



HAL
open science

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

Merlin Méheut-Le Quéau

► **To cite this version:**

Merlin Méheut-Le Quéau. Calcul prédictif du facteur de partage isotopique entre minéraux dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT: . tel-00231076

HAL Id: tel-00231076

<https://theses.hal.science/tel-00231076>

Submitted on 1 Feb 2008

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

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

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique des solides
(ED 107)

Présentée par

Mr Merlin Méheut-Le Quéau

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**CALCUL PRÉDICTIF DU FACTEUR DE PARTAGE ISOTOPIQUE
ENTRE MINÉRAUX DANS LE CADRE DE LA THÉORIE DE LA
FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ**

soutenue le 25 janvier 2008

devant le jury composé de :

Mr. Sandro Scandolo	Research Scientist à l' ICTP	Rapporteur
Mr. Pierre Agrinier	Physicien à l'IPGP	Rapporteur
Mr. Claude Delalande	Professeur à Paris VI	Examineur
Mr. Bruno Reynard	Directeur de recherches au CNRS	Examineur
Mr. Francesco Mauri	Professeur à l'Université Paris VI	Directeur de thèse
Mr. Etienne Balan	Chargé de recherche à l'IRD	Co-directeur (invité)

Table des matières

Introduction	3
1 Méthodes	13
1.1 Le facteur de partage isotopique α .	13
1.1.1 Facteur β et constante d'échange.	14
1.1.2 Constante d'échange et fonction de partition.	27
1.2 La fonction de partition.	28
1.2.1 Phase gazeuse	29
1.2.2 Solide cristallin.	30
1.2.3 Règle du produit à haute température.	30
1.3 Calcul des propriétés vibrationnelles	31
1.3.1 Dynamique cristalline et DFT : équations.	32
1.3.2 Implémentation pratique.	40
2 Calcul des structures et des propriétés vibrationnelles.	42
2.1 Calcul de structures	42
2.1.1 Remarques générales.	42
2.1.2 Présentation des structures.	45
2.2 Calcul de propriétés vibrationnelles.	56
2.2.1 Comparer le calcul aux mesures expérimentales.	56
2.2.2 Matériaux étudiés.	57
2.3 Discussion	71
3 Calcul des facteurs β.	73
3.1 Résultats	73
3.2 Évaluation des formules "site par site" et d'échange total.	76
3.2.1 Facteur β "site par site".	76
3.2.2 Facteur β "d'échange total".	78
3.3 Calcul de la fonction de partition.	83
3.3.1 Erreurs numériques	83
3.3.2 Anharmonicité et erreur de la DFPT : estimation.	84
3.3.3 Tentative de correction.	88
3.4 Conclusions	96
4 Applications géochimiques	98
4.1 Partage de l'oxygène	99
4.1.1 Partages solide-solide	99
4.1.2 Partages minéral-vapeur et minéral-eau liquide	102

4.1.3	Partage interne.	109
4.2	Partage de l'hydrogène	110
4.2.1	Partages minéral-vapeur et minéral-eau	110
4.2.2	Partage interne.	118
4.3	Partage du silicium.	119
4.3.1	Partage de l'oxygène dans le système étudié	120
4.3.2	Partage du silicium.	122
4.3.3	Partage et degré de polymérisation	124
4.3.4	Partage de l'oxygène et partage du silicium.	125
4.3.5	Partage et contenu cationique.	125
4.4	Discussion.	127
5	Perspectives : Méthodes d'analyse du partage isotopique	130
5.1	Analyse vibrationnelle du partage isotopique.	130
5.1.1	Principe.	130
5.1.2	Exemples d'analyse vibrationnelle.	133
5.1.3	Modèle vibrationnel simplifié.	141
5.2	Analyse structurale du partage isotopique.	143
5.2.1	Principe.	143
5.2.2	Partage de l'oxygène.	144
5.2.3	Partage de l'hydrogène :	145
5.3	Conclusions.	151
	Conclusion générale	153
	Remerciements	156
A	Facteur de partage isotopique	157
A.1	Préliminaires	157
A.2	Décompositions, "site par site" et autres.	158
A.2.1	Décomposition site par site.	158
A.2.2	Décomposition "locale".	160
A.2.3	Décomposition sur différents isotopomères.	161
A.3	Cas d'une molécule à deux sites	162
A.4	Cas d'une molécule possédant N sites de substitution	167
A.5	Grosse molécule, solide périodique infini.	173
A.6	Développement d'ordre 1	175
B	Lien entre l'erreur sur les fréquences et sur le facteur β	181
C	Structures relaxées	184
D	Fits des partages étudiés.	188
E	Calculs numériques : paramètres.	190
E.1	Pseudopotentiels utilisés.	190
E.2	Paramètres de convergence.	191

Introduction

Généralités

Deux isotopes différents d'un même élément sont des atomes dont le noyau comporte le même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons. Le terme "isotope" vient du Grec (signifiant "à la même place"), et indique que deux isotopes différents d'un même élément occupent la même place dans le tableau périodique. On note couramment un isotope sous la forme mY , où m désigne le nombre de masse, somme du nombre de neutrons et de protons du noyau, et Y est le nom de l'élément correspondant. Par exemples : ${}^1\text{H}$ (ou H), ${}^2\text{H}$ (ou D pour deutérium), ${}^{16}\text{O}$, ${}^{18}\text{O}$, ${}^{28}\text{Si}$, ${}^{30}\text{Si}$, pour citer ceux qui font l'objet de cette étude. Les isotopes peuvent être divisés en deux grandes catégories : les isotopes instables, ou radioactifs, et les isotopes stables, qui ne se décomposent pas de manière détectable sur des temps géologiques (pour ce qui nous intéresse). De l'hydrogène au fer, sept éléments seulement sont présents sous une seule forme isotopique stable ($\text{Be}, \text{F}, \text{Na}, \text{Al}, \text{P}, \text{Sc}$), les autres étant présents sous deux ($\text{H}, \text{He}, \text{Li}, \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{Cl}$), trois ($\text{O}, \text{Ne}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Ar}$), quatre ($\text{S}, \text{Cr}, \text{Fe}$), cinq (Ti) ou six (Ca) formes isotopiques stables. Le Thallium est le plus lourd élément présent sous plusieurs formes isotopiques stables utilisé actuellement en Sciences de la Terre. Le plomb, plus lourd, est aussi présent sous plusieurs formes isotopiques stables, mais n'a pas fait, à notre connaissance, l'objet d'études isotopiques en sciences de la Terre.

La proportion moyenne des différents isotopes d'un même élément est très variable d'un élément à un autre. Cependant, la grande majorité des éléments présentent un isotope majoritaire (99% et plus), en général le plus léger, les autres espèces isotopiques plus lourdes se partageant le 1% restant. Les exceptions les plus notables sont B (80%/20%), Ti (74%/8%/7%/5%/5%), et Cl (75%/25%).

Les différents isotopes d'un même élément ont la même configuration électronique, donc les mêmes propriétés chimiques : ils forment les mêmes liaisons chimiques, les mêmes phases, et les différences dans leurs propriétés physico-chimiques, qualifiées de "effet isotopique", résultent uniquement de leurs différences de masse, à l'exception notable du problème du partage "indépendant de la masse", qui ne concerne que les isotopes très lourds (Hg, Tl), auxquels on ne s'intéressera pas ici ([Schauble, 2007](#))¹.

Du point de vue des Sciences de la Terre, on observe que la composition isotopique d'un élément, c'est-à-dire les proportions de ses différentes formes isotopiques, varie sur des échelles très différentes : entre le manteau terrestre et la croûte terrestre, entre deux minéraux d'une même roche, voire même à l'intérieur d'un même minéral. C'est le deuxième

¹Le partage indépendant de la masse est ici relié à un effet de volume du noyau sur les électrons de coeur, proches du noyau. Dans ce cas, les propriétés électroniques sont donc affectées par la nature du noyau.

cas de figure qui nous intéresse ici. On considère plus généralement deux phases² A et B en contact, et on mesure leurs compositions isotopiques respectives pour un couple d'isotopes Y^a/Y^b ³. La composition isotopique d'une phase est mesurée par son rapport isotopique :

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

n_{Y^i} étant la densité atomique de l'isotope Y^i , avec $i=a,b$, l'indice A indiquant la phase dans laquelle on mesure les grandeurs n_{Y^a} et n_{Y^b} .

Comme cette quantité est en général très proche de sa valeur moyenne, on exprime plus couramment la composition isotopique en déviation relative par rapport à un standard (le " δY^b "), exprimée en ‰ (parties par milliers) :

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

L'amplitude des variations naturelles de composition isotopique dépend beaucoup de l'élément considéré. Le tableau 1, basé sur le travail de [Coplen et al. \(2002\)](#), montre les variations naturelles de composition isotopique observées pour la plupart des éléments étudiés en géologie. A la lecture de ce tableau, on peut distinguer deux catégories d'éléments : celui des éléments dont la composition isotopique varie beaucoup (de plus de 50‰ : H, Li, B, C, N, O, S), de celui pour lesquels elle varie très peu (de moins de 20‰ : Mg, Si, Cl, Ca, Cr, Fe, Cu, Tl). Les premiers sont utilisés largement en sciences de la Terre depuis les années cinquante (on cite en général le travail de [Urey, 1947](#) comme l'origine de la géochimie isotopique). Ceux du second groupe, bien qu'étudiés pour certains d'entre eux depuis assez longtemps, ne suscitent un intérêt véritable que depuis quelques années, grâce aux progrès analytiques réalisés en spectrométrie de masse.

Cette variabilité de la composition isotopique témoigne de l'existence de mécanismes d'enrichissement d'une phase par rapport à une autre, que l'on appelle mécanismes de partage, ou de fractionnement, isotopique. Deux isotopes d'un même élément "préféreront" des phases différentes.

Un mécanisme de partage est donc un processus pour lequel les différentes espèces isotopiques ne réagiront pas de la même manière. L'exemple le plus familier est sans doute celui de l'évaporation : à température ambiante, les espèces lourdes de l'eau ($D_2^{16}O, H_2^{18}O$), seront moins présentes en phase gazeuse qu'en phase liquide.

L'enrichissement relatif entre deux phases A et B se mesure au travers du facteur de partage isotopique α :

$$\alpha(A, B, Y^b) = \frac{R_A}{R_B} = \frac{\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_A}{\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_B}, \quad (1)$$

Le lien avec le δY^b résulte du développement limité de la fonction logarithme :

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

²Du point de vue thermodynamique, une phase est définie comme une région de l'espace où les grandeurs intensives sont continues. Dans les cas qui nous intéressent, un minéral, un gaz, une solution, sont des phases.

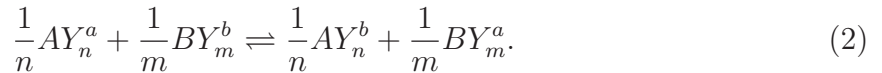
³Par convention, Y^b désigne l'isotope le plus lourd (qui correspond le plus souvent à l'isotope rare, mais pas toujours), et Y^a l'isotope léger ([Coplen et al., 2002](#)).

TAB. 1 – Évaluation des variations maximales de l’abondance naturelle de certains isotopes, d’après Coplen et al. (2002)

Couple isotopique	Rapport isotopique minimal R_{min}	Rapport isotopique maximal R_{max}	Standard R_{std}	Variation en ‰ $1000 \frac{R_{max}-R_{min}}{R_{std}}$
$^2\text{H}/^1\text{H}$	0.000 0256	0.000 1838	0.000 15576	1016.5
$^7\text{Li}/^6\text{Li}$	11.942	12.858	12.173 5	72.6
$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	3.905 3	4.283 0	4.043 63	93.5
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	0.009 723	0.011 599	0.011 180	167.8
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	0.003 474	0.004 228	0.003 676	205.0
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0.001 888	0.002 227	0.002 0088	171.8
$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	0.1391	0.1397	0.139 32	4.5
$^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$	0.033 408	0.033 646	0.033 532	7.1
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	0.0417	0.0501	0.044 1626	190.
$^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$	0.317 17	0.322 02	0.319 63	15.20
$^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$	0.021 47	0.021 58	0.021 52	4.93
$^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$	0.113 39	0.114 04	0.113 387	5.8
$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	15.652 3	15.719 2	15.697 9	4.26
$^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$	0.4443	0.4462	0.445 63	16.7
$^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$	2.386 65	2.390 49	2.387 07	1.61

Comme ce sont les quantités δY^b que l’on mesure, c’est par le logarithme du facteur de partage isotopique que l’on mesure le plus directement le phénomène de partage.

On distingue deux types de mécanismes de partage : le partage à l’équilibre et le partage cinétique. On considérera dans la suite des espèces chimiques AY_n et BY_m , contenant respectivement n et m sites susceptibles de contenir les isotopes Y^a et Y^b . On peut aussi appeler ces sites des "sites de substitution", dans la mesure où on peut y substituer un isotope par l’autre. Si on considère que les phases AY_n et BY_m sont en "contact isotopique" au sens où elles sont susceptibles d’échanger les isotopes Y^a et Y^b , l’échange d’isotopes peut s’écrire comme la réaction :



On considère que les isotopes sont libres de passer d’une phase à l’autre. Concrètement, cela signifie que l’élément Y diffuse suffisamment vite au sein d’une phase et entre les deux phases pour être réparti de manière homogène dans chaque phase. Dans ce cas, le facteur de partage résultant est donné par la minimisation du potentiel thermodynamique du système, et on parle de partage à l’équilibre.

