

Calcul prédictif du facteur de partage isotopique à l'équilibre entre minéraux dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité

M. Méheut-Le Quéau,

IMPMC, Université Pierre et Marie Curie

25 janvier 2008

Plan

- 1 Contexte
- 2 Méthodologie : calcul de α
- 3 Evaluation
- 4 Applications
- 5 Analyse structurale

Plan

- 1 Contexte
 - Pourquoi mesurer les isotopes ?
 - Le partage à l'équilibre
 - Obtention de la loi $\alpha(T)$
- 2 Méthodologie : calcul de α
- 3 Evaluation
- 4 Applications
- 5 Analyse structurale

Élément (Y)	Isotopes aY	Abondance (%)
H	${}^1\text{H}$	99.985
	${}^2\text{H}$	0.015
O	${}^{16}\text{O}$	99.76
	${}^{17}\text{O}$	0.04
	${}^{18}\text{O}$	0.20
Si	${}^{28}\text{Si}$	92.2
	${}^{29}\text{Si}$	4.7
	${}^{30}\text{Si}$	3.1

Rapport isotopique

$$R_A(Y) = \left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_A$$

Rapport isotopique de l'élément Y dans la phase A.

Deux isotopes d'un même élément ont le même cortège électronique, mais une masse différente
 \implies ils forment les mêmes phases, cependant leur rapport isotopique varie entre deux phases.

Mesure relative de composition : le δY (unité : ‰)

$$\delta Y(A) = 1000 \times \frac{R_A(Y) - R_{standard}(Y)}{R_{standard}(Y)}$$

Couple	δY_{min}	δY_{max}	Variation
$^2\text{H}/^1\text{H}$	-800‰	200‰	1000‰
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	-60‰	110‰	170‰
$^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$	-3.7‰	3.4‰	7.1‰

- L'amplitude des variations dépend beaucoup de l'élément considéré.

Mesure relative de composition : le δY (unité : ‰)

$$\delta Y(A) = 1000 \times \frac{R_A(Y) - R_{standard}(Y)}{R_{standard}(Y)}$$

Couple	δY_{min}	δY_{max}	Variation
$^2\text{H}/^1\text{H}$	-800‰	200‰	1000‰
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	-60‰	110‰	170‰
$^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$	-3.7‰	3.4‰	7.1‰

- L'amplitude des variations dépend beaucoup de l'élément considéré.
⇒ La précision analytique est déterminante.

Mesure relative de composition : le δY (unité : ‰)

$$\delta Y(A) = 1000 \times \frac{R_A(Y) - R_{standard}(Y)}{R_{standard}(Y)}$$

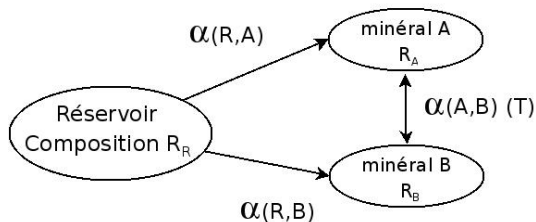
Couple	δY_{min}	δY_{max}	Variation
$^2\text{H}/^1\text{H}$	-800‰	200‰	1000‰
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	-60‰	110‰	170‰
$^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$	-3.7‰	3.4‰	7.1‰

- L'amplitude des variations dépend beaucoup de l'élément considéré.
⇒ La précision analytique est déterminante.
- Origine des variations : histoire de l'échantillon
mécanismes d'enrichissement.

Mesure de l'enrichissement entre les phases A et B :
Le facteur de partage isotopique.

$$\alpha(A, B, Y) = \frac{R_A(Y)}{R_B(Y)}$$

$$1000 \ln \alpha(A, B, Y) \approx \delta Y(A) - \delta Y(B).$$



Utilisation des mesures isotopiques :

- Traceurs ($R_A \rightarrow R_R$)
- Paléothermomètres ($\alpha(A,B) \rightarrow T$)

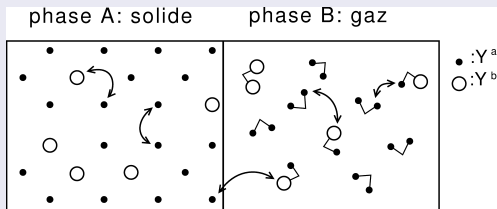
α dépend a priori de $T, P, X_A/X_B, \dots$

\Rightarrow importance de connaître la loi $\alpha(T, P, \dots)$

Plan

- 1 Contexte
 - Pourquoi mesurer les isotopes ?
 - **Le partage à l'équilibre**
 - Obtention de la loi $\alpha(T)$
- 2 Méthodologie : calcul de α
- 3 Evaluation
- 4 Applications
- 5 Analyse structurale

L'équilibration thermodynamique : un mécanisme essentiel.



- Les isotopes sont libres de diffuser
- Le potentiel thermo. du système est minimal
- $\alpha(T, (P))$ partage à l'équilibre.

⇒ intervient dans de nombreuses situations.

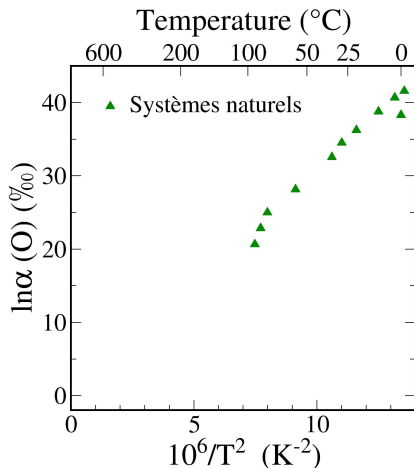
⇒ nécessité d'un étalonnage de la loi $\alpha(T)$ à l'équilibre.

