10 - D. MARQUER -** Transfert de matière et déformation progressive des granitoïdes. Exemple des massifs de l'Aar et du Gothard (Alpes centrales Suisses). 287 p., 134 fig., 52 tabl., 5 cartes hors-texte (1987).
EPUISE
- N°11 - J.S. SALIS -** Variation séculaire du champ magnétique terrestre. Direction et Paléointensité sur la période 7.000 - 70.000 BP dans la chaîne des Puys. 190 p., 73 fig., 28 tabl., 1 carte hors-texte (1987).
90F.
- N°12 - Y. GERARD -** Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase. Exemple de la transition calcite-aragonite. 126 p., 42 fig., 3 tabl., 10 pl. (1987).
75F.
- N°13 - H. TATTEVIN -** Déformation et transformation de phases induites par ondes de choc dans les silicates. Caractérisation par la microscopie électronique en transmission. 150 p., 50 fig., 1 tabl., 13 pl. (1987).
95F.
- N°14 - J.L. PAQUETTE -** Comportement des systèmes isotopiques U-Pb et Sm-Nd dans le métamorphisme éclogitique. Chaîne Hercynienne et chaîne Alpine. 190 p., 88 fig., 39 tab., 2 pl. (1987).
95F.
- N°15 - B. VENDEVILLE -** Champs de failles et tectonique en extension : modélisation expérimentale. 392 p., 181 fig., 1 tabl., 82 pl. (1987).
265F.

- N°16 - E. TAILLEBOIS** - Cadre géologique des indices sulfurés à Zn, Pb, Cu, Fe du secteur de Gouézec-St-Thois : Dévono-Carbonifère du flanc Sud du Bassin de Châteaulin (Finistère). **195 p., 64 fig., 41 tabl., 8 pl. photo., 8 pl. h.texte.** (1987). **110F.**
- N°17 - J.P. COGNE** - Contribution à l'étude paléomagnétique des roches déformées. **204 p., 86 fig., 17 tabl.,** (1987). **90F.**
- N°18 - E. DENIS** - Les sédiments briovériens (Protérozoïque supérieur) de Bretagne septentrionale et occidentale : Nature, mise en place et évolution. **263 p., 148 fig., 26 tab., 8 pl.** (1988). **140F.**
- N°19 - M. BALLEVRE** - Collision continentale et chemins P-T : l'unité pennique du Grand Paradis (Alpes Occidentales). **340 p., 146 fig., 10 tabl.,** (1988). **145F.**
- N°20 - J.P. GRATIER** - L'équilibrage des coupes géologiques. Buts, méthodes et applications. Atelier du Groupe d'Etudes Tectoniques le 8 Avril 1987 à Rennes. **165 p., 82 fig., 2 tabl.** (1988). **85F.**
- N°21 - R.P. MENOT** - Magmatismes paléozoïques et structuration carbonifère du Massif de Belledonne (Alpes Françaises). Contraintes nouvelles pour les schémas d'évolution de la chaîne varisque ouest-européenne. **465 p., 101 fig., 31 tabl., 6 pl.,** (1988). **200F.**
- N°22 - S. BLAIS** - Les ceintures de roches vertes archéennes de Finlande Orientale : Géologie, pétrologie, géochimie et évolution géodynamique. **312 p., 107 fig., 98 tab., 11 pl. photo, 1 pl. h.texte,** (1989). **160F.**

- N°23 - A. CHAUVIN** - Intensité du champ magnétique terrestre en période stable de transition, enregistrée par des séquences de coulées volcaniques du quaternaire. 217 p., 100 fig., 13 tab. (1989). 100F.
- N°24 - J.P. VUICHARD** - La marge austroalpine durant la collision alpine : évolution tectonométamorphique de la zone de Sesia-Lanzo. 307 p., 143 fig., 26 tab., 6 pl. hors-texte. (1989). 170F.
- N°25 - C. GUERROT** - Archéen et Protérozoïque dans la chaîne hercynienne ouest-européenne : géochimie isotopique (Sr-Nd-Pb) et géochronologie U-Pb sur zircons. 180 p., 68 fig., 29 tab., 1 pl. (1989). 90F.
- N°26 - J.L. LAGARDE** - Granites tardi carbonifères et déformation crustale. L'exemple de la Méséta marocaine. 353 p., 244 fig., 15 pl. (1989) 210F.
- N°27 - Ph. BARDY** - L'orogène cadomien dans le Nord-Est du Massif Armoricaïn et en Manche Occidentale. Etude tectonométamorphique et géophysique. 395 p., 142 fig., 7 tab., 1 pl. hors-texte. (1989). 175F.
- N°28 - D. GAPAIS** - Les Orthogneiss : Structures, mécanismes de déformation et analyse cinématique. 377 p., 184 fig., 3 tab., (1989). 275F.
- N°29 - E. LE GOFF** - Conditions pression-température de la déformation dans les orthogneiss : Modèle thermodynamique et exemples naturels. 321 p., 146 fig., 42 tab. (1989). 150F.
- N°30 - D. KHATTACH** - Paléomagnétisme de formations paléozoïques du Maroc. 220 p., 97 fig., 35 tab., (1989). 100F.