Un partage cinétique se produit lorsque la vitesse d’une réaction chimique est sensible à la masse atomique d’un élément présent sur un site particulier d’une des espèces chimiques réagissant (Hayes, 1982). Par exemple, si l’espèce BY_m peut se former à partir de AY_n , on aura les réactions :



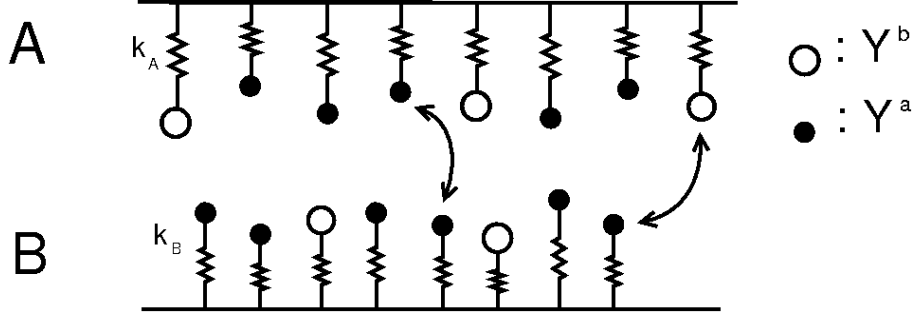


FIG. 1 – **Illustration du lien entre propriétés vibrationnelles et partage isotopique** : deux phases A et B sont constituées d’oscillateurs de constantes de raideur différentes, reliés à une extrémité à une paroi, et à l’autre, à un atome Y présent sous deux formes isotopiques Y^a et Y^b . Les double flèches indiquent que les deux phases sont susceptibles d’échanger les isotopes Y^a et Y^b .

Si la constante de vitesse réactionnelle k_1 est par exemple plus grande que k_2 , alors l’espèce BY_m formée sera enrichie en isotopes Y^a .

Bien sûr, pour observer le partage cinétique, il ne faut pas que les isotopes présents dans la phase BY_m aient l’occasion de se rééquilibrer avec AY_n (suivant la réaction (2)). De même, suivant les conditions, il se peut que l’échange (2) ne se réalise que de façon incomplète, si le coefficient de diffusion des isotopes est insuffisant pendant le temps que dure l’échange, si bien que le potentiel thermodynamique du système n’atteint pas sa valeur minimale.

Dans le cadre de ce travail, on ne s’intéressera qu’au cas où l’équilibre isotopique est atteint. Dans ce cas, le facteur de partage isotopique ne dépend que des conditions thermodynamiques (T,P) du système. Dans la plupart des cas (à l’exception du partage des isotopes de l’hydrogène), le facteur de partage ne dépend que de la température. Ceci est relié au fait que le plus souvent, la substitution isotopique n’entraîne pas de variation du volume molaire des phases considérées.

Le partage à l’équilibre provient donc de la différence de potentiel thermodynamique entre espèces isotopiquement différentes. Pour des espèces moléculaires, leur différence de masse entraîne des différences au niveau de leurs propriétés de translation, de rotation et de vibration. Ce sont ces dernières qui contribuent le plus aux mécanismes de partage à l’équilibre. Ce dernier point est relié à la nature quantique de l’énergie de vibration : si les propriétés vibrationnelles de ces phases pouvaient être décrites de manière purement classique, le partage isotopique serait nul. Un modèle simple permettra de mieux comprendre comment les propriétés vibrationnelles, décrites dans le cadre de la mécanique quantique, déterminent le partage à l’équilibre entre deux phases.

On considère deux phases A et B constituées d’oscillateurs de constantes de raideur k_A et k_B , comme illustré figure 1, au bout desquels oscillent des atomes Y présents sous deux formes isotopiques Y^a et Y^b . La seule forme d’énergie possible est vibrationnelle. La fréquence d’oscillation d’un ressort est reliée à sa constante de raideur et à la masse de l’isotope présent au bout, et on peut écrire :

$$\omega(IY^i) = \sqrt{\frac{k_I}{m_{Y^i}}}, \quad (5)$$

où on appelle IY^i l'oscillateur de la phase $I, I = A, B$, accroché à l'isotope $Y^i, i = a, b$.

Les niveaux d'énergie vibrationnelle de l'oscillateur (quantique) de fréquence de vibration ω sont données par :

$$E_n(\omega) = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega,$$

et son énergie libre s'écrit :

$$F_{osc}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{2} + kT \ln(1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})), \quad (6)$$

où le premier terme $\frac{\hbar\omega}{2}$, qui ne dépend pas de la température, s'appelle "l'énergie de point zéro". Il est égal au niveau de plus basse énergie du système. Pour une des deux phases A,B, prise dans son ensemble, l'énergie libre totale peut s'écrire :

$$F_{tot,I}(n_{Y^a}, n_{Y^b}) = n_{Y^a}F_{osc}(IY^a) + n_{Y^b}F_{osc}(IY^b) - kT (n_{Y^a} \ln n_{Y^a} + n_{Y^b} \ln n_{Y^b}), \quad (7)$$

avec $I = A, B$, n_{Y^a}, n_{Y^b} le nombre d'isotopes de chaque type dans la phase I, et on note $F_{osc}(IY^i)$, l'énergie libre de l'oscillateur IY^i . Le terme le plus à droite de (7) correspond à l'entropie du système, et est relié au nombre de configurations possibles correspondant à un même nombre d'isotopes n_{Y^a}, n_{Y^b} dans la phase I . L'énergie libre totale du système, égale à la somme des énergies libres des deux phases, correspond au potentiel thermodynamique du système, soit à la quantité qui doit être minimale si le système est à l'équilibre. Si cette quantité est minimale, elle ne varie pas lorsque les deux systèmes échangent un isotope.

La réaction d'échange entre les deux phases, correspondant à un échange d'isotopes entre deux oscillateurs AY^a et BY^b s'écrit :



Lors de l'échange, l'énergie libre totale du système varie au premier ordre de la quantité :

$$\Delta F = F_{osc}(AY^b) + F_{osc}(BY^a) - F_{osc}(AY^a) - F_{osc}(BY^b) - kT \ln \left\{ \left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_A \times \left[\frac{n_{Y^a}}{n_{Y^b}} \right]_B \right\}. \quad (9)$$

Si le système est à l'équilibre, cette quantité doit être nulle. Si on considère l'expression de $F_{osc}(\omega)$, en ne gardant que l'énergie de point zéro (premier terme de droite de l'équation (6)), et celle de ω en fonction des constantes de raideur et des masses attachées aux oscillateurs (équation (5)), $\Delta F = 0$ donne :

$$K = \left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_A \times \left[\frac{n_{Y^a}}{n_{Y^b}} \right]_B = \left[\exp\left(\frac{\sqrt{k_A} - \sqrt{k_B}}{kT}\right) \right]^{\frac{1}{\sqrt{m_{Y^a}}} - \frac{1}{\sqrt{m_{Y^b}}}}, \quad (10)$$

K correspond à la constante d'équilibre de la réaction d'échange (8), et est, dans ce cas, égale par définition au facteur de partage isotopique $\alpha(A, B, Y)$ (équation (1) définissant α).

En passant aux logarithmes, on peut récrire l'équation (10) :

$$\ln \alpha(A, B, Y) = \left(\frac{1}{\sqrt{m_{Y^a}}} - \frac{1}{\sqrt{m_{Y^b}}} \right) \left(\frac{\sqrt{k_A} - \sqrt{k_B}}{kT} \right) \quad (11)$$

Il en résulte que le partage isotopique dépend à la fois de la différence entre les masses des deux isotopes et de la différence des constantes de raideur des deux liaisons (ainsi que de la température). La prise en compte du second terme de l'équation (6) ne change pas fondamentalement cette interprétation, même si elle est nécessaire au calcul précis du facteur de partage. Premièrement, un élément fractionnera donc d'autant plus que la différence de masse entre ces deux isotopes est importante. Selon ce critère, le silicium (couple $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$) devrait fractionner deux fois moins que l'oxygène (couple $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) par exemple, s'il formait des liaisons aussi variées. Deuxièmement, un élément fractionnera d'autant plus qu'il formera des liaisons différentes (i.e. de raideur différente), entre les deux phases en équilibre. C'est pourquoi l'oxygène, qui forme des liaisons O-X avec des atomes X très différents, est susceptible de partages importants, alors que l'hydrogène (couple $^2\text{H}/^1\text{H}$), pour lequel la différence de masse entre les deux isotopes est très importante, est le plus souvent lié à l'oxygène, et fractionne de fait avec une amplitude comparable à celle du partage de l'oxygène dans la plupart des cas. Quant au silicium, il ne se lie également qu'à l'oxygène le plus souvent, et son partage est en fait très faible. Enfin, on voit que le coefficient de partage isotopique est relié de manière simple à la température. Il est donc un témoin de la température à laquelle les phases étaient en équilibre. Dans le contexte géochimique, on considère schématiquement que, lorsque les minéraux se sont formés simultanément (minéraux "cogénétiques"), ils étaient en équilibre isotopique, mais qu'une fois formés, ils n'échangent plus d'isotopes. La mesure des compositions isotopiques des deux phases peut donc être utilisée comme mesure de la température à laquelle les minéraux se sont formés, pour peu que la loi de partage soit connue. C'est la base de la "Paléothermométrie isotopique".

Contexte scientifique

Les isotopes sont donc un moyen privilégié d'accéder à des informations relatives aux conditions de formation d'une roche. Ils sont utilisés dans de nombreux contextes géologiques : magmatisme, sédimentologie, processus d'altération, métamorphisme. Dans le contexte actuel, deux points méritent notre attention. Tout d'abord, l'intérêt croissant pour les problématiques environnementales font qu'un important effort de recherche est axé autour de la compréhension des mécanismes géochimiques de surface, à basse température. Ensuite, d'importants progrès analytiques réalisés dans les mesures isotopiques, avec l'apparition du spectromètre de masse quadripolaire à source plasma (ICPMS, pour "Inductively-Coupled-Plasma Mass-Spectrometry"), ouvrent aujourd'hui l'accès à des mesures sur de nombreux éléments inaccessibles hier (Fer, Silicium, Mg, cf tableau 1), qui viennent se rajouter aux isotopes traditionnellement étudiés.

Si les événements géochimiques sont souvent complexes, et assez éloignés de notre approche simpliste, qui est celle d'un système fermé et à l'équilibre thermodynamique, la connaissance du partage isotopique à l'équilibre est un facteur essentiel pour contraindre de manière univoque les modèles géochimiques. Le partage de l'oxygène a fait l'objet d'innombrables études jusqu'à présent, ce qui en fait un très bon élément pour valider une approche théorique. Il reste cependant encore au centre de nombreux travaux, et la valeur de son partage dans certains cas soumis à d'importantes incertitudes. C'est le cas

notamment du partage interne de l'oxygène dans les phyllosilicates, qui pourrait servir de géothermomètre "in situ" ⁴, et dont les différentes mesures expérimentales restent en important désaccord. Les lois de partage de l'oxygène comme de l'hydrogène dans le système lizardite-eau restent également controversées, malgré leur importance capitale pour l'étude du processus de serpentisation. Le partage de l'hydrogène est le sujet d'études récentes, notamment du fait de l'influence de la pression sur sa valeur à l'équilibre. Le partage du silicium fait actuellement, quant à lui, l'objet d'un important intérêt, du fait de l'importance de cet élément dans le cycle du dioxyde de carbone (lié à l'acidification consécutive à l'altération des silicates), ainsi que du fait que cet élément constitue un nutriment essentiel à la croissance des diatomées, et des organismes marins formant une carapace siliceuse. Du fait des progrès analytiques effectués, des applications du partage du silicium dans des environnements de haute température commencent aussi à apparaître (Ding et al., 1996).

Dans ce contexte, une connaissance précise de la loi $\alpha(T)$ est essentielle. La relation $\alpha(T)$ peut être obtenue soit par des mesures sur des systèmes naturels, soit par des expériences en laboratoire, soit encore par une approche théorique. La première méthode, aussi appelée calibration empirique, consiste à mesurer la composition isotopique de deux phases naturelles coexistantes, et à mesurer la "température de formation" de la roche à l'aide d'une autre méthode (par exemple l'étude des inclusions fluides, ou des autres phases présentes, leur domaine de stabilité donnant une limite inférieure ou supérieure pour la température du système). Un premier problème est qu'il est difficile d'avérer que le système était bien à l'équilibre thermodynamique. Il est également difficile, notamment pour les systèmes hydrothermaux, de savoir si le fluide coexistant actuellement est bien celui qui était en équilibre avec le minéral au moment de sa formation. Dans le cas des mesures en laboratoire, le système est beaucoup mieux contraint : la température est fixée ainsi que les autres paramètres, et l'obtention de l'équilibre thermodynamique peut être avérée. Cependant, la cinétique du mécanisme de transfert isotopique limite fortement les expériences à basse température : les temps nécessaires à l'obtention de l'équilibre rendent très vite toute expérimentation impossible. Des calibrations expérimentales ont été réalisées entre 250 et 800°C. Les lois trouvées sont donc le plus souvent bien adaptées aux systèmes de haute température, alors que leur extrapolation à basse température sont sujettes à caution (Clayton, 1972 ; James and Baker, 1976 ; O'Neil and Kharaka, 1976 ; Matsuhisa et al., 1978).

Une approche théorique est susceptible de suppléer à ces limites en fournissant des lois valables notamment à basse température (Urey, 1947 ; Richet et al., 1977 ; Kawabe, 1978). Par ailleurs, elle peut être appliquée aux isotopes non conventionnels pour lesquels les calibrations expérimentales manquent. Les approches théoriques consistent essentiellement à appliquer les méthodes de la physique statistique afin de calculer la constante d'équilibre de la réaction d'échange isotopique à partir des niveaux d'énergie rotationnelle et vibrationnelle des réactifs et des produits. Les niveaux d'énergie peuvent être déterminés expérimentalement, à partir des données spectroscopiques, ou théoriquement, à l'aide de modélisations atomistiques, ou plus couramment à partir des deux. De fait, les mesures spectroscopiques sur des espèces isotopiquement substituées par les isotopes rares, nécessaires au calcul, font le plus souvent défaut. Des règles empiriques et des modèles de champ de force ont donc été mis au point afin de déduire les propriétés vibrationnelles

⁴Dans ce cas, le facteur de partage isotopique est mesuré entre sites différents dans une même phase. On n'a donc pas besoin de récupérer une deuxième phase, comme par exemple la solution à partir de laquelle le phyllosilicate a précipité, et qui le plus souvent n'est plus présente sur les lieux.

des espèces substituées de celles des espèces présentant l'abondance isotopique naturelle (Rosenthal, 1935; Shaffer and Schuman, 1944; Richet et al., 1977; Zeebe, 2005). Une méthode alternative consiste à déterminer les propriétés vibrationnelles de manière purement théorique, en modélisant le système par des potentiels empiriques ou dans le cadre de calculs de structure électronique *ab initio*. Dans ce dernier cas, les niveaux d'énergie sont calculés dans le cadre de la mécanique quantique.