Plan

- 1 Contexte
 - Pourquoi mesurer les isotopes ?
 - Le partage à l'équilibre
 - Obtention de la loi $\alpha(T)$
- 2 Méthodologie : calcul de α
- 3 Evaluation
- 4 Applications
- 5 Analyse structurale

Partage de l'oxygène entre le quartz et l'eau.

$$1000 \ln \alpha (\text{quartz,eau,O}) = \delta O(\text{quartz}) - \delta O(\text{eau}) = \ln \alpha (\text{‰})$$



- Systèmes naturels :
Mauvais contrôle des conditions physiques

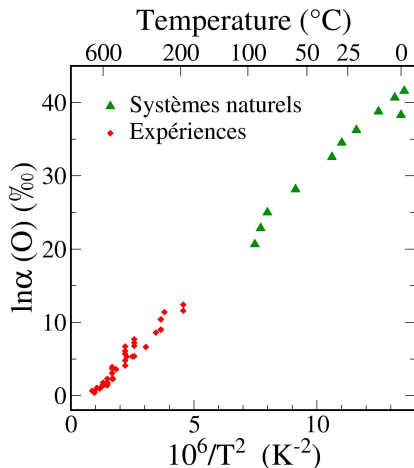
Labeyrie 1974 *Nature* **248**, 40

Knauth & Epstein 1976 *GCA* **40**, 105

Kita & al. 1985 *Nature* **314**, 83

Partage de l'oxygène entre le quartz et l'eau.

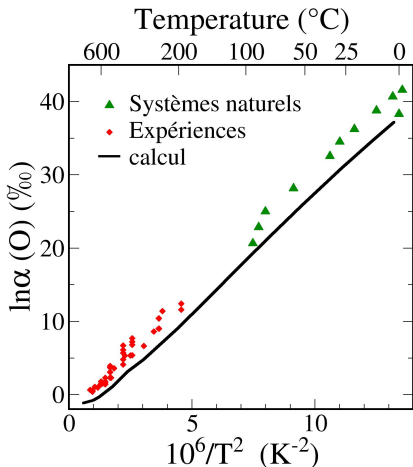
$$1000 \ln \alpha (\text{quartz,eau,O}) = \delta O(\text{quartz}) - \delta O(\text{eau}) = \ln \alpha (\text{‰})$$



- Systèmes naturels :
Mauvais contrôle des conditions physiques
- Expérimentation : équilibration et synthèse
Bon contrôle - limité en température
Clayton 1972 JGR 77, 3057
Matsuhisa & al. 1979 Am. Min. 64, 232
Matthews & Beckinsale 79 GCA 43, 1131

Partage de l'oxygène entre le quartz et l'eau.

$$1000 \ln \alpha (\text{quartz,eau,O}) = \delta O(\text{quartz}) - \delta O(\text{eau}) = \ln \alpha (\text{‰})$$



- Systèmes naturels :
Mauvais contrôle des conditions physiques
- Expérimentation : équilibration et synthèse
Bon contrôle - limité en température
- Calcul :
Valable à toute température
Equilibre avéré.
Méheut & al. 2007 GCA **71**, 3170

Chronologie : calcul du partage à l'équilibre.

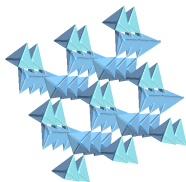
- Urey 1947 : calcite, H_2O , fréquences expérimentales.
- Richet 1977 : partage (H,C,N,O,Cl) entre molécules.
- Kieffer 1982 : modèles vibrationnels simplifiés, partage solide-solide de l'oxygène (minéraux anhydres).
- aujourd'hui :
 - isotopes lourds (Fe,Si,Mg...) : comment partagent-ils ?
Basile-Doelsch & al. 2005, Robert & Chaussidon 2006, Georg & al. 2007
 - hydrogène : effet de la pression sur le partage ? Horita & al. 2002
 - partage intracristallin Girard & Savin 1996.
 - lien partage isotopique/structure cristalline Zheng 1993.

⇒ Intérêt d'une méthode prédictive, indépendante des données expérimentales

Nécessité d'une étude systématique sur des systèmes très différents.

Matériaux étudiés.

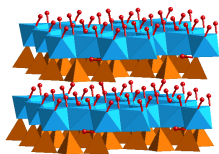
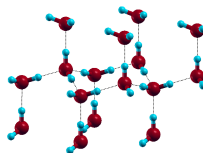
quartz [SiO_2]



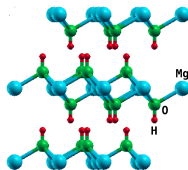
forstérite [Mg_2SiO_4]



glace [H_2O]



kaolinite
[$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]



brucite [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]

- compositions variées
- minéraux hydratés

Balan & al. 2001, 2002, 2006

Plan

- 1 Contexte
- 2 Méthodologie : calcul de α
 - Facteurs β
 - Fonctions de partition.
 - Propriétés vibrationnelles.
 - Résumé.
- 3 Evaluation
- 4 Applications
- 5 Analyse structurale

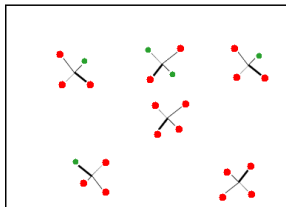
Facteur $\beta(A, Y)$ d'une phase A

Facteur de partage de Y entre la phase A et un gaz monoatomique
 Y^a/Y^b .

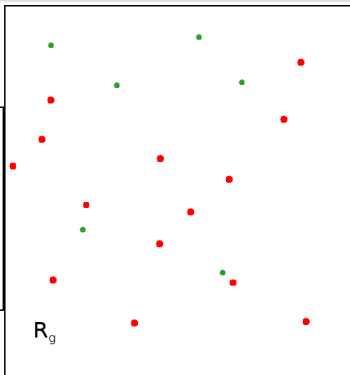
$$\alpha(A, B, Y) = \beta(A, Y)/\beta(B, Y)$$

phase A: gaz moléculaire

AY_4



R_A



R_g

réservoir de gaz
monoatomique

\bullet : Y^a

\bullet : Y^b

$$\beta(A, Y) = \frac{R_A}{R_g}$$

Raisonnement statistique : modèle grand canonique

Gaz moléculaire AY_N , N sites isotopiques

Espèces isotopiques : $A Y_N^a$, $A Y_N^b$, $A Y_{(i)}^b Y_{N-1}^a$

Fonction de partition d'une espèce $Q(AY_N^{a/b}) = \sum_I e^{-E_I/kT}$.