- N°31 - A. HAIDER - Géologie de la formation ferrifère précambrienne et du complexe granulitique encaissant de Buur (Sud de la Somalie). Implications sur l'évolution crustale du socle de Buur. 215 p., 18 fig., 42 tab., 7 pl. (1989). 130 F.
- N°32 - T. DANIEL - Traitement numérique d'image appliqué à l'analyse texturale de roches déformées. 186 p., 121 fig., 4 tab., (1989). 210 F.
- N°33 - C. LECUYER - Hydrothermalisme fossile dans une paléocroûte océanique associée à un centre d'expansion lent : Le complexe ophiolitique de Trinity (N. Californie, U.S.A). 342 p., 109 fig., 73 tab., (1989). 200 F.
- N°34 - P. RICHARD - Champs de failles au dessus d'un décrochement de socle: modélisation expérimentale. 382 p., 137 fig., (1989). 400 F.
- N°35 - J. de BREMOND d'ARS - Estimation des propriétés rhéologiques des magmas par l'étude des instabilités gravitaires. Pétrologie du complexe plutonique lité de Guernesey. 370 p., 128 fig., 64 tabl., (1989). 180 F.
- N°36 - A. LE CLEAC'H - Contribution à l'étude des propriétés physiques des minéraux à haute pression : Spectroscopie et calcul des grandeurs thermodynamiques de la lawsonite, des épidotes et des polymorphes de SiO₂. 190 p., 72 fig., 37 tabl., (1989). 100 F.

BON DE COMMANDE

A retourner à :

Centre Armoricaïn d'Etude Structurale des Socles
Mémoires et documents du CAESS
Université de Rennes I - Campus de Beaulieu
35042 - RENNES Cédex (France).

NOM
ORGANISME
ADRESSE

Veillez me faire parvenir les ouvrages suivants :

N°	Auteur	Nb Exemplaires	Prix Unitaire	TOTAL
Frais d'envoi :			Total	
1 volume : 20,00 F			Frais d'envoi	
			Montant total	

Veillez établir votre chèque au nom de l' Agent comptable de l'Université de Rennes I et le joindre au bon de commande.

Vertical text or markings along the right edge of the page, possibly a page number or header.

RESUME

Les propriétés thermodynamiques de quelques minéraux métamorphiques de haute pression sont calculées par modélisation de la densité d'états vibratoires à partir de spectres infrarouge et Raman.

Une étude spectroscopique détaillée de la lawsonite ($\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$) conduit à une identification des modes d'étirement des groupements Si_2O_7 dans le minéral. La description du spectre vibrationnel ainsi obtenue sert à modéliser l'entropie S et la capacité calorifique C_p du minéral.

De la même manière, la position de l'équilibre zoïsite-clinozoïsite ($\text{Ca}_2(\text{Al}_{1-p}\text{Fe}_p)\text{AlO}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)$), sur lequel les résultats expérimentaux divergent, est estimée à partir des valeurs de S et C_p ainsi modélisées. D'autre part, le rôle sur les fonctions thermodynamiques de la substitution Al/Fe dans la série clinozoïsite-épidote est estimé à partir de l'enregistrement de spectres sur des épidotes de compositions variées.

Dans les conditions de haute pression et haute température, les minéraux ne se comportent pas comme des solides harmoniques : c'est notamment le cas des polymorphes de SiO_2 , quartz, coesite et stishovite. L'effet de la pression et la température sur leurs spectres de vibration, mesuré expérimentalement, permet en particulier d'expliquer pourquoi et comment les valeurs de la capacité calorifique s'écartent à haute température de la limite prédite par la théorie harmonique.

Mots clés : spectroscopie IR et Raman, propriétés thermodynamiques, lawsonite, zoïsite-clinozoïsite, quartz-coesite-stishovite, anharmonicité.