Pour les gaz moléculaires, les calculs théoriques peuvent donner des résultats très précis (Richet et al., 1977). Pour les solides, une difficulté supplémentaire vient du fait que les densités d'états vibrationnelles complètes des matériaux pur et substitué⁵ sont nécessaires au calcul. Celles-ci ne sont accessibles de façon complète que dans le cadre de méthodes expérimentales très lourdes telles la diffusion inélastique de neutrons, et la plupart des mesures spectroscopiques (Raman, Infra-rouge) ne fournissent qu'un jeu limité de données. L'approche classique consiste à utiliser un modèle simplifié de densité d'état, basé sur les données spectroscopiques accessibles facilement. On modélise les modes acoustiques par un modèle de Debye, les modes optiques basse fréquence par un continuum optique, et les modes haute fréquence par des modèles d'Einstein (Kawabe, 1978; Kieffer, 1982). Une méthode alternative, proposée par Patel et al. (1991), Dove et al. (1992), est basée sur la modélisation numérique des structures cristallines, permettant un calcul complet de la densité d'états vibrationnels.

Une autre approche consiste à calculer les propriétés vibrationnelles du système avec des méthodes *ab initio*, basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT, pour "Density Functional Theory"), dans le cadre de la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT, pour "Density Functional Perturbation Theory"). La DFT est une approche basée sur la résolution des équations de la mécanique quantique, et de ce fait elle est totalement indépendante de tout paramètre dépendant de l'expérience. Cette méthode a démontré sa précision pour le calcul des fréquences harmoniques des phonons de vecteur d'onde quelconque (Baroni et al., 2001) dans les matériaux cristallins. La DFPT a été appliquée avec succès à l'étude des propriétés spectroscopiques de nombreux minéraux de toute nature, tels quartz, zircon, kaolinite, serpentine et gibbsite (Gonze et al., 1994; Balan et al., 2001a; Rignanese and Gonze, 2001; Balan et al., 2002a; Balan et al., 2006). La qualité de la modélisation des spectres infrarouge ou Raman de ces minéraux permet de supposer que l'on peut calculer les densités d'états vibrationnels et donc les grandeurs thermodynamiques avec une bonne précision.

Contenu du présent travail

Dans cette thèse, nous avons donc utilisé la DFT afin de déterminer le partage isotopique de l'hydrogène, de l'oxygène et du silicium entre divers matériaux d'intérêt pour les sciences de la Terre. Notre premier but est de valider une approche *ab initio* (c'est-à-dire libre de tout paramètre), permettant la détermination a priori du partage isotopique entre deux matériaux. Comme le calcul électronique permet la détermination des propriétés vibrationnelles complètes du matériau au niveau harmonique, cette méthodologie nous donne une grande liberté pour tester différentes hypothèses. Notre méthodologie est exposée dans la partie 1. On y présente tout d'abord les formules dérivées pour obtenir les facteurs de partage isotopique à partir des méthodes de la physique statistique, qui se ramènent assez simplement à des considérations sur les constantes des réactions d'échange

⁵Ou, alternativement, leurs modes de vibration dans toute la première zone de Brillouin

isotopique. On fait également le lien avec la formule couramment utilisés dans la littérature, un peu différente de la nôtre. On montre ensuite comment relier ces constantes d'échange aux propriétés vibrationnelles harmoniques des différentes espèces isotopiques, et finalement on présente les principes du calcul de ces propriétés vibrationnelles à partir de calculs électroniques basés sur la DFT.

L'ensemble des matériaux étudiés, leurs structures, et leurs propriétés vibrationnelles calculées sont présentées et comparées aux données expérimentales existantes en deuxième partie. On a choisi d'étudier les systèmes quartz/kaolinite/eau (vapeur et glace), MgO-SiO₂-H₂O (quartz/enstatite/forstérite/lizardite), ainsi que la gibbsite et la brucite. Un ensemble relativement large de mesures et de calculs des propriétés structurales et vibrationnelles de ces systèmes est disponible, ce qui permet de vérifier la validité de la méthode et de mettre en évidence les deux principaux biais susceptibles d'entraîner une erreur dans notre calcul, à savoir les phénomènes anharmoniques et l'erreur commise par la DFT sur les fréquences harmoniques.

La partie 3 (Calcul des facteurs β) présente l'ensemble des résultats obtenus, et cherche à évaluer toutes les sources d'erreur susceptibles d'apparaître dans le calcul, en liaison d'une part avec les formules dérivées en partie 1, d'autre part avec les contributions anharmoniques et l'erreur commise par la méthode sur les fréquences harmoniques estimées en partie 2. En particulier, les systèmes quartz-forstérite et quartz-eau, bien documentés aussi bien pour leurs propriétés vibrationnelles qu'isotopiques, nous permettront d'estimer plus directement l'effet des différentes erreurs possibles sur l'accord entre notre calcul et des données expérimentales mesurées directement.

La partie 4 (Applications Géochimiques) présente les différentes lois de partage calculées dans ce travail, et les compare aux données expérimentales relatives au partage de ces éléments, et aux différentes estimations de ces lois de partage présentes dans la littérature. Du point de vue des sciences de la Terre, l'objectif est bien entendu de permettre la prédiction sur des systèmes d'intérêt scientifique important. Le système quartz/kaolinite/eau (vapeur et glace) est très utilisé, et très bien documenté, aussi bien pour l'oxygène que l'hydrogène. Les coefficients de partage isotopique de l'oxygène dans les systèmes kaolinite/eau et quartz/eau sont largement utilisés en paléothermométrie ou pour l'étude du paléoclimat (e.g. Nordt et al., 1998 ; Girard et al., 2000 ; Alexandre et al., 2004), alors que la lenteur des processus de cristallisation et de dissolution de ces phases rend difficile l'obtention de valeurs expérimentales du partage isotopique à basse température (Clayton, 1972 ; O'Neil and Kharaka, 1976 ; Matsuhisa et al., 1978). Le partage de l'hydrogène peut être envisagé ici dans trois systèmes distincts, caractérisés notamment par leur composition chimique : glace-vapeur d'eau ; gibbsite-kaolinite-eau ; brucite-lizardite-eau. Le premier est très bien documenté, les deux suivants correspondent à des systèmes géochimiques de grand intérêt, présentant tous des études de leurs propriétés isotopiques. Les systèmes brucite-eau et kaolinite-eau sont les mieux documentés. Le système MgO-SiO₂-H₂O a été choisi pour pouvoir étudier, dans un système de composition chimique "constante", l'effet de la structure du matériau sur le partage du silicium. Le partage de cet élément, très faible notamment du fait qu'il se présente toujours lié à l'oxygène, suscite de plus en plus d'intérêt pour des systèmes géochimiques très variés. On a notamment essayé de vérifier par le calcul, certains liens exposés dans la littérature, entre partage du silicium et de l'oxygène, partage du silicium et structure du réseau silicaté.

Dans cette partie, dans chaque cas où on a pu comparer notre calcul à des mesures expérimentales précises, on a cherché à estimer l'importance des "biais" (anharmonicité et erreur de la DFT), responsables des erreurs de notre calcul. En particulier, l'importance de

l'anharmonicité pour les facteurs de partage entre minéraux hydratés (kaolinite, gibbsite, brucite, lizardite) et eau. En réalisant des calculs de partage d'éléments différents, et pour des systèmes a priori très différents, le tout au même niveau d'approximation physique, nous espérons que la comparaison de ces différents systèmes permettra d'avancer dans la compréhension des phénomènes physiques à prendre en compte pour le calcul du partage isotopique. Du point de vue de la physique du solide, on peut en effet considérer le partage isotopique à l'équilibre comme un "témoin" de propriétés vibrationnelles particulièrement difficiles à mesurer, car celui-ci est particulièrement sensible à des facteurs complexes comme la dispersion ou l'anharmonicité vibrationnelle. En effet, on possède un grand nombre de mesures de partage isotopique, malgré les grandes difficultés expérimentales qu'elles nécessitent. Ceci vient du grand intérêt de cette propriété pour les sciences de la Terre, et en fait une source d'informations très utiles sur les détails du spectre vibrationnel des matériaux concernés.

Enfin, la partie 5 présente deux applications rendues possibles par la présente méthodologie. Ces deux applications sont appelées analyse vibrationnelle et analyse structurale. La première consiste à relier le facteur de partage entre deux matériaux au spectre vibrationnel des matériaux, de manière à comprendre quels sont les modes vibrationnels qui contribuent le plus au partage d'un élément entre ces matériaux. L'analyse structurale part d'une expression permettant d'écrire les propriétés de partage d'un matériau comme la somme des propriétés de partage de ses différents sites de substitution. On cherchera à dégager les paramètres structuraux d'un site donné, qui influencent le plus ses propriétés de partage isotopique.

Chapitre 1

Méthodes

On va présenter dans ce chapitre les différents modèles théoriques nécessaires au calcul du partage isotopique dans l'approximation harmonique, entre des phases gazeuses ou solides. La première partie explique comment on ramène le calcul du facteur β au calcul de l'énergie libre de phases de compositions isotopiques différentes. La seconde partie explique comment on dérive cette énergie libre des propriétés vibrationnelles de ces phases, dans le cadre de l'approximation harmonique. La troisième partie résume brièvement comment ces propriétés vibrationnelles harmoniques peuvent être obtenues à partir d'un calcul de propriétés électroniques basé sur les principes de la mécanique quantique.

1.1 Le facteur de partage isotopique α .

Soient deux phases A et B, susceptibles d'échanger un élément Y présent sous deux formes isotopiques Y^a et Y^b . La composition isotopique d'une phase A est définie par son rapport isotopique ¹ :

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

n_{Y^x} étant le nombre d'isotopes Y^x dans la phase considérée, avec $x=a,b$. L'indice repère la phase considérée.

Le facteur de partage isotopique de l'isotope Y^b entre les phases A et B est défini comme étant :

$$\alpha(A, B, Y) = \frac{R_A}{R_B} = \frac{\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_A}{\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_B}$$

On se place dans le cas où les deux phases sont à l'équilibre thermodynamique : l'élément Y diffuse librement à l'intérieur de chaque phase, et peut être échangé aussi librement entre les deux phases (voir figure 1.1). Dans ce cas, le facteur de partage isotopique est bien défini pour une température donnée, et sa valeur est déterminée par la minimisation du potentiel thermodynamique du système constitué des deux phases.

Comme exposé dans [Richet et al. \(1977\)](#), on définit le facteur β de l'espèce A pour l'élément Y, qui correspond au facteur de partage isotopique entre la phase A et un gaz parfait monoatomique de Y^a et Y^b dans les proportions naturelles :

¹Par convention, Y^b désigne l'isotope le plus lourd, et Y^a l'isotope le plus léger.

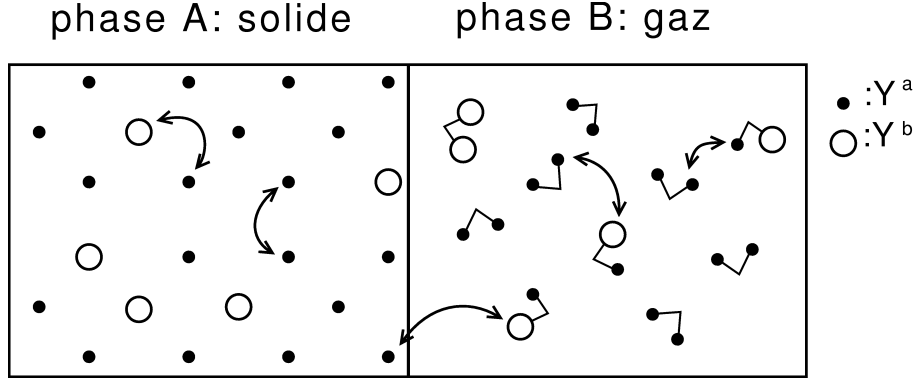


FIG. 1.1 – **Illustration du phénomène de partage isotopique** : deux phases, ici un gaz (on a pris le cas de la vapeur d'eau pour le partage de l'élément hydrogène) et un solide, contiennent des isotopes Y^a et Y^b d'un même élément Y . Cet élément est susceptible de diffuser dans les deux phases et entre elles.

$$\beta(A, Y) = \frac{\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_A}{\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_g}, \quad (1.1)$$

g étant le gaz monoatomique. $\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_g$ désigne une composition isotopique "de référence", fixe, prise pour celle du gaz monoatomique, correspondant aux proportions naturelles moyennes des isotopes Y^b et Y^a . On pourra le prendre, lorsqu'on en aura besoin, égal à la valeur du "standard" pour un couple d'isotopes donné (cf Tableau 1).

L'intérêt principal du facteur β est qu'il ne dépend que d'une seule phase, ce qui simplifie grandement le problème. Le facteur de partage isotopique $\alpha(A, B, Y)$ est simplement le rapport des facteurs β des deux phases, soit : $\alpha(A, B, Y) = \beta(A, Y)/\beta(B, Y)$. Quoique la situation physique correspondant au calcul du facteur β semble "raisonnable", on voit que le rapport $\frac{n_b}{n_a}$ est choisi de manière arbitraire. En toute bonne logique, il devrait dépendre du système réel étudié (du rapport isotopique global du système par exemple). On veut donc trouver une expression pour le facteur β qui ne dépende pas de cette grandeur.

1.1.1 Facteur β et constante d'échange.

On va montrer maintenant comment on peut ramener le calcul du facteur β à celui des constantes d'équilibre des réactions d'échange isotopique (K), appelées plus simplement constantes d'échange, des grandeurs qu'on peut calculer ensuite à partir des propriétés vibrationnelles des différentes phases. Nous allons pour cela considérer des cas de difficulté croissante : d'abord des gaz moléculaires constitués de molécules à un site pour l'élément Y , puis à deux, puis pour un nombre quelconque, et finalement le cas du solide périodique.