Formule classique :

$$\beta(AY_N, Y) = \left[\frac{m_{Y^a}}{m_{Y^b}} \right]^{3/2} \left(\frac{Q(AY_N^b)}{Q(AY_N^a)} \right)^{1/N}$$

Problèmes :

- dérivé pour des sites équivalents
- non valable pour l'hydrogène

Urey, 1947

$$\Rightarrow \beta(AY_N, Y) = \left[\frac{m_{Y^a}}{m_{Y^b}} \right]^{3/2} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{Q(AY_{(i)}^b Y_{N-1}^a)}{Q(AY_N^a)}$$

- Valide pour des sites non-équivalents et pour l'hydrogène
- Généralisable à une phase solide (AY_N =maille unitaire).

\Rightarrow précise le domaine de validité de la formule classique :

- pour O,Si : pas de différence
- pour l'hydrogène, erreur de 10-20‰ (glace, eau) , 2 ‰ (brucite), 0.5 ‰ (kaolinite, lizardite, gibbsite)
// précision expérimentale \approx 0.1‰.

Plan

- 1 Contexte
- 2 Méthodologie : calcul de α
 - Facteurs β
 - Fonctions de partition.
 - Propriétés vibrationnelles.
 - Résumé.
- 3 Evaluation
- 4 Applications
- 5 Analyse structurale

$$\beta \propto \frac{Q(AY_N^b)}{Q(AY_N^a)}, Q = \sum_I e^{-E_I/kT}, E_I : \text{niveaux d'énergie du matériau.}$$

Origine vibrationnelle du partage

$$m_{Y^a} \neq m_{Y^b} \rightarrow \nu(AY_N^a) \neq \nu(AY_N^b)$$

Dans l'approximation harmonique :

- Molécule :

$$Q_{vib} = \prod_i \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}$$

- Solide :

$$Q = \left[\prod_i \prod_{\{q\}} \frac{e^{-\frac{h\nu_{q,i}}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_{q,i}}{kT}}} \right]^{1/N_q}$$



Plan

- 1 Contexte
- 2 Méthodologie : calcul de α
 - Facteurs β
 - Fonctions de partition.
 - **Propriétés vibrationnelles.**
 - Résumé.
- 3 Evaluation
- 4 Applications
- 5 Analyse structurale

Obtention des fréquences : calcul de structure électronique

- Matériau = N_{at} noyaux/maille, positions \mathbf{R} fixées + électrons, libres
- Calcul électronique (DFT, pseudopotentiels) $\rightarrow n(\mathbf{R}), E(\mathbf{R})$
- Relaxation \rightarrow structure d'équilibre \mathbf{R}_0
- Réponse linéaire \rightarrow calcul efficace de la matrice dynamique

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \tau \partial \tau'} \rightarrow D_q, \quad \nu_q = \sqrt{\frac{D_q}{m}}$$

τ, τ' déplacements d'ensemble des noyaux

\Rightarrow calcul complet des propriétés vibrationnelles harmoniques.

Fréquences calculées vs mesures spectroscopiques

Matériaux étudiés :

- Matériaux sans hydrogène : quartz (SiO_2), enstatite ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), forstérite (Mg_2SiO_4)

fréquences spectroscopiques \simeq fréquences harmoniques
 \implies erreur DFT seule, d'environ -5% (rel.).

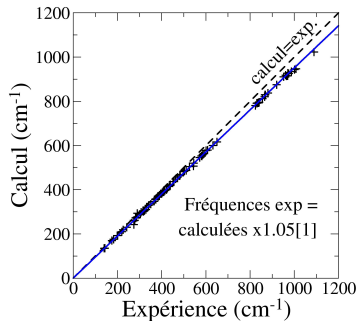
- H_2O (vapeur), glace, kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), lizardite ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)

influence de l'anharmonicité (OH) même à basse température
 \implies comparaison des fréquences difficile
 \implies erreur supplémentaire sur β

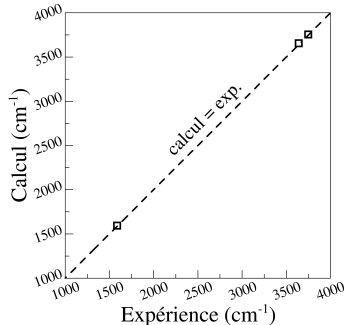
\implies Sources d'erreur : erreur DFT et approximation harmonique.

Fréquences calculées vs mesures spectroscopiques

Fréquences de la forstérite



Fréquences de la molécule d'eau



Compensation entre l'erreur DFT et les effets anharmoniques sur les vibrations de l'eau.

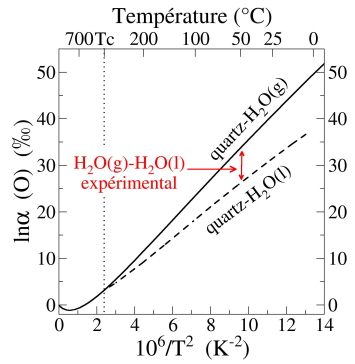
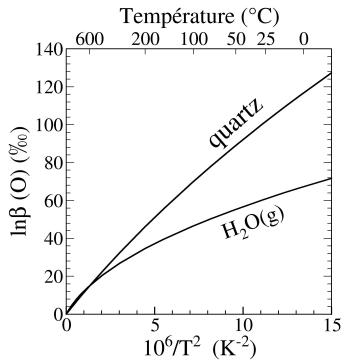
Autres groupes O-H (minéraux hydratés) : Petit & al. 2004, Balan & al. 2007

Plan

- 1 Contexte
- 2 Méthodologie : calcul de α
 - Facteurs β
 - Fonctions de partition.
 - Propriétés vibrationnelles.
 - Résumé.
- 3 Evaluation
- 4 Applications
- 5 Analyse structurale

calcul des propriétés vibrationnelles \implies calcul de β

$$\ln \alpha (A,B,O) = \ln \beta (A,O) - \ln \beta (B,O)$$



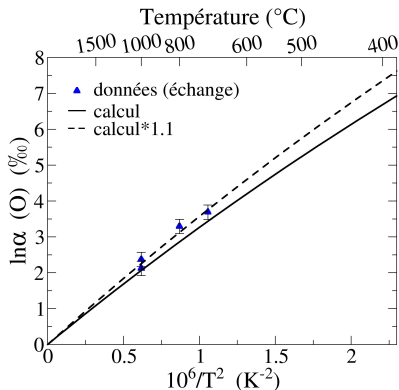
Partage minéral/eau (O et H) : au-dessous de T_c : combinaison minéral/vapeur calculé + vapeur/eau expérimental.

Au-dessus de T_c : partage minéral/vapeur.

Plan

- 1 Contexte
- 2 Méthodologie : calcul de α
- 3 Evaluation**
 - Comparaison à l'expérience
 - Erreur et correction
- 4 Applications
- 5 Analyse structurale

Partage quartz-forstérite de l'oxygène

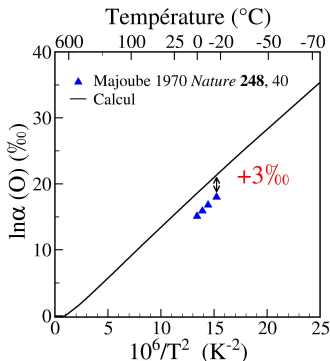


$\Rightarrow \ln \alpha_{\text{exp.}} \approx 1.1 * \ln \alpha_{\text{calc.}}$
erreur \approx erreur relative constante

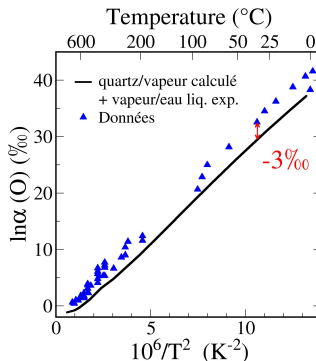
Chiba & al. 1989 *GCA* **53**, 2985
Clayton & al. 1989 *GCA* **53**, 725

Partage minéral-vapeur et minéral-eau de l'oxygène

Partage glace/vapeur



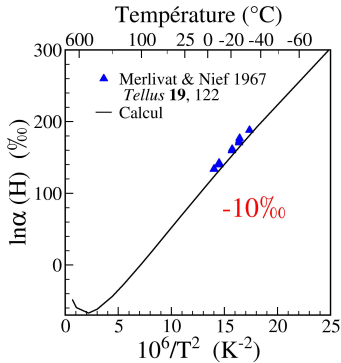
Partage quartz/eau



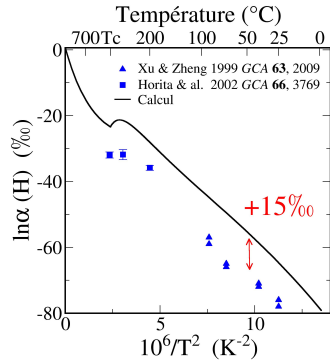
⇒ erreur \approx décalage de -5‰ \rightarrow +3‰ à basse température

Partage minéral-vapeur et minéral-eau de l'hydrogène

Partage glace/vapeur



Partage brucite/eau

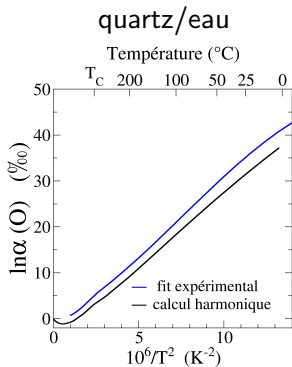
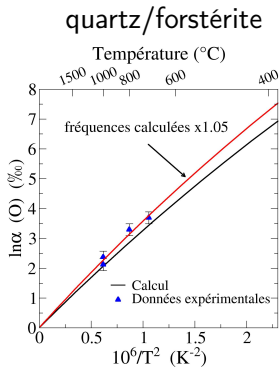


⇒ erreur \approx décalage de -10‰ \rightarrow +15‰ à basse température.

Plan

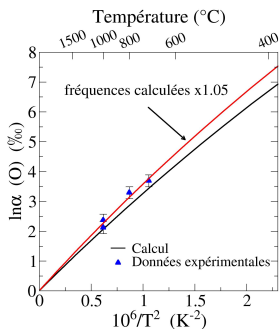
- 1 Contexte
- 2 Méthodologie : calcul de α
- 3 Evaluation**
 - Comparaison à l'expérience
 - Erreur et correction
- 4 Applications
- 5 Analyse structurale

- estimation approximative des sources d'erreur :
 - erreur DFT : fréquences $\times 1.05 \rightarrow \ln \alpha \times 1.05/1.1$
 - anharmonicité : à 25°C, 3‰ pour la vapeur (O)
- tentative de correction : partages quartz/forstérite et quartz/eau de l'oxygène

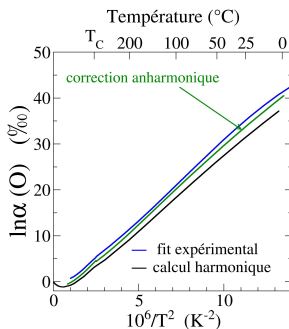


- estimation approximative des sources d'erreur :
 - erreur DFT : fréquences $\times 1.05 \rightarrow \ln \alpha \times 1.05/1.1$
 - anharmonicité : à 25°C, 3‰ pour la vapeur (O)
- tentative de correction : partages quartz/forstérite et quartz/eau de l'oxygène