Molécule avec un seul site de substitution.

Soit un gaz constitué de molécules AY présentant un unique site pour l'élément Y . On peut prendre comme exemple la molécule d'eau (H_2O), pour le partage $^{18}O/^{16}O$.

Le facteur $\beta(AY, Y)$ s'écrit simplement en fonction des concentrations $[AY^a]$, $[AY^b]$, $[Y^a]$ et $[Y^b]$ des espèces isotopiques AY^a , AY^b , Y^a et Y^b :

$$\beta(AY, Y) = \frac{\frac{[AY^b]}{[AY^a]}}{\frac{[Y^b]}{[Y^a]}}. \quad (1.2)$$

Il correspond à la constante d'échange des isotopes Y^a et Y^b entre AY et le gaz monoatomique :



En effet, la loi d'action de masse donne, si on considère que l'activité des différentes espèces est égale à leurs concentrations :

$$K = \frac{[AY^b][Y^a]}{[AY^a][Y^b]} = \beta(AY, Y).$$

où K est la constante de la réaction (1.3). La constante d'échange K se calcule ensuite dans le cadre de la thermodynamique statistique, à partir des propriétés vibrationnelles des molécules AY^b et AY^a (voir 1.1.2 et 1.2).

Molécule avec deux sites de substitution.

Soit un gaz constitué de molécules AY_2 possédant deux sites pour l'élément Y . On notera Au_1u_2 un isotopomère de cette molécule, avec $u_i=Y^a, Y^b$ l'isotope présent sur le site i ($i=1,2$) de la molécule. On considère les deux sites comme discernables, c'est-à-dire qu'on considère comme différentes les espèces AY^aY^b et AY^bY^a ².

Soit $n(Au_1u_2)$ le nombre d'isotopomères d'un type donné. Dans le gaz moléculaire AY_2 , on aura :

$$n_{Y^b} = 2n(AY^bY^b) + n(AY^bY^a) + n(AY^aY^b), \quad (1.4)$$

$$n_{Y^a} = 2n(AY^aY^a) + n(AY^bY^a) + n(AY^aY^b), \quad (1.5)$$

$$(1.6)$$

et le rapport isotopique du gaz s'écrit alors :

$$R_{AY_2} = \left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_{AY_2} = \frac{2n(AY^bY^b) + n(AY^bY^a) + n(AY^aY^b)}{2n(AY^aY^a) + n(AY^bY^a) + n(AY^aY^b)} \quad (1.7)$$

Soit, en fonction des concentrations des différentes espèces isotopiques :

$$R_{AY_2} = \frac{2[AY^bY^b] + [AY^bY^a] + [AY^aY^b]}{2[AY^aY^a] + [AY^bY^a] + [AY^aY^b]}. \quad (1.8)$$

et pour le facteur β , on aura :

$$\beta(AY_2, Y) = \frac{2[AY^bY^b] + [AY^bY^a] + [AY^aY^b]}{2[AY^aY^a] + [AY^bY^a] + [AY^aY^b]} \times \frac{[Y^a]}{[Y^b]}. \quad (1.9)$$

²Dans le cas de la molécule d'eau pour l'hydrogène, on considérera donc que OHD et ODH sont deux molécules différentes. Dans la mesure où dans ce cas, les deux sites sont équivalents, ceci est un peu contraire à l'intuition, mais ne pose pas de problème du point de vue du calcul. Cela revient à prendre une définition un peu différente de la fonction de partition rotationnelle, voir note de l'équation (1.75).

La forme (1.9) est relativement difficile à manier, et devient inextricable lorsque le nombre de sites devient plus grand. Pour simplifier le calcul du facteur β , on montre (cf Annexe A.2.1) qu'on peut exprimer le rapport isotopique global comme la moyenne des rapports isotopiques relatifs à chaque site :

$$\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_{AY_2} = \frac{1}{2} \left(\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_{(1)} + \left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_{(2)} \right), \quad (1.10)$$

avec $\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_{(1)}$ le rapport isotopique des isotopes présents sur le site 1.

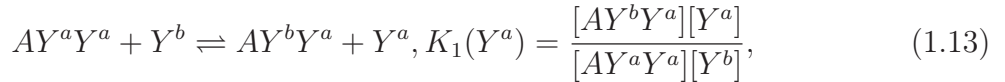
En se servant de (1.10), on peut récrire le facteur β :

$$\beta(AY_2, Y) = \frac{1}{2} (\beta(AY_2(1), Y) + \beta(AY_2(2), Y)), \quad (1.11)$$

avec $\beta(AY_2(i), Y)$ le facteur β relatif au site i de la molécule AY_2 , qui vaut, par exemple pour le site 1 :

$$\beta(AY_2(1), Y) = \frac{\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_1}{\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_g} = \frac{[AY^bY^b] + [AY^bY^a]}{[AY^aY^a] + [AY^aY^b]} \times \frac{[Y^a]}{[Y^b]}. \quad (1.12)$$

On considère les constantes d'échange de l'élément Y sur un seul site. Par exemple,



où on appelle $K_1(Y^a)$ la constante de cette réaction, qui est la réaction d'échange sur le site 1, sachant que le site 2 est occupé par l'isotope Y^a . De manière générale, on notera ces constantes sous la forme $K_i(Y^a/Y^b)$, i étant le site sur lequel a lieu l'échange, l'isotope entre parenthèses étant celui présent sur le site "spectateur". On peut alors récrire le facteur $\beta(AY_2(1), Y)$ à l'aide de ces constantes (cf Annexe A.3, équation (A.42)) :

$$\beta(AY_2(1), Y) = K_1(Y^a) \frac{1 + K_2(Y^b) \frac{n_b}{n_a}}{1 + K_2(Y^a) \frac{n_b}{n_a}} = K_1(Y^a) \left(1 + \frac{n_b}{n_a} \frac{K_2(Y^b) - K_2(Y^a)}{1 + K_2(Y^a) \frac{n_b}{n_a}} \right). \quad (1.14)$$

où on a remplacé $[Y^b]/[Y^a]$ par n_b/n_a , considéré comme le rapport isotopique "standard" de l'élément considéré.

On se trouve ici face à une expression qui dépend de n_b/n_a , un paramètre choisi de manière arbitraire. En toute bonne logique, ce paramètre devrait dépendre du système réel étudié. On veut donc trouver une expression qui n'en dépende pas. Bien sûr, l'isotope Y^b étant présent en très faibles proportions, on aura $\frac{n_b}{n_a} \ll 1$. On pourrait donc négliger purement et simplement cette quantité et écrire :

$$\beta(AY_2(1), Y) \approx K_1(Y^a), \quad (1.15)$$

mais on préfère s'en servir pour estimer au plus juste l'erreur commise en faisant cette approximation. Tout d'abord, la quantité $(K_2(Y^b) - K_2(Y^a))$ représente la variation de la constante d'échange sur le site 2 avec "l'environnement" de ce site, c'est-à-dire avec l'isotope présent sur l'autre site. C'est a priori une quantité petite, et pour exprimer ce fait on introduit la quantité :

$$\epsilon_2 = \frac{K_2(Y^b) - K_2(Y^a)}{K_2^o}, \quad (1.16)$$

avec K_2^o la moyenne de $K_2(Y^b)$ et de $K_2(Y^a)$. ϵ_2 représente ainsi la variation relative de la constante d'échange sur le site 2 avec l'environnement de ce site. Reprenant ces notations et abandonnant les quantités d'ordre supérieur à 1, on peut écrire à partir de (1.14) (voir aussi Loi 1, Annexe A) :

$$\left| \frac{\beta(\text{AY}_2(1), Y)}{K_1(Y^a)} - 1 \right| \approx \frac{n_b}{n_a} K_2^o \epsilon_2. \quad (1.17)$$

Cette formule a la forme voulue : elle exprime à la fois le fait que $\beta(\text{AY}_2(1), Y) \approx K_1(Y^a)$, et que l'erreur relative commise peut être estimée par la quantité $\frac{n_b}{n_a} K_2^o \epsilon_2$. Pour $\beta(\text{AY}_2(2), Y)$ on aura une équation similaire, et pour le facteur β total, on peut écrire (cf Loi 1, Annexe A.3³) :

$$\left| \frac{\beta(\text{AY}_2, Y)}{1/2(K_1(Y^a) + K_2(Y^a))} - 1 \right| \lesssim \frac{n_b}{n_a} \max_{i=1,2} \{K_i^o \epsilon_i\}, \quad (1.18)$$

où $\max_{i=1,2} \{K_i^o \epsilon_i\}$ est la plus grande des quantités $K_1^o \epsilon_1$, $K_2^o \epsilon_2$, et le symbole \lesssim signifie : inférieur ou équivalent à. Bien sûr, s'il n'y a pas de raison particulière pour que ϵ_1 soit très différent de ϵ_2 , on peut se contenter d'évaluer l'erreur commise en calculant simplement l'un des deux. Cela revient à écrire que l'erreur commise vaut, par exemple :

$$\frac{n_b}{n_a} \max_{i=1,2} \{K_i^o \epsilon_i\} \approx \frac{n_b}{n_a} K_1^o \epsilon_1 = \frac{n_b}{n_a} |K_1(Y^b) - K_1(Y^a)|. \quad (1.19)$$

Comparaison à l'expérience. Expérimentalement, la quantité que l'on mesure est le logarithme du facteur de partage $\ln \alpha(A, B, Y) = \ln \beta(A, Y) - \ln \beta(B, Y)$. Cette quantité est exprimée en parties par milliers (‰), et sa valeur typique dépend beaucoup de l'isotope étudié. Pour l'hydrogène, $\ln \alpha$ vaut typiquement 50‰ ($5 \cdot 10^{-3}$), pour l'oxygène un peu moins, pour le silicium seulement 1 ‰. Il faut donc que l'erreur commise soit négligeable devant cette amplitude.

A partir de (1.18), on peut montrer (cf Annexe A.3, Loi 1, équation (A.30)) :

$$\left| \ln \beta(\text{AY}_2, Y) - \ln \left[\frac{1}{2} (K_1(Y^a) + K_2(Y^a)) \right] \right| \lesssim \frac{n_b}{n_a} \max_{i=1,2} \{K_i^o \epsilon_i\}, \quad (1.20)$$

qu'on peut récrire de manière plus parlante :

$$\ln \beta(\text{AY}_2, Y) = \ln \left[\frac{1}{2} (K_1(Y^a) + K_2(Y^a)) \right] \pm \frac{n_b}{n_a} \max_{i=1,2} \{K_i^o \epsilon_i\}, \quad (1.21)$$

$\frac{n_b}{n_a} \max_{i=1,2} \{K_i^o \epsilon_i\}$ donne donc directement une estimation de l'erreur sur $\ln \beta$.

³En Annexe, on a préféré prendre une définition différente de ϵ , pour des raisons basement calculatoires. Il en résulte une différence d'un facteur 2 entre les deux formules.

Exemple : On peut illustrer ce raisonnement par un cas concret : celui du facteur β de l'hydrogène pour la molécule d'eau OH_2 , pour lequel ϵ est particulièrement important. Dans le cas de l'eau, les deux sites sont équivalents, donc on peut écrire :

$$\beta(\text{OH}_2, H) = \beta(\text{OH}_2(1), H), \text{ et } K_1(H) = K_2(H).$$

Les équations (1.21) et (1.19) donnent alors :

$$\ln \beta(\text{OH}_2, H) = \ln [K_1(H)] \pm \frac{n_b}{n_a} |K_1(D) - K_1(H)|. \quad (1.22)$$

Si on calcule les constantes $K_1(H)$ et $K_1(D)$ avec les propriétés vibrationnelles des molécules OHH, ODH et ODD telles que compilées par [Richet et al. \(1977\)](#), et avec le même type de calcul, à 0° C , on trouve :

$$\text{OHH} + D \rightleftharpoons \text{ODH} + H, \quad K_1(H) = 15.1299 \quad , \quad (1.23)$$

$$\text{OHD} + D \rightleftharpoons \text{ODD} + H, \quad K_1(D) = 18.7267 \quad , \quad (1.24)$$

Par ailleurs, $\frac{n_D}{n_H} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ (cf Tableau 1), et l'équation (1.22) donne donc :

$$\ln \beta(\text{OH}_2, H) = 2.7172 \pm 6 \cdot 10^{-4}, \text{ à } 0^\circ \text{ C} . \quad (1.25)$$

L'erreur correspondante sur $\ln \beta$ est donc de 0.6‰. Cette valeur est négligeable par rapport à l'amplitude des partages isotopiques de l'hydrogène, et comparable à la précision analytique des mesures, qui peuvent aller typiquement jusqu'à 0.1‰.

en termes de facteurs β , on peut écrire :

$$\beta(\text{OH}_2, H) = 15.130 \pm 0.009, \text{ à } 0^\circ \text{ C} . \quad (1.26)$$

Pour comparaison, la valeur donnée par [Richet et al. \(1977\)](#) est 15.1307.

Molécule avec un nombre quelconque de sites.

Soit une molécule AY_N avec N sites de substitution pour l'élément Y présent sous deux formes isotopiques distinctes Y^a et Y^b . On considère que tous les sites sont discernables. On notera $A((u_i)_{i=1,N})$, une espèce isotopique de cette molécule, avec u_i l'isotope présent sur le site d'indice i : $u_i = Y^a$ ou Y^b .

Les constantes d'échange sur un site i sont les constantes des réactions :

$$A(u_1, u_2, \dots, Y_i^a, \dots, u_N) + Y^b \rightleftharpoons A(u_1, u_2, \dots, Y_i^b, \dots, u_N) + Y^a. \quad (1.27)$$

Pour généraliser les équations dérivées pour deux sites à N sites, et afin de simplifier, on note :

$$A(u_1, u_2, \dots, Y_i^a, \dots, u_N) = A(Y_i^a, (\check{u})),$$

(\check{u}) correspondant à "l'environnement" du site sur lequel a lieu l'échange, et désignant l'ensemble des isotopes présents sur les autres sites que le site i.