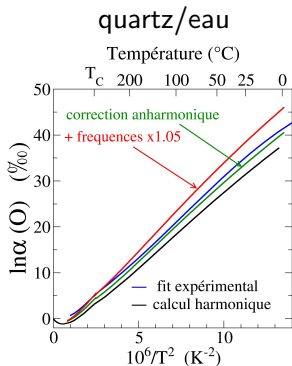
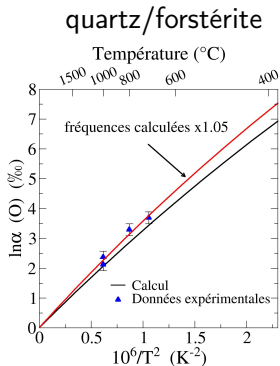
quartz/forstérite



quartz/eau



- estimation approximative des sources d'erreur :
 - erreur DFT : fréquences $\times 1.05 \rightarrow \ln \alpha \times 1.05/1.1$
 - anharmonicité : à 25°C, 3‰ pour la vapeur (O)
- tentative de correction : partages quartz/forstérite et quartz/eau de l'oxygène



Conclusions

Partage de l'oxygène :

- Correction globale des fréquences :
 - intéressant pour partage entre deux solides "harmoniques"
 - insuffisant pour partage minéral-vapeur

Conclusions

Partage de l'oxygène :

- Correction globale des fréquences :
 - intéressant pour partage entre deux solides "harmoniques"
 - insuffisant pour partage minéral-vapeur
- **anharmonicité : explique bien le "décalage" entre calcul et expérience pour le partage minéral-vapeur.**

Conclusions

Partage de l'oxygène :

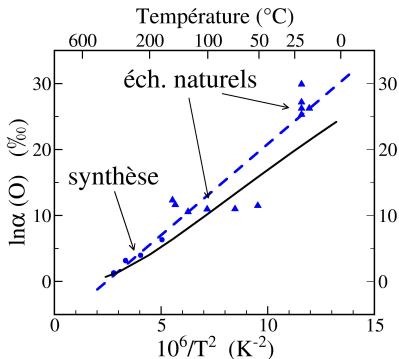
- Correction globale des fréquences :
 - intéressant pour partage entre deux solides "harmoniques"
 - insuffisant pour partage minéral-vapeur
- anharmonicité : explique bien le "décalage" entre calcul et expérience pour le partage minéral-vapeur.

Partage de l'hydrogène : effet de l'anharmonicité ?

Plan

- 1 Contexte
- 2 Méthodologie : calcul de α
- 3 Evaluation
- 4 Applications**
 - Partage de l'oxygène
 - Partage de l'hydrogène
 - Partage du silicium
- 5 Analyse structurale

Partage Kaolinite-eau de l'oxygène

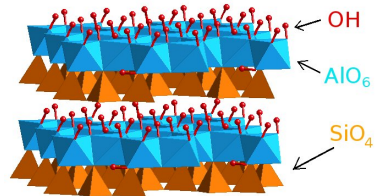
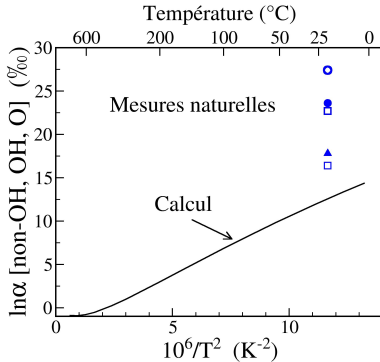


- bon accord avec expériences de synthèse
 - décalage de -5‰ avec mesures naturelles à 25°C
- Précise la forme de la loi.

Sheppard & al. 1969, Savin & Epstein 1970,
Lawrence & Taylor 1972, Kulla & Anderson 1978,
Marumo & al. 1982, Sheppard & Gilg 1996

Partage interne de l'oxygène dans la kaolinite

Partage entre sites non-hydroxyle (non-OH) et hydroxyle (OH)



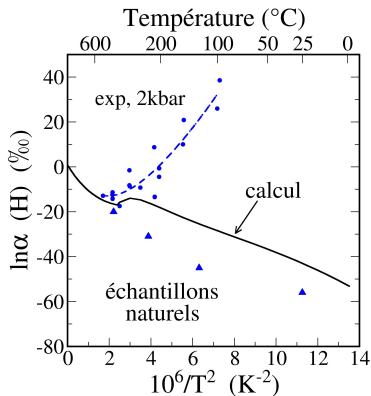
⇒ Evaluation de différentes méthodes de mesure.

Savin 1967, Hamza & Epstein 1980, Bechtel & Hoernes 1990, Girard & Savin 1996

Plan

- 1 Contexte
- 2 Méthodologie : calcul de α
- 3 Evaluation
- 4 Applications**
 - Partage de l'oxygène
 - Partage de l'hydrogène**
 - Partage du silicium
- 5 Analyse structurale

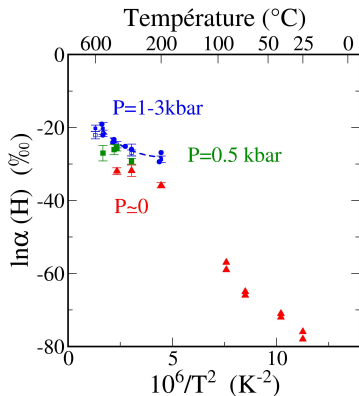
Partage Lizardite-eau de l'hydrogène



Le calcul confirme l'étalonnage naturel
Etalonnage expérimental : effet de la pression ?

Wenner & Taylor 1973, Sakai & Tsutsumi 1978

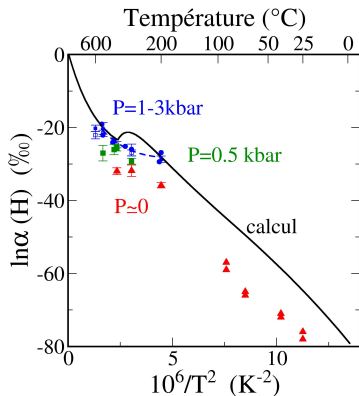
Partage brucite-eau de l'hydrogène.



- A 1-3kbar : étalonnage. Ailleurs : incertitude sur les données.

Satake & Matsuo 1984, Xu & Zheng 1999, Horita & al. 2002

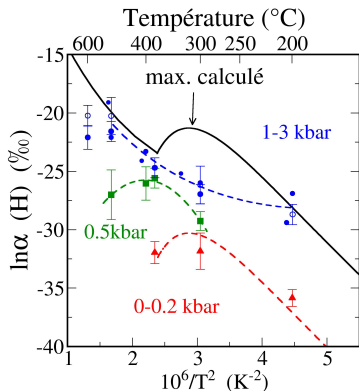
Partage brucite-eau de l'hydrogène.



Satake & Matsuo 1984, Xu & Zheng 1999, Horita & al. 2002

- A 1-3kbar : étalonnage. Ailleurs : incertitude sur les données.
- Calcul ($P \approx 0$) : loi complexe autour de $\sim 300^{\circ}\text{C}$, régulier ailleurs.

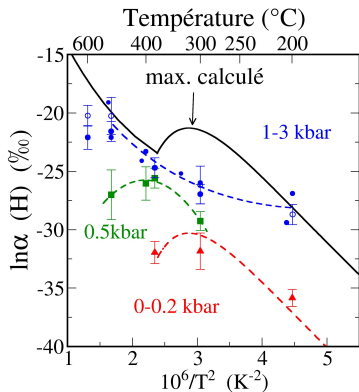
Partage brucite-eau de l'hydrogène.



Satake & Matsuo 1984, Xu & Zheng 1999, Horita & al. 2002

- A 1-3kbar : étalonnage. Ailleurs : incertitude sur les données.
- Calcul ($P \simeq 0$) : loi complexe autour de $\sim 300^\circ\text{C}$, régulier ailleurs.
- A HT : on retrouve un maximum à toutes les pressions, mais il se déplace quand $P \nearrow$

Partage brucite-eau de l'hydrogène.

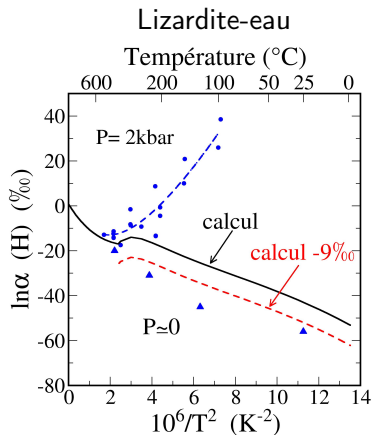
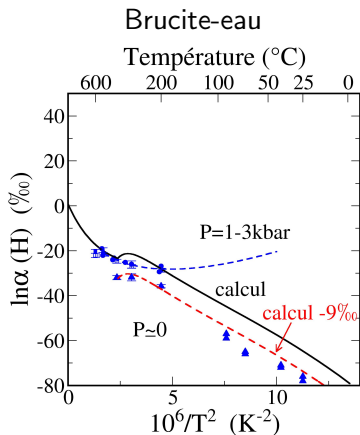


- A 1-3kbar : étalonnage. Ailleurs : incertitude sur les données.
- Calcul ($P \simeq 0$) : loi complexe autour de $\sim 300^{\circ}\text{C}$, régulier ailleurs.
- A HT : on retrouve un maximum à toutes les pressions, mais il se déplace quand $P \nearrow$

\Rightarrow on peut extrapoler à basse température l'étalonnage à 1kbar

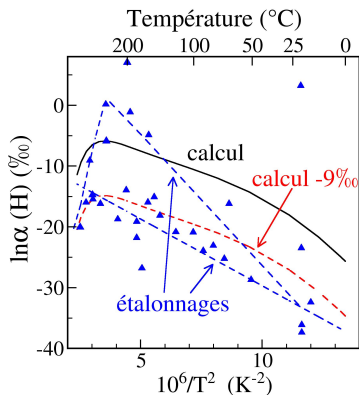
Satake & Matsuo 1984, Xu & Zheng 1999, Horita & al. 2002

Effet de la pression sur le partage de l'hydrogène.



⇒ Formes similaires à haute pression, effet beaucoup plus important pour la lizardite.

Partage Kaolinite-eau de l'hydrogène.



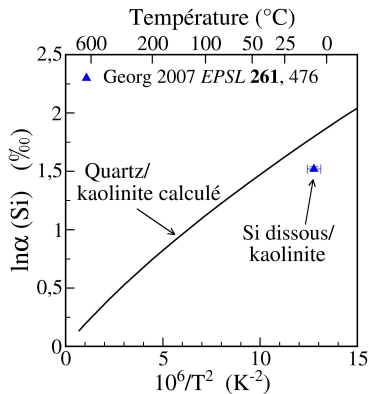
Le calcul confirme l'étalonnage le plus récent
Toujours un décalage de 10-15‰
à basse température .

Sheppard & al. 1969, Savin & Epstein 1970, Lawrence & Taylor 1972,
Marumo & al. 1980, Lambert & Epstein 1980,
Liu & Epstein 1984, Gilg & Sheppard 1996

Plan

- 1 Contexte
- 2 Méthodologie : calcul de α
- 3 Evaluation
- 4 Applications**
 - Partage de l'oxygène
 - Partage de l'hydrogène
 - **Partage du silicium**
- 5 Analyse structurale

Partage acide silicique-kaolinite à basse température



- partage quartz/Si dissous = 0‰ → on peut comparer
- Le partage à l'équilibre correspond à un mécanisme naturel à basse température
- dépendance en température : 0.3‰ entre 0 et 30°C.