Et (1.27) peut se récrire de manière plus compacte :

$$A(Y_i^a, (\check{u})) + Y^b \rightleftharpoons A(Y_i^b, (\check{u})) + Y^a, \quad K_i(\check{u}) = \frac{[A(Y_i^b, (\check{u}))][Y^a]}{[A(Y_i^a, (\check{u}))][Y^b]}, \quad (1.28)$$

où on a noté $K_i(\check{u})$ la constante d'échange pour signifier qu'elle dépend à la fois du site i sur lequel a lieu l'échange, et de son environnement (\check{u}). Comme pour deux sites, on va maintenant ramener le calcul du facteur β à celui des constantes d'échange sur un site entouré uniquement d'isotopes Y^a . Pour un site i , cette constante se note $K_i(Y^a)$, et pour estimer l'erreur commise, on a aussi besoin de définir la moyenne K_i^o des $K_i(\check{u})$ et la variation relative ϵ_i de ces constantes avec l'environnement (\check{u}) du site sur lequel a lieu l'échange :

$$K_i^o = \langle K_i(\check{u}) \rangle_{\{\check{u}\}}, \quad (1.29)$$

$$\epsilon_i = \frac{1}{K_i^o} \left(\max_{\{\check{u}\}} \{K_i(\check{u})\} - \min_{\{\check{u}\}} \{K_i(\check{u})\} \right). \quad (1.30)$$

Dans ce cas plus général on peut toujours écrire le facteur β global comme la somme des facteurs β relatifs à un type de site (cf Annexe A.2.1) :

$$\beta(AY_N, Y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1, N} \beta(AY_N(i), Y), \quad (1.31)$$

où $\beta(AY_N(i), Y) = \left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_i$ est le facteur β relatif au site atomique d'indice i , $\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_i$ étant le rapport isotopique des atomes présents sur le site i . On appelle cette formule la "décomposition site par site" du facteur β .

Et on peut écrire une formule similaire à (1.15) pour le facteur β relatif au site i (cf Loi 4 Annexe A.4⁴) :

$$\left| \frac{\beta(AY_N(i), Y)}{K_i(Y^a)} - 1 \right| \lesssim (N-1) \frac{n_b}{n_a} \times \max_j (K_j^o \epsilon_j) \quad (1.32)$$

où N est le nombre de sites, $K_i(Y^a)$, est la constante d'échange sur le site i , tous les autres sites portant des isotopes Y^a , et K_j^o et ϵ_j , définis plus haut, mesurent la constante d'échange moyenne sur le site j et la variation de cette constante avec l'environnement du site. Pour le facteur β total, on aura :

$$\left| \frac{\beta(AY_N, Y)}{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N K_j(Y^a)} - 1 \right| \lesssim (N-1) \frac{n_b}{n_a} \times \max_j (K_j^o \epsilon_j). \quad (1.33)$$

Soit encore, comme en (1.21) :

$$\ln \beta(AY_N, Y) = \ln \left[\frac{1}{N} \sum_i K_i(Y^a) \right] \pm (N-1) \frac{n_b}{n_a} \times \max_{i=1, N} \{K_i^o \epsilon_i\}, \quad (1.34)$$

Pour calculer la grandeur $\max_j (K_j^o \epsilon_j)$, il faudrait en théorie calculer toutes les constantes d'échange $K_j(\check{u})$. En fait, on s'attend à ce que $K_j^o \epsilon_j$ dépende peu du site j , et on peut se contenter de ne l'estimer que pour un site i , choisi arbitrairement. $K_i^o \epsilon_i$ représente donc la variation de la constante d'échange sur le site i . Plutôt que de calculer cette constante

⁴Comme pour le cas de deux sites, le facteur 2 présent dans la formule en Annexe vient d'une définition différente de ϵ .

d'échange pour tous les environnements possibles, on se contente de ne calculer que deux constantes de réaction correspondant à deux situations extrêmes :

$$A(Y_i^a, (\check{Y}^a)) + Y^b \rightleftharpoons A(Y_i^b, (\check{Y}^a)) + Y^a, \quad K_i^1 = K_i(\check{Y}^a) = \frac{[A(Y_i^b, (\check{Y}^a))] [Y^a]}{[A(Y_i^a, (\check{Y}^a))] [Y^b]} \quad (1.35)$$

$$A(Y_i^a, (\check{Y}^b)) + Y^b \rightleftharpoons A(Y_i^b, (\check{Y}^b)) + Y^a, \quad K_i^2 = K_i(\check{Y}^b) = \frac{[A(Y_i^b, (\check{Y}^b))] [Y^a]}{[A(Y_i^a, (\check{Y}^b))] [Y^b]} \quad (1.36)$$

Les constantes K_i^1 et K_i^2 correspondent respectivement aux réactions de substitution sur un site entouré uniquement de Y^a pour la première et uniquement de Y^b pour la seconde. Ce sont a priori les deux situations les plus différentes l'une de l'autre, et la différence $K_i^2 - K_i^1$ sera donc la plus grande possible.

On suppose donc qu'on peut écrire :

$$\max_j (K_j^o \epsilon_j) \approx |K_i^2 - K_i^1| \quad (1.37)$$

Soit encore, comme en (1.21) :

$$\ln \beta(\text{AY}_N, Y) = \ln \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N K_j(\check{Y}^a) \right) \pm \left[(N-1) \frac{n_b}{n_a} \times |K_i^2 - K_i^1| \right], \quad (1.38)$$

où N est le nombre de sites sur la molécule, et K_i^1 et K_i^2 sont deux constantes de substitution sur un site i choisi arbitrairement, et correspondant aux réactions d'échange (1.35) et (1.36).

Exemple : On peut prendre l'exemple de la molécule CH_4 , qui contient 4 sites distincts. Ces 4 sites sont équivalents donc on peut écrire :

$$\beta(\text{CH}_4, H) = \beta(\text{CH}_4(1), H), \text{ et tous les } K_i(H_3) \text{ sont égaux.}$$

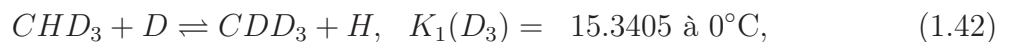
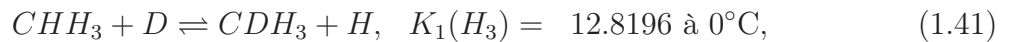
L'équation (1.34) peut s'écrire, avec $N=4$:

$$\ln \beta(\text{CH}_4, H) = \ln [K_1(H_3)] \pm 3 \frac{n_b}{n_a} \times K_1^o \epsilon_1, \quad (1.39)$$

car ici tous les $K_i^o \epsilon_i$ sont égaux, donc on n'a pas besoin de prendre le maximum. Avec l'équation (1.37), on peut écrire :

$$K_1^o \epsilon_1 = \max_{\{\check{u}\}} \{K_1(\check{u})\} - \min_{\{\check{u}\}} \{K_1(\check{u})\} \approx |K_1(D_3) - K_1(H_3)|. \quad (1.40)$$

Pour évaluer l'erreur commise, on a donc besoin de $K_1(H_3)$ et de $K_1(D_3)$, qu'on peut calculer, toujours avec les mêmes données expérimentales et la même méthode de calcul que [Richet et al. \(1977\)](#) :



L'écart entre les deux constantes $K_1(H_3)$ et $K_1(D_3)$ est similaire au cas de l'eau. A partir des équations (1.39) et (1.40), et en prenant $\frac{n_b}{n_a} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ pour l'hydrogène (cf Tableau 1), on trouve :

$$\ln \beta(\text{CH}_4, H) = 2.551 \pm 1.2 \cdot 10^{-3}$$

L'erreur estimée est donc de 1.2‰ sur $\ln \beta$. Rapporté au facteur β , cela donne une erreur de 0.015 :

$$\beta(\text{CH}_4, H) = 12.82 \pm 0.015, \text{ à } 0^\circ\text{C}.$$

Richet et al. (1977) donnent une valeur de 12.8201 pour le facteur β du méthane, très proche de notre résultat, bien que son calcul se base sur une formule différente (la formule "d'échange total", voir page 25).

Le problème de la localité.

La condition (1.33) est tout à fait satisfaisante pour une petite molécule de type CH_4 par exemple, pour laquelle tous les sites sont proches et interagissent a priori, c'est-à-dire que la constante d'échange sur un des sites du méthane est différente si un autre site est occupé par un deutérium. Elle l'est moins cependant dès que le nombre de sites N commence à être élevé, encore moins pour un solide pour lequel le nombre de sites est infini ($N \approx 10^{24}$). Le problème est qu'on n'a pas tenu compte du fait que pour un solide ou une grosse molécule, la probabilité qu'un site i soit occupé par un isotope Y^b , ou la constante d'échange sur ce site, ne va pas a priori dépendre des isotopes présents sur des sites éloignés. Le facteur β d'un site i est a priori une propriété *locale*. Or on a considéré jusqu'à présent qu'un isotope Y^b présent sur un site autre que le site i aura le même effet sur la constante d'échange sur le site i , aussi éloigné soit-il.

Exemples : Pour prendre un exemple parmi les molécules, pour un gros alcane comme l'hexane, $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$, si on considère un hydrogène sur le premier carbone : si, comme pour le méthane, la constante d'échange sur ce site risque de dépendre de la nature des autres hydrogènes rattachés à ce carbone, en revanche, on s'attend à ce qu'il dépende très peu de la nature des hydrogènes plus lointains, qui devraient interagir beaucoup moins avec ce site.

Pour prendre un exemple parmi les solides, on peut prendre le cas de la glace : la glace est constituée de molécules d'eau reliées entre elles par des liaisons hydrogène (voir 2.1.2). Pour un site donné, comme on peut le voir figure 1.2, le premier voisin est l'hydrogène de la même molécule, "distant" d'une liaison H-O-H. Les seconds voisins sont au nombre de quatre, deux distants d'une liaison $H - O \cdots H$, les deux autres de $H \cdots O - H$. On peut regarder comment la constante d'échange dépend de la nature des isotopes premiers et seconds voisins. Pour cela on note $A(H, H, H_4, (\check{H}))$ le cristal de glace contenant un H sur le site de substitution, un H sur le site premier voisin, 4 H sur les sites deuxièmes voisins, et des H sur tous les autres sites, plus loin que les deuxièmes voisins. Les constantes d'échange sont déterminées à 0°C (273.24K), à partir des propriétés vibrationnelles de la glace calculées dans ce travail (cf sections suivantes) :

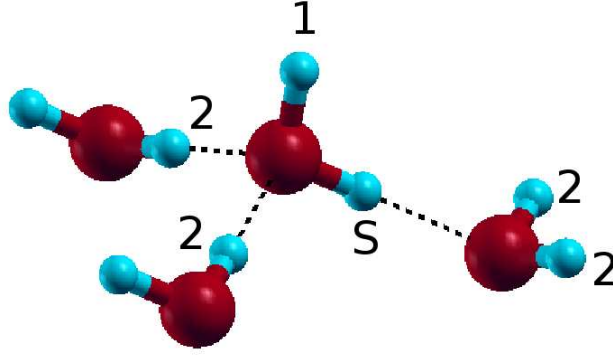


FIG. 1.2 – Détail de la structure de la glace. Un site (S) possède un premier voisin (1), situé sur la même molécule d'eau, et quatre seconds voisins (2), situés sur d'autres molécules. En pointillés : liaisons hydrogène.

$$A(H, H, H_4, (\check{H})) + D \rightleftharpoons A(D, H, H_4, (\check{H})) + H, \quad K_1(H, H_4, (\check{H})) = 16.8203 \quad (1.43)$$

$$A(H, D, H_4, (\check{H})) + D \rightleftharpoons A(D, D, H_4, (\check{H})) + H, \quad K_1(D, H_4, (\check{H})) = 17.1226 \quad (1.44)$$

$$A(H, H, D_4, (\check{H})) + D \rightleftharpoons A(D, H, D_4, (\check{H})) + H, \quad K_1(H, D_4, (\check{H})) = 16.8840 \quad (1.45)$$

$$A(H, H, H_4, (\check{D})) + D \rightleftharpoons A(D, H, H_4, (\check{D})) + H, \quad K_1(H, H_4, (\check{D})) = 16.8269 \quad (1.46)$$

On voit que l'influence des voisins sur la constante d'échange décroît très vite. En termes de logarithmes des constantes d'échange, un deutérium sur le site premier voisin a un effet de 18‰ sur la constante, quatre deutériums en second voisin ont un effet de 4‰, et mettre du deutérium sur tous les sites au-delà des deuxièmes voisins ne change la constante que de 0.4‰. On voit donc que si la probabilité d'avoir un deutérium sur le site 1 va dépendre de l'état de son plus proche voisin, l'état de ses voisins au-delà des deuxièmes n'a aucune importance.

Prise en compte de la localité : Soit une molécule ou un solide, et un site d'indice i possédant N_v "voisins" (nombre supposé pair). Si l'on fait l'hypothèse que la composition isotopique du site i ne dépend pas des isotopes présents ailleurs que sur les sites voisins, qu'on repère par leurs indices j tel que $|j - i| \leq N_v/2$, on peut écrire (cf Annexe A.2.2) :

$$\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_{i,tot} = \left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_{i, \{u_j=Y^a\}, |j-i| > N_v/2} . \quad (1.47)$$

où le membre de droite représente le rapport isotopique évalué sur les molécules dont les sites non voisins de i portent des isotopes Y^a uniquement. Cette formule provient d'une approche similaire à la décomposition site par site. Ici, au lieu de considérer séparément deux types de sites, on considère séparément des molécules suivant l'isotope présent sur l'un de leurs sites. Pour un solide, elle signifie que si la composition isotopique sur le site i ne dépend pas des isotopes présents ailleurs que sur les sites voisins, on peut considérer que tous ces isotopes sont des Y^a .