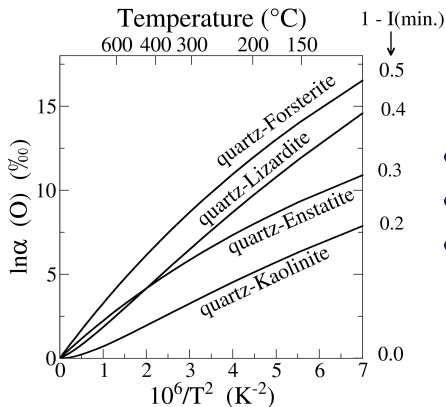
Partage du Si à haute température : lien structure-partage isotopique

- Très peu de données expérimentales à comparer \implies on cherche des lois générales, reliant propriétés de **partage** et **caractéristiques structurales des silicates**.
- Composition des silicates étudiés : $[\text{SiO}_2]$, $[\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6]$, $[\text{Mg}_2\text{SiO}_4]$, $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$
- Loi empirique proposée pour le partage de l'oxygène :

$$\ln \beta(\text{O}) \propto I = [\text{Si}] + 0.58[\text{Al}], \quad [\text{Garlick 1966 } EP\text{SL } 1, 361]$$

\implies lien entre composition chimique du minéral et partage isotopique.

Partage quartz-silicate de l'oxygène.

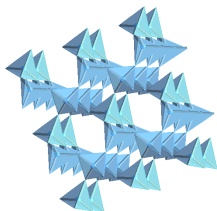


- $I(\text{quartz}) = [\text{Si}] = 1$
- $\ln \alpha(\text{quartz}, \text{min.}) \propto 1 - I(\text{min.})$
- le partage calculé confirme la loi proposée

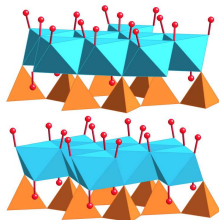
Lois proposées pour le silicium :

- $\ln \beta(Si) \nearrow$ avec le contenu en silicium ($[Si]$)
- $\ln \beta(Si) \nearrow$ avec le degré de polymérisation du réseau silicaté

quartz (Q^4)

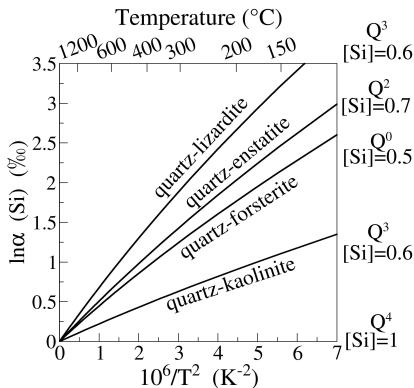


lizardite (Q^3)



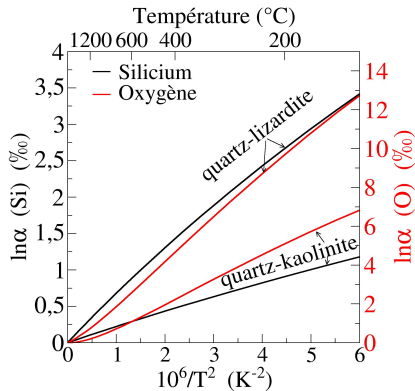
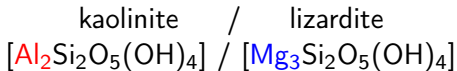
$\implies Q^n$ réseau dont les tétraèdres partagent n sommets entre eux.

Partage quartz-silicate du silicium



- quartz : [Si]=1, Q^4
- quartz-silicate toujours positif
- mais :
 - pas de lien entre partage et degré de polymérisation
 - pas de lien avec le contenu en silicium
- lizardite \neq kaolinite

Effet de la substitution Al \rightarrow Mg : oxygène vs. silicium.



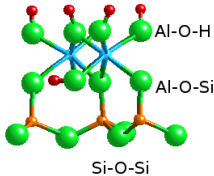
- $I = [Si] + 0.58[Al]$, $[Si]$ fixé explique bien $\alpha(Si)$
- effet cationique "global" : affaiblissement des liaisons ?

Plan

- 1 Contexte
- 2 Méthodologie : calcul de α
- 3 Evaluation
- 4 Applications
- 5 Analyse structurale**

Les modèles bond-type.

Sites de l'oxygène dans la kaolinite



- On peut écrire :
$$\ln \beta(\text{min.}, O) = \frac{1}{N} \sum \ln \beta(\text{site}, O)$$

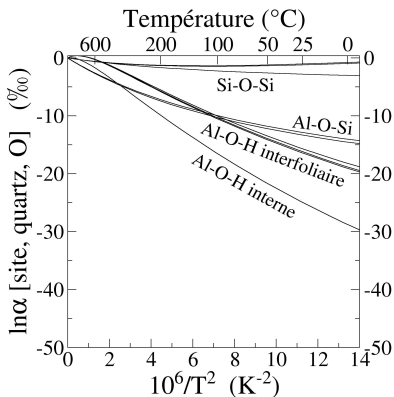
site : site de l'oxygène :
Si-O-Si , Al-O-Si, ...

Bond-type models

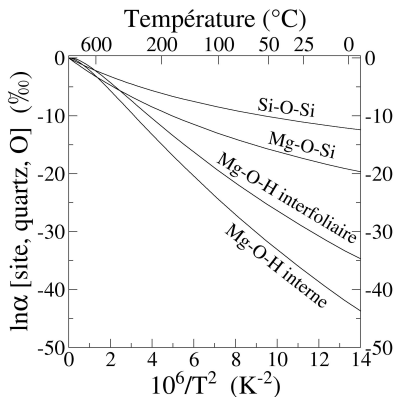
$\beta(\text{site}, O)$ ne dépend que des liaisons de l'oxygène
 \implies la composition d'un site Al-O-Si sera la même quelque soit le minéral $\implies \ln \beta(O) \propto [Si] + 0.58[Al]$.

Calcul du partage site-quartz : kaolinite et lizardite

Partage sites de la kaolinite-quartz



Partage sites de la lizardite-quartz



Si-O-Si très différents dans les deux matériaux, différence OH interne/interfoliaire, et "effet global" de la substitution Mg→Al.

Conclusion

- Mise au point et validation d'une méthode de calcul ab initio, indépendante des données expérimentales.
- Etude systématique sur un grand nombre de systèmes : meilleure compréhension du lien calcul harmonique/réalité, et relations partage-structure.
- Première tentative de calcul du partage minéral-eau de l'hydrogène.
- Confirme certains étalonnages expérimentaux ou naturels et en remet d'autres en cause.

Perspectives :

- Nouveaux systèmes : calcite, diospide
- Calcul anharmonique complet : brucite
- Explorer le lien composition/partage : analyse structurale

Modèle grand-canonique : le système est en équilibre avec un réservoir de N_{tot} particules. Soit un état I d'énergie E_I du système, avec un nombre de particules N_I . La probabilité de l'état I vaut :

$$P_I^G = \frac{1}{\Xi} e^{-(E_I - \mu N_I)/kT}$$

La probabilité d'avoir N atomes vaudra donc :

$$P(N) = \sum_{I, N_I=N} \frac{1}{\Xi} e^{-(E_I - \mu N)/kT} = e^{-(F(N,T) - \mu N)/kT}$$

par définition de l'énergie libre.

Dans le cas du partage isotopique, dans notre système dans l'état I , on a $N_{a,I}$ isotopes Y^a , $N_{b,I}$ isotopes Y^b , et une énergie E_I , et sa probabilité vaut :

$$P_I^G = \frac{1}{\Xi} e^{-(E_I - \mu_a N_{a,I} - \mu_b N_{b,I})/kT}$$

où μ_a et μ_b sont les potentiels des deux sous-réservoirs d'isotopes Y^a et Y^b .

On considère une configuration (u) où $u_i = Y^a, Y^b$ est l'isotope présent sur le site i . (u) $_l$ est la configuration correspondant à l'état l .

$$P(u) = \sum_{l, (u)_l = (u)} \frac{1}{\Xi} e^{-(E_l - \mu_a N_{a,l} - \mu_b N_{b,l})/kT} \quad (1)$$

$$= \frac{1}{\Xi} e^{(\mu_a N_{a,l} + \mu_b N_{b,l})/kT} \sum_{l, (u)_l = (u)} e^{-E_l/kT} \quad (2)$$

$$= \frac{1}{\Xi} e^{-(F(u) - \mu_a N_{a,l} - \mu_b N_{b,l})/kT} \quad (3)$$

On a par ailleurs $N_{a,l} = N_a(u)$ et $N_{b,l} = N_b(u)$ d'où :

$$P(u) = \frac{1}{\Xi} e^{-(F(u) - \mu_a N_a(u) - \mu_b N_b(u))/kT}$$

Pour un gaz parfait de densité $n = N/V$, on a :

$$\mu(N, \tau, V) = \tau \log \left(\frac{N}{V n_q} \right) = \tau \log \left(\frac{n}{n_q} \right),$$

d'après Kittel & Kroemer, où $n_q = \left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$, $\tau = kT$, n densité du gaz, M sa masse molaire. Donc :

$$P(u) = \frac{1}{\Xi} \left(\frac{n_b}{m_b^{3/2}} \right)^{N_b(u)} \left(\frac{n_a}{m_a^{3/2}} \right)^{N_a(u)} e^{-F(u)/kT}$$

Le problème de la discernabilité des sites : le cas de $\beta(H_2O, H)$.
Dans le cas où tous mes sites sont discernables,

$$\beta = \frac{n_D}{n_H} R_g^{-1} = \frac{P(HDO) + P(DHO) + 2P(D_2O)}{2P(H_2O) + P(HDO) + P(DHO)} R_g^{-1}$$

Dans le cas où les deux sites sont indiscernables,

$$\beta = \frac{n_D}{n_H} R_g^{-1} = \frac{P(HDO) + 2P(D_2O)}{2P(H_2O) + P(DHO)} R_g^{-1}$$

où est l'erreur ?

Si je considère que mes deux sites sont indiscernables, alors

$$F(HDO) = F(HDO)_{mol} + kT \ln 2$$

où $F(HDO)_{mol}$ est l'énergie libre de la molécule HDO "seule".

→ $P(HDO)_{indisc} = 2 \times P(HDO)_{disc}$

→ si je considère mes sites comme discernables, il n'y a pas d'effet entropique, une configuration est unique.

Facteur β d'un site :

$$\beta_i = \frac{\sum_{\{\check{u}\}} P(Y_i^b, (\check{u}))}{\sum_{\{\check{u}\}} P(Y_i^a, (\check{u}))} \times \frac{n_a}{n_b}. \quad (4)$$

$$\beta_i = \frac{\sum_{\{\check{u}\}} P(Y_i^a, (\check{u})) \times K_i(\check{u})}{\sum_{\{\check{u}\}} P(Y_i^a, (\check{u}))} = \sum_{\{\check{u}\}} P'(\check{u}) K_i(\check{u}) = \langle K_i(\check{u}) \rangle, \quad (5)$$

où $\langle K_i(\check{u}) \rangle$ est la moyenne de $K_i(\check{u})$ avec la probabilité

$$P'(\check{u}) = \frac{1}{Z} \left(\frac{n_b}{m_b^{3/2}} \right)^{N_b(\check{u})} \left(\frac{n_a}{m_a^{3/2}} \right)^{N - N_b(\check{u})} e^{-\frac{1}{\tau} F(Y_1^a, (\check{u}))}, \quad (6)$$

$$K_i(\check{u}) = \left(\frac{m_a}{m_b} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y_i^b, (\check{u})) - F(Y_i^a, (\check{u})))},$$