Dans ce cas, on peut écrire (Loi 7, Annexe A.5) :

$$\left| \frac{\beta(AY_N(i), Y)}{K_i(Y^a)} - 1 \right| \lesssim N_v \frac{n_b}{n_a} \times \max_j (K_j^o \epsilon_j), \quad (1.48)$$

soit la même formule que (1.32), mais cette fois le nombre de voisins N_v "influençant" la composition isotopique du site i remplace le nombre total de sites. Pour le facteur β total, on aura :

$$\left| \frac{\beta(AY_N, Y)}{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N K_j(Y^a)} - 1 \right| \lesssim N_v \frac{n_b}{n_a} \times \max_j (K_j^o \epsilon_j). \quad (1.49)$$

Soit encore, comme en (1.34) :

$$\ln \beta(AY_N, Y) = \ln \left[\frac{1}{N} \sum_i K_i(Y^a) \right] \pm N_v \frac{n_b}{n_a} \times \max_{i=1, N} \{K_i^o \epsilon_i\}, \quad (1.50)$$

On peut considérer que N_v correspond au nombre de sites dont la nature influence la constante de partage sur le site i . Par exemple, on peut prendre $N_v=5$ dans le cas de la glace (cf exemple page 21).

Par ailleurs, on estime $\max_{i=1, N} \{K_i^o \epsilon_i\}$ à partir de deux constantes d'échange (équation (1.37)) :

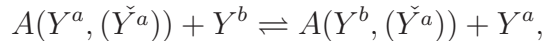
$$\max_{i=1, N} \{K_i^o \epsilon_i\} \approx |K_1(D, D_4, (\check{D})) - K_1(H, H_4, (\check{H}))|,$$

avec les mêmes notations que l'exemple page 21.

Dans ce cas on trouve une erreur de 0.16‰ avec l'équation (1.50). La même erreur est estimée pour certains facteurs β de l'oxygène, du silicium et de l'hydrogène en 3.2.1.

Solides périodiques

Une conséquence importante de la localité est que pour un solide, on peut se contenter de ne considérer qu'un certain nombre de sites voisins pour le calcul du facteur β . Pour cela, plutôt que de considérer la réaction :

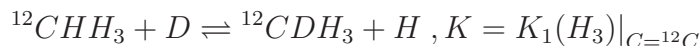


avec $A(Y^a, (Y^a))$ l'ensemble du solide, ce qu'on serait bien en peine de faire, on peut ne considérer qu'un certain nombre de sites autour du site i . Comme le solide est décrit de façon périodique, on préfère considérer l'échange d'un isotope *sur tous les sites du même type* en même temps. Cela revient à substituer un atome par maille dans tout le solide, et à calculer la constante d'échange, ramenée à une maille, correspondant à cette substitution. Si la maille est suffisamment grande pour que la constante d'échange ne dépende pas de l'état du même site dans la maille la plus proche, ceci revient à calculer la constante d'échange sur le site seul. Si ce n'est pas le cas, si la maille est trop petite, il suffit de prendre une maille suffisamment grande, constituée de plusieurs mailles (une "supermaille" constituée de $n \times n \times n$ mailles), et de ne substituer qu'un seul site dans la supermaille.

Cela revient à considérer que le solide se comporte comme un ensemble de molécules, chacune correspondant à une maille unitaire (ou à une supermaille).

Isotopomères multiples substitués.

Dans les calculs qui ont précédé, on a en fait calculé les constantes d'échange pour des molécules contenant les isotopes "courants" pour les éléments non échangés. Par exemple, pour le méthane, lorsqu'on a calculé $K_1(H_3)$, c'était à partir des propriétés vibrationnelles de la molécule $^{12}CH_4$, et correspondait à la constante de la réaction :



Si on prend la même constante pour $C = ^{13}C$, on aura une valeur a priori différente.

Pour estimer la contribution des espèces du méthane portant un ^{13}C au partage isotopique, on peut réaliser une décomposition similaire à la décomposition "site par site", ou celle faite en partie précédente, en considérant séparément les molécules suivant la nature de l'isotope du carbone qu'elles portent.

On peut alors écrire (cf Annexe A.2.3)

$$\begin{aligned} \beta(CH_4, H) - \beta(CH_4, H)|_{C=^{12}C} &= P(C = ^{13}C) (\beta(CH_4, H)|_{C=^{13}C} - \beta(CH_4, H)|_{C=^{12}C}) \\ &\approx P(C = ^{13}C) (K_1(H_3)|_{C=^{13}C} - K_1(H_3)|_{C=^{12}C}), \end{aligned} \quad (1.51)$$

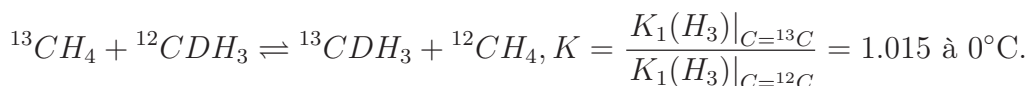
où $\beta(CH_4, H)|_{C=^{12}C}$ est le facteur β estimé en ne considérant que des espèces avec du ^{12}C , et $K_1(H_3)|_{C=^{13}C}$ est la constante de la réaction d'échange pour une molécule portant un ^{13}C .

Il reste à évaluer $K_1(H_3)|_{C=^{13}C}$. Toujours suivant la méthode de [Richet et al. \(1977\)](#), on trouve 13.02 à 0°C, à comparer à 12.82 pour le ^{12}C . En prenant $P(C = ^{13}C) = 1.1\%$ (cf Tableau 1), on trouve avec l'équation (1.51) :

$$\beta(CH_4, H) - \beta(CH_4, H)|_{C=^{12}C} \approx 22 \cdot 10^{-4}$$

soit une erreur de 0.2‰ sur $\ln \beta$, bien inférieure à l'erreur provenant de notre approximation $\beta_i \approx K_i(\check{Y}^a)$ (cf exemple page 20). En négligeant la contribution des espèces du ^{13}C , on réalise donc une erreur infime.

Cependant, cet exemple illustre la différence qu'il peut y avoir entre les constantes d'échange pour des espèces isotopiquement différentes. En général, les espèces contenant l'isotope le plus lourd (ici, le ^{13}C) "attireront" plus le deutérium, comme en témoigne la constante d'échange $K_1(H_3)$ plus élevée pour le ^{13}C . On aura en particulier l'équilibre :



Les proportions des différents isotopomères peuvent donc être reliées à la température, et servir de thermomètre isotopique interne, puisque toutes les molécules sont dans la même phase. Si les effets de ce genre sont très faibles, et nécessitent de mesurer des molécules en proportions très faibles, car contenant plusieurs isotopes rares, ils n'en suscitent pas moins un intérêt réel.

Dans une étude sur les carbonates, [Schauble et al. \(2006\)](#) montre comment la mesure des proportions des groupes $^{13}C^{18}O^{16}O_2^{2-}$, $^{13}C^{16}O_3^{2-}$, $^{12}C^{18}O^{16}O_2^{2-}$, $^{12}C^{16}O_3^{2-}$ dans un carbonate pourrait permettre de remonter à la température à laquelle il s'est formé.

Ce genre de problématique n'a pas fait l'objet d'études dans le cadre de ce travail.

Facteur β "site par site" et "d'échange total".

Dans le cadre de ce travail, on se servira donc d'une formule pour le facteur β dérivant directement des constantes d'échange sur un site donné, tous les autres sites contenant des isotopes Y^a . Tous les atomes autres que Y sont par ailleurs sous la forme isotopique la plus commune. Si la molécule (ou le solide) contient N sites différents, on peut écrire :

$$\beta(AY_N, Y) = \frac{1}{N}\beta(AY_N(i), Y), \quad (1.52)$$

avec :

$$\beta(AY_N(i), Y) = K_i(\check{Y}^a), \quad (1.53)$$

$K_i(\check{Y}^a)$ étant la constante d'échange sur le site i , tous les autres sites étant occupés par des isotopes Y^a . L'erreur commise en prenant cette formule est de l'ordre de :

$$N_v \frac{n_b}{n_a} \times \max_j(K_j^o \epsilon_j) \quad (1.54)$$

où N_v est le nombre de voisins dont la nature influence la constante d'échange sur le site i , et K_i^o et ϵ_i mesurent la moyenne et la variabilité de la constante d'échange sur le site i suivant la nature des isotopes présents sur les sites voisins. On peut estimer $\max_j(K_j^o \epsilon_j)$ en calculant deux constantes d'échange seulement (cf équation (1.37)). La validité de cette formule repose donc sur le fait que le plus souvent, les isotopes rares sont très dilués ($\frac{n_b}{n_a} \ll 1$), que la constante d'échange sur un site i donné dépend peu de son environnement ($\epsilon_i \ll 1$), et que le facteur β est une propriété locale, c'est-à-dire que l'effet sur cette constante d'échange de l'isotope présent sur un autre site décroît très vite avec la distance entre les deux sites (N_v petit). Ce critère a été estimé sur différents exemples relevant du partage de l'hydrogène. Il peut attester dans ces cas d'erreurs relativement importantes (autour de 1 ‰), mais dans les cas du partage de l'oxygène et du silicium, ces erreurs deviennent totalement négligeables (voir 3.2.1).

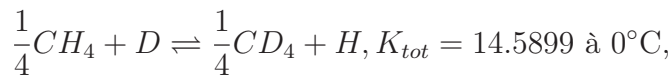
Cette approche base donc le calcul du facteur β sur celui des constantes d'échange sur un site. Elle ne correspond pas à l'approche couramment utilisée dans la littérature. On y considère en effet que le facteur β est donné par la constante d'échange total :

$$\frac{1}{N}AY_N^a + Y^b \rightleftharpoons \frac{1}{N}AY_N^b + Y^a, K_{tot} = \frac{[AY_N^b]^{1/N} [Y^a]}{[AY_N^a]^{1/N} [Y^b]}. \quad (1.55)$$

On distinguera donc le facteur β "site par site" (1.52), et le facteur β "d'échange total" $\beta = K_{tot}$. La formule "d'échange total", qui généralise la formule dérivée par Urey (1947) pour le cas du CO_2 (Epstein, 1959, Kieffer, 1982), donne souvent un résultat satisfaisant par rapport à l'expérience. Son plus grand intérêt réside dans le fait que, pour calculer par les moyens de la physique statistique les constantes d'échange impliquant plusieurs espèces isotopiques, il faut connaître les propriétés vibrationnelles de ces espèces (voir partie suivante). Donc pour calculer la constante d'échange K_{tot} , on a seulement besoin des propriétés vibrationnelles des molécules AY_N^a , AY_N^b , relativement aisées à mesurer expérimentalement, car ces espèces sont isolables, contrairement aux espèces de type $AY^bY_{N-1}^a$, qui se décomposent partiellement en $AY_2^bY_{N-2}^a$ et en AY_N^a . Pour les solides par ailleurs, s'il est possible de synthétiser un minéral à partir de ^{18}O pur puis de mesurer ses propriétés vibrationnelles, il est en revanche totalement impossible de substituer un seul type de site dans la structure par des ^{18}O . Par ailleurs, même si on y arrivait, les propriétés

vibrationnelles de cette structure seraient beaucoup plus proches de celles de la structure "normale", si bien qu'on verrait moins bien "l'effet isotopique".

La formule "d'échange total" donne cependant une erreur importante dans le cas du partage de l'hydrogène. Par exemple, dans le cas du méthane, on peut calculer la constante K_{tot} avec les données de [Richet et al. \(1977\)](#) :



soit une différence de 138‰ sur $\ln \beta$ par rapport au facteur β site par site (12.8196). Les auteurs proposent alors un terme correctif, appelé le "facteur d'excès" (excess factor, [Bottinga, 1968](#), [Richet et al., 1977](#)) faisant intervenir plusieurs constantes d'échange ainsi que le rapport isotopique naturel du deutérium, ce qui permet de retrouver la valeur donnée par la formule "site par site".

Dans le cadre de la présente méthodologie, prédictive donc totalement indépendante des données expérimentales, ces problèmes d'espèces difficilement isolables ne se posent pas. La formule "d'échange total" a néanmoins un avantage : elle est plus simple, notamment dans le cas d'un système contenant plusieurs sites inéquivalents, car elle ne nécessite le calcul que d'une constante d'échange, au lieu d'autant de constantes que de sites non équivalents. Et dans le cas où on voudrait essayer de mieux comprendre l'origine vibrationnelle du partage isotopique, il est plus facile dans un premier temps de raisonner sur les propriétés vibrationnelles de la structure totalement substituée que sur celles de chaque structure substituée sur un seul site.

Reste à savoir dans quelles conditions ces deux formules donnent le même résultat.

Il suffit pour cela que deux conditions soient vérifiées :

- 1 si les constantes d'échange $K_i(Y^a)$ varient peu d'un site à l'autre, de manière à ce qu'on puisse confondre leur moyennes arithmétiques et géométriques :

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K_i(Y^a) \approx \left[\prod_{i=1}^N K_i(Y^a) \right]^{1/N}, \quad (1.56)$$

- 2 si la constante d'échange sur le site i est totalement indépendante des isotopes présents sur les autres sites, alors on peut écrire (cf Loi 6, Annexe A.4) :

$$K_{tot} = \left[\prod_{i=1}^N K_i(Y^a) \right]^{1/N}, \quad (1.57)$$

et donc les facteurs β "site par site" et "d'échange total" sont égaux si ces deux conditions sont vérifiées.

Dans tous les cas qu'on a pu rencontrer dans cette étude, (cf 3.2), les $K_i(Y^a)$ sont suffisamment proches pour qu'on puisse confondre leurs moyennes arithmétiques et géométriques, et la formule "d'échange total" n'est en fait invalide que quand la condition 2 n'est pas respectée. C'est le cas pour l'hydrogène, dans certains cas. Dans les autres cas, la formule "d'échange total" est valide le plus souvent (cf 3.2.2). L'équation (1.57) est l'équivalent de la "Règle de la moyenne géométrique" proposée par [Urey \(1947\)](#) (Rule of the geometric Mean). Dans tous les cas, lorsque plusieurs sites sont inéquivalents, la formule site par site a l'intérêt d'exprimer le facteur β total en fonction de facteurs β "locaux", qui dépendent a priori des caractéristiques locales des sites considérés, ce qui permet de s'intéresser aux origines structurales du partage isotopique (cf 5.2).

1.1.2 Constante d'échange et fonction de partition.

Les quantités qu'il nous faut maintenant calculer sont les constantes d'échange du type :

$$A(Y_i^a, (\check{Y}^a)) + Y^b \rightleftharpoons A(Y_i^b, (\check{Y}^a)) + Y^a, K_i(\check{Y}^a) = \frac{[A(Y_i^b, (\check{Y}^a))] [Y^a]}{[A(Y_i^a, (\check{Y}^a))] [Y^b]} \quad (1.58)$$

pour la formule "site par site", et du type :

$$\frac{1}{N} A((Y^a)) + Y^b \rightleftharpoons \frac{1}{N} A((Y^b)) + Y^a, K_{tot} = \left(\frac{[A((Y^b))]}{[A((Y^a))]} \right)^{1/N} \frac{[Y^a]}{[Y^b]} \quad (1.59)$$

pour la formule "d'échange total", avec par exemple $A((Y^a))$ l'espèce isotopique ne contenant que des isotopes Y^a , $A(Y_i^b, (\check{Y}^a))$ l'espèce isotopique contenant un isotope Y^b sur le site i et des Y^a sur les autres sites. L'espèce $A((u))$ peuvent correspondre à une molécule ou à la maille d'un solide (cf remarque page 23)

La constante d'échange est, comme toute constante réactionnelle, reliée à la variation d'énergie libre associée à la réaction. Pour la réaction (1.58) on aura par exemple :

$$K_i(\check{Y}^a) = e^{-\frac{1}{\tau} \Delta F_i}, \quad (1.60)$$

avec $\tau = kT$ et ΔF_i qui correspond à la variation d'énergie libre entre les réactifs et les produits :

$$\Delta F_i = F(Y_i^b, (\check{Y}^a)) + F(Y^a) - F(Y_i^a, (\check{Y}^a)) - F(Y^b) \quad (1.61)$$

où

$$F(Y_i^b, (\check{Y}^a)), F(Y_i^a, (\check{Y}^a)), F(Y^a), F(Y^b),$$

sont les énergies libres de $A(Y_i^b, (\check{Y}^a))$, $A(Y_i^a, (\check{Y}^a))$, et des espèces monoatomiques gazeuses Y^a, Y^b .

Pour un gaz monoatomique Y^x , l'énergie libre se limite à la contribution des degrés de liberté de translation, et s'écrit (énergie libre ramenée à un atome)⁵ :

$$F(Y^x) = -kT \ln \left(\frac{2\pi m_{Y^x} kT}{h^2} \right)^{3/2} V, \quad (1.62)$$

où m_{Y^x} est la masse de l'isotope Y^x , k est la constante de Boltzmann, T est la température, h la constante de Planck, et V le volume du gaz.

Si on considère la relation entre énergie libre et fonction de partition :

$$F = -kT \ln Q, \quad (1.63)$$

on peut exprimer les énergies libres des espèces moléculaires en fonction de leurs fonctions de partition, et récrire (1.61), à l'aide de (1.62) et (1.63) :

⁵Ici, on a affaire à un gaz monoatomique parfait contenant un mélange de n_a atomes Y^a et de n_b atomes Y^b . Dans ce cas cependant l'énergie libre du gaz dans son ensemble est égale à la somme des énergies libres de deux gaz monoatomiques parfaits et "purs" de n_a atomes Y^a pour l'un et de n_b atomes Y^b pour l'autre. Les énergies libres des deux "sous-systèmes" isotopiques peuvent donc être considérées séparément.

$$\Delta F_i = -kT \ln \frac{Q(Y_i^b, (\check{Y}^a))}{Q(Y_i^a, (\check{Y}^a))} + \frac{3}{2} \ln \frac{m_{Y^a}}{m_{Y^b}}, \quad (1.64)$$

l'expression de la constante de réaction devient, en combinant les équations (1.60) et (1.64) :

$$K_i(\check{Y}^a) = \frac{Q(Y_i^b, (\check{Y}^a))}{Q(Y_i^a, (\check{Y}^a))} \left[\frac{m_{Y^a}}{m_{Y^b}} \right]^{3/2}. \quad (1.65)$$

Pour la constante d'échange total, on a :

$$K_{tot} = \left[\frac{Q((Y^b))}{Q((Y^a))} \right]^{1/N} \left[\frac{m_{Y^a}}{m_{Y^b}} \right]^{3/2}. \quad (1.66)$$

Puisqu'il n'est plus nécessaire de tenir compte de l'environnement du site, on préfère réécrire les deux formules pour le facteur β de manière plus commode, en tenant compte des expressions précédentes :

– Facteur β "site par site"

$$\beta(A, Y) = \frac{1}{N} \left(\sum_i \frac{Q(AY_{N-1}^a Y_i^b)}{Q(AY_N^a)} \right) \left[\frac{m_{Y^a}}{m_{Y^b}} \right]^{3/2}, \quad (1.67)$$

avec $AY_{N-1}^a Y_i^b$ la molécule (ou la maille cristalline) ayant un isotope Y^b sur le site i et des isotopes Y^a sur tous les autres sites, AY_N^a la molécule ayant des isotopes Y^a sur tous ses sites.

– Facteur β "de substitution totale" :

$$\beta(A, Y) = \left[\frac{Q(AY_N^b)}{Q(AY_N^a)} \right]^{1/N} \left[\frac{m_{Y^a}}{m_{Y^b}} \right]^{3/2}. \quad (1.68)$$

1.2 La fonction de partition.

Maintenant qu'on a relié le facteur β aux fonctions de partition des différentes espèces isotopiques, il reste à exprimer ces dernières dans le cadre de la mécanique statistique.

Pour un système quelconque, solide ou gazeux, avec des états accessibles (l) d'énergie E_l , la probabilité que le système soit dans un état d'énergie E_l est proportionnelle à $e^{-E_l/kT}$, avec k la constante de Boltzmann et T la température en Kelvins. La fonction de partition du système utilisée pour le calcul des propriétés thermodynamiques s'écrit alors :

$$Q = \sum_l e^{-E_l/kT} \quad (1.69)$$

Celle-ci est reliée à l'énergie libre du système par la relation :

$$F \equiv -kT \ln Q, \quad (1.70)$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température (en Kelvins).

1.2.1 Phase gazeuse

Pour une phase gazeuse moléculaire (dans l'approximation du gaz parfait), dans l'approximation harmonique, les contributions des niveaux translationnels, rotationnels et vibrationnels peuvent se factoriser selon [Richet et al. \(1977\)](#) :

$$Q = Q_{tr}Q_{rot}Q_{vib} \quad (1.71)$$

La contribution translationnelle est identique à celle du gaz monoatomique (équation (1.62)), et s'écrit donc :

$$Q_{tr} = \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} V, \quad (1.72)$$

où M est la masse atomique de la molécule (en u.s.i), k est la constante de Boltzmann, T est la température, h la constante de Planck, et V le volume occupé par le gaz.

La contribution vibrationnelle s'écrit :

$$Q_{vib} = \prod_i \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}, \quad (1.73)$$

avec ν_i une fréquence vibrationnelle harmonique de la molécule isolée.

La contribution rotationnelle peut se factoriser en une partie classique et en un terme correctif de nature quantique :

$$Q_{rot} = Q_{rot}^{class} Q^{corr}, \quad (1.74)$$

avec

$$Q_{rot}^{class} = \left[\frac{\pi}{\sigma_A \sigma_B \sigma_C} \right]^{1/2} 6, \quad (1.75)$$

$$Q^{corr} = 1 + \frac{1}{6} \left(\sigma_A + \sigma_B + \sigma_C - \frac{\sigma_A \sigma_B}{2\sigma_C} - \frac{\sigma_B \sigma_C}{2\sigma_A} - \frac{\sigma_C \sigma_A}{2\sigma_B} \right), \quad (1.76)$$

$$\sigma_x = \frac{\hbar^2}{2kT I_x} \quad (1.77)$$

avec I_x le moment d'inertie de la molécule le long de l'axe x ([Stripp and Kirkwood, 1951](#)).

Les moments d'inertie sont calculés à partir de la structure de la molécule sur laquelle on fait le calcul (éventuellement la structure relaxée si c'est sur elle qu'on fait le calcul). La correction quantique à la fonction de partition rotationnelle est nécessaire seulement dans les cas où σ_x est non négligeable devant 1. Plus précisément, elle n'est importante que si σ_x change beaucoup entre deux espèces isotopiques. C'est le cas uniquement pour le facteur β de l'hydrogène pour l'eau gazeuse, car σ_x est très différent dans $H_2^{16}O$ et dans $HD^{16}O$.

Les corrections anharmoniques peuvent avoir des effets importants dans le cas du partage de l'hydrogène ([Richet et al., 1977](#)). Cependant, les corrections anharmoniques sont le plus souvent très lourdes numériquement. Elles peuvent cependant être évaluées pour les molécules pour lesquelles les constantes moléculaires ont été mesurées par spectroscopie. Elles sortent du cadre de cette étude. Leur effet potentiel sera néanmoins envisagée dans la section 3.3.

⁶En général, on trouve cette équation avec un facteur $\frac{1}{s}$ en plus, s correspondant au "nombre de symétrie" de la molécule, et relié au fait que les différents sites de la molécule sont indiscernables. Dans la mesure où ici, on considère tous les sites comme discernables, ce facteur n'apparaît pas.

1.2.2 Solide cristallin.

Dans un solide périodique, les fréquences phononiques $\nu_{\mathbf{q},i}$ sont identifiées par un vecteur de l'espace réciproque \mathbf{q} et par un indice de branche phononique $i = 1, 3N^{at}$, où N^{at} est le nombre d'atomes dans la maille unitaire. La fonction de partition harmonique pour une maille unitaire s'écrit :

$$Q = \left[\prod_{i=1}^{3N^{at}} \prod_{\{\mathbf{q}\}}^* \frac{e^{-h\nu_{\mathbf{q},i}/(2kT)}}{1 - e^{-h\nu_{\mathbf{q},i}/(kT)}} \right]^{1/N_q} \quad (1.78)$$

Ici, le deuxième produit est pratiquement réalisé sur une grille uniforme, de \mathbf{q} vecteurs de la première zone de Brillouin, avec N_q suffisamment large pour que le résultat soit convergé. La notation $\prod \prod^*$ indique que le double produit est réalisé pour toutes les fréquences à l'exception des trois fréquences acoustiques à $\mathbf{q} = 0$ ⁷, qui sont égales à zéro.

1.2.3 Théorème de Teller-Redlich et "règle du produit à haute température"

La formule pour le facteur β "d'échange total" d'un solide cristallin, résultant des équations (1.68) et (1.78) peut se récrire :

$$\begin{aligned} \beta(AY_N, Y) &= \left(\frac{\left[\prod_{i=1}^{3N^{at}} \prod_{\{\mathbf{q}\}}^* \frac{e^{-h\nu_{\mathbf{q},i}^*/(2kT)}}{1 - e^{-h\nu_{\mathbf{q},i}^*/(kT)}} \right]^{1/N_q}}{\left[\prod_{i=1}^{3N^{at}} \prod_{\{\mathbf{q}\}}^* \frac{e^{-h\nu_{\mathbf{q},i}/(2kT)}}{1 - e^{-h\nu_{\mathbf{q},i}/(kT)}} \right]^{1/N_q}} \right)^{1/N} \times \left[\frac{m}{m^*} \right]^{3/2} \\ &= \left[\prod_{i=1}^{3N^{at}} \prod_{\{\mathbf{q}\}}^* \frac{e^{-h\nu_{\mathbf{q},i}^*/(2kT)}}{1 - e^{-h\nu_{\mathbf{q},i}^*/(kT)}} \frac{1 - e^{-h\nu_{\mathbf{q},i}/(kT)}}{e^{-h\nu_{\mathbf{q},i}/(2kT)}} \right]^{1/(N_q N)} \times \left[\frac{m}{m^*} \right]^{3/2}, \quad (1.79) \end{aligned}$$

où on a appelé m^*, ν^* la masse et les fréquences de vibration de l'espèce isotopique contenant l'isotope rare (précédemment appelé Y^b), et N_{at} le nombre d'atomes dans une maille..

Le facteur β étant une constante de partage isotopique, il doit tendre vers 1 (donc le partage devenir nul) lorsque la température tend vers l'infini⁸.

On égalise donc à 1 la limite haute température de l'équation (1.79) :

$$1 = \left[\frac{m}{m^*} \right]^{3/2} \times \left[\prod_{i=1}^{3N^{at}} \prod_{\{\mathbf{q}\}}^* \frac{\nu_{\mathbf{q},i}}{\nu_{\mathbf{q},i}^*} \right]^{1/(N_q N)}, \quad (1.80)$$

⁷Qui correspondent par convention à $i=1,2,3$.

⁸Comme indiqué en introduction, ceci est relié au fait que le partage isotopique est du aux comportements quantiques du matériau : à haute température ($\frac{h\nu}{kT} \ll 1$), le système se comporte de manière classique, et le partage doit être nul.

Cette équation s'appelle "Règle du produit haute température" (High-temperature product rule). On peut donc réécrire (1.79) :

$$\beta_{ht}(AY_N, Y) = \left[\prod_{i=1}^{3N^{at}} \prod_{\{q\}}^* \frac{\nu_{q,i}^* e^{-h\nu_{q,i}^*/(2kT)}}{\nu_{q,i}^* 1 - e^{-h\nu_{q,i}^*/(kT)}} \frac{1 - e^{-h\nu_{q,i}/(kT)}}{e^{-h\nu_{q,i}/(2kT)}} \right]^{1/(N_q N)}. \quad (1.81)$$

On note β_{ht} (pour : "limite haute température") afin de le distinguer de (1.79).

Nous avons vérifié que les équations (1.79) et (1.81) donnent le même résultat (à 0.01% près).

La version de (1.80) pour des molécules, plus connue sous l'appellation de "Théorème de Teller-Redlich" (Redlich, 1935, Urey, 1947, Lloyd et al., 1986, Schaad et al., 1999), s'écrit :

$$\frac{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3}{\sigma_1^* \sigma_2^* \sigma_3^*} \left(\frac{M^*}{M} \right)^{3/2} \left(\frac{m}{m^*} \right)^{3N/2} \prod_i \frac{\nu_i}{\nu_i^*} = 1, \quad (1.82)$$

où N est le nombre de sites sur la molécule, M^x la masse de la molécule entière, m^x la masse des isotopes, et les autres notations ont déjà été introduites (équations (1.62), (1.75)).

Dans le cas de méthodologies employant des modèles vibrationnels simplifiés, l'équation (1.80), relative aux solides cristallins, n'est parfois pas vérifiée avec les données dont on dispose. Le facteur β ne tend donc pas vers 1 à T infini. Pour l'imposer, on modifie certaines fréquences⁹ de manière à obtenir (1.80) (Becker, 1971 ; Kieffer, 1982 ; Chacko et al., 1991 ; Chacko et al., 2001), ou on prend tout simplement (1.81) en lieu et place de (1.79) (Schauble et al., 2006).

1.3 Calcul des propriétés vibrationnelles harmoniques d'un minéral par les méthodes ab initio

Les formules analytiques reliant le facteur α aux propriétés vibrationnelles harmoniques ayant été mis en place dans les sections précédentes, il reste à déterminer les propriétés vibrationnelles des structures considérées.

Les méthodes ab initio permettent de calculer l'énergie ainsi que la densité d'état de l'état fondamental du matériau en résolvant les équations de Schrödinger. Grâce à la théorie de la réponse linéaire, implémentée dans le cadre de la DFT, on parvient par ailleurs à calculer les dérivées de l'énergie du système par rapport à différents paramètres du système (champ électrique, déplacements atomiques). Le calcul des propriétés vibrationnelles se ramène au calcul de dérivées de l'énergie.

Le contexte particulier de ces méthodes, relativement au programme employé, est que nous considérons un matériau infini et périodique, et que les quantités telles la densité électronique, les fonctions d'onde et plus généralement les états du système sont décrits sur des bases d'ondes planes. Ceci permet l'usage de nombreux outils numériques qui améliorent l'efficacité du calcul.

⁹Par exemple le shift isotopique pour les modes acoustiques du quartz : Chacko et al. (2001).

1.3.1 Dynamique cristalline et DFT : équations.

Schrödinger et Born-Oppenheimer.

Soit un ensemble N_{at} d'atomes dont les noyaux, repérés par un index I variant de 1 à N_{at} , sont situées aux positions \mathbf{R}_I , où \mathbf{R}_I est le vecteur de coordonnées cartésiennes \mathbf{R}_I^α , $\alpha = x, y, z$. On note $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_I\}$ l'ensemble de toutes les coordonnées nucléaires. Quantiquement, on a donc un système de N_{at} noyaux, et d'autant d'électrons qu'il en faut pour annuler la charge de tous les noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer, ou approximation adiabatique (Born and Oppenheimer, 1927, Martin, 2004, Appendix C), nous permet de découpler les mouvements des noyaux des mouvements électroniques dans ce système, ce qui nous permet d'écrire l'énergie du système comme une fonction de \mathbf{R} seulement, et l'hamiltonien décrivant les mouvements des noyaux s'écrit :

$$H_N = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{P}_I^2 + E_{BO}(\mathbf{R}), \quad (1.83)$$

où les \mathbf{P}_I sont les impulsions de chaque noyau, et $E_{BO}(\mathbf{R})$ est l'énergie à positions ioniques figées (Clamped-ion energy) du système électronique. L'espace des $E_{BO}(\mathbf{R})$ est plus couramment appelé la *surface d'énergie de Born-Oppenheimer* (Born-Oppenheimer energy surface). Concrètement, $E_{BO}(\mathbf{R})$ est l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons se déplaçant dans le champ créé par les noyaux *fixes* placés en \mathbf{R}_I . L'hamiltonien de ce système d'électrons, qui dépend de manière paramétrique des positions ioniques, s'écrit :

$$H_{BO}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + E_N(\mathbf{R}), \quad (1.84)$$

avec Z_I la charge du noyau I , $-e$ la charge de l'électron, et $E_N(\mathbf{R})$ l'énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux :

$$E_N(\mathbf{R}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (1.85)$$

$E_{BO}(\mathbf{R})$ est la plus petite valeur propre de l'hamiltonien $H_{BO}(\mathbf{R})$, et valeur propre de l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien $H_{BO}(\mathbf{R})$. La résolution de cette équation peut se faire dans le cadre de la DFT, qui reformule l'équation de Schrödinger en termes de densité électronique, et d'un problème à une seule particule (équations de Kohn et Sham).

Pour résoudre l'équation du mouvement des noyaux (1.83), il faudrait donc résoudre $E_{BO}(\mathbf{R})$ sur l'ensemble de la surface d'énergie de Born-Oppenheimer, ou du moins numériquement sur une grille suffisamment grande échantillonnant cette surface. On préfère avoir recours à d'autres approximations qui permettent un traitement numériquement beaucoup plus léger.

L'approximation harmonique :

L'approximation harmonique consiste essentiellement en un développement à l'ordre deux de l'énergie $E_{BO}(\mathbf{R})$ autour de la position d'équilibre des noyaux, qu'on notera \mathbf{R}_{oI} . On considère donc connue la position des noyaux $\mathbf{R}_o \equiv \{\mathbf{R}_{oI}\}$ pour laquelle $E_{BO}(\mathbf{R})$ est minimale, et vaut $E_o = E_{BO}(\mathbf{R}_o)$.

Si on considère que les atomes se déplacent peu au cours de leur vibration, par rapport à l'étendue du puits de potentiel dans lequel ils se trouvent, on peut développer l'énergie $E_{BO}(\mathbf{R})$ autour de la position \mathbf{R}_o :

$$E_{BO}(\mathbf{R}) = E_o + \sum_I \left. \frac{\partial E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_o} \mathbf{u}_I + \sum_{IJ} \mathbf{u}_I \left. \frac{\partial^2 E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_o} \mathbf{u}_J + o(\mathbf{u}^2), \quad (1.86)$$

avec $\mathbf{u}_I = \mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{oI}$, le vecteur déplacement de l'atome I par rapport à sa position d'équilibre, et $\mathbf{u} \equiv \{\mathbf{u}_I\}$. Les dérivées sont toutes estimées à la position d'équilibre \mathbf{R}_o . On omettra de le préciser dans les équations suivantes.

Comme \mathbf{R}_o est la position d'équilibre, les forces agissant sur chaque noyau doivent s'annuler :

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = 0. \quad (1.87)$$

Le premier ordre du développement (1.86) est donc nul. L'hamiltonien des noyaux (équation (1.83)) s'écrit donc au deuxième ordre :

$$H_N = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{P}_I^2 + \sum_{IJ} \mathbf{u}_I \frac{\partial^2 E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_I \partial \mathbf{u}_J} \mathbf{u}_J, \quad (1.88)$$

Si on définit la matrice des constantes de force interatomiques $C_{IJ}^{\alpha\beta}$, réintroduisant au passage les indices cartésiens :

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_{I,\alpha} \partial \mathbf{u}_{J,\beta}}, \quad (1.89)$$

où $\mathbf{u}_{I,\alpha}$, $\alpha = x, y, z$ sont les coordonnées cartésiennes du vecteur \mathbf{u}_I . L'équation (1.88) se réécrit :

$$H_N = \sum_{I,\alpha} \frac{1}{2M_I} \mathbf{P}_{I,\alpha}^2 + \sum_{I,J,\alpha,\beta} \mathbf{u}_{I,\alpha} C_{IJ}^{\alpha\beta} \mathbf{u}_{J,\beta}, \quad (1.90)$$

Les déplacements solutions de cet hamiltonien (qui correspondent également à ses vecteurs propres) sont de la forme :

$$\mathbf{u}_I(\tau) = \text{Re} [\mathbf{u}_I^o e^{-i\omega_n \tau}] \quad (1.91)$$

où τ est le temps, ω_n est une fréquence de vibration et \mathbf{u}_I^o est l'amplitude du mouvement de l'atome I. Les solutions sont donc des mouvements d'ensemble de tous les atomes à la même fréquence ω_n . Si on note \mathbf{u}^o le vecteur constitué des amplitudes du mouvement de chaque atome, les fréquences des modes et les déplacements atomiques correspondants sont les solutions de l'équation matricielle :

$$\omega_n^2 \mathbf{w}^o = \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} C_{IJ}^{\alpha\beta} \mathbf{w}^o, \quad (1.92)$$

où $\mathbf{w}_{I,\alpha}^o = \frac{1}{\sqrt{M_I}} \mathbf{u}_{I,\alpha}^o$

On peut voir alors que seules $3N_{at}$ fréquences ω_n sont solutions, correspondant à autant de modes caractérisés par les déplacements atomiques $\mathbf{u}^o(n)$.

La signification physique du développement (1.86) est assez simple : on considère que les atomes se déplacent peu de leur position d'équilibre, par rapport à la dimension du puits de potentiel dans lequel ils sont "piégés". Cette approximation est en général bien vérifiée, sauf dans deux cas : quand la température est élevée, le déplacement atomique dû à l'agitation thermique est important ; et lorsque l'atome concerné est très léger (cas de l'hydrogène), son déplacement même à température nulle (mouvement de point zéro) entraînera une différence non négligeable entre sa fréquence de vibration harmonique et sa fréquence de vibration réelle, et également entre ses propriétés thermodynamiques calculées dans le cadre de l'approximation harmonique et réelles (voir 3.3).

Le cas du solide cristallin :

Dans le cas d'un solide cristallin, les positions atomiques sont repérées par un indice I , qui indique la maille unitaire l (indice de Bravais) auquel appartient l'atome, et la position s de l'atome dans la maille unitaire : $I \equiv \{l, s\}$. La position de l'atome I est donc donnée par

$$\mathbf{R}_I = \mathbf{R}_l + \tau_s + \mathbf{u}_s(l), \quad (1.93)$$

où \mathbf{R}_l est la position de la l ème maille unitaire, τ_s la position d'équilibre à l'intérieur de la maille, et $\mathbf{u}_s(l)$ repère la déviation de l'atome par rapport à sa position d'équilibre. L'ensemble des vecteurs \mathbf{R}_I constitue le réseau de Bravais.

L'hamiltonien des noyaux (équation (1.88)) se réécrit :

$$H_N = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{P}_I^2 + \sum_{l,s,m,t} \mathbf{u}_s(l) \frac{\partial^2 E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_s(l) \partial \mathbf{u}_t(m)} \mathbf{u}_t(m), \quad (1.94)$$

et la matrice des constantes de force (1.89) :

$$C_{l,s,m,t}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_{s,\alpha}(l) \partial \mathbf{u}_{m,\beta}(t)}, \quad (1.95)$$

Comme le système est invariant par la translation de vecteur \mathbf{R}_l , l quelconque, la matrice des constantes de force interatomiques ne dépend de \mathbf{R}_l et \mathbf{R}_m qu'au travers de la différence $\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m$:

$$C_{l,s,m,t}^{\alpha\beta} \equiv C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m), \quad (1.96)$$

où on a redéfini la notation de la matrice des constantes de force pour tenir compte de sa propriété d'invariance par translation : $C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l)$ est (la composante (α, β) de) la constante de force entre des atomes de type s et t situés dans des mailles distantes de \mathbf{R}_l .

Dans ce cas, on montre que les mouvements atomiques solutions de l'hamiltonien H_N sont de la forme :

$$\mathbf{u}_s^n(l, \tau) = \text{Re} \left[\epsilon_s^n(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l - \omega_n(\mathbf{q})\tau)} \right], \quad (1.97)$$

où τ est le temps, n est l'indice du mode variant entre 1 et $3N_{at}$, N_{at} étant ici le nombre d'atomes *par maille unitaire*, \mathbf{q} le vecteur d'onde et $\epsilon_s^n(\mathbf{q})$ correspond à l'amplitude (et à la direction) du déplacement de l'atome s . Le vecteur $\epsilon^n(\mathbf{q})$ correspondant à toutes ces amplitudes est appelé le vecteur polarisation du mode. Un mode correspond à un déplacement d'ensemble de tous les atomes, chaque atome (l, s) étant déplacé du vecteur $\mathbf{u}_s^n(l, \tau)$ au moment τ . Par rapport au cas des atomes isolés (partie précédente, équation

(1.91)), la périodicité du système fait que les mouvements atomiques dans des mailles séparées sont liés, pour un mode donné, au travers du vecteur d'onde \mathbf{q} .

L'équation (1.94) se résout comme (1.90), en tenant compte de l'invariance par translation de $\mathbf{u}_s(l)$ (Ashcroft and Mermin, 1976, Appendix L). Les fréquences phononiques $\omega_n(\mathbf{q})$ et les vecteurs polarisation sont alors solutions du système matriciel :

$$\omega_n^2(\mathbf{q})\mathbf{w}^n(\mathbf{q}) = \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})\mathbf{w}^n(\mathbf{q}), \quad (1.98)$$

avec

$$\mathbf{w}_{s,\alpha}^n(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_s}}\epsilon_{s,\alpha}^n(\mathbf{q})$$

où $\epsilon_{s,\alpha}^n(\mathbf{q})$ sont les coordonnées cartésiennes du vecteur polarisation $\epsilon_s^n(\mathbf{q})$ (équation (1.97)), et où $\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ est ici la transformée de Fourier de la matrice des constantes de force :

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \equiv \sum_{\mathbf{R}_l} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l) \quad (1.99)$$

où la somme est réalisée sur les vecteurs du réseau de Bravais. $\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ est appelée la matrice dynamique. L'espace des vecteurs \mathbf{q} peut être ici limité à la première zone de Brillouin, maille unitaire de l'espace réciproque du réseau de Bravais.

DFPT et calcul des dérivées de l'énergie :

La Théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT, pour Density Functional Perturbation Theory), en adaptant les principes de la méthode des perturbations au formalisme de la DFT, permet un calcul efficace des dérivées de l'énergie de Born-Oppenheimer, valeurs propres de l'hamiltonien (1.84). Dans le cadre de cette théorie, le calcul de la dérivée de l'énergie $E_{BO}(\mathbf{R})$ par rapport à un paramètre donné est d'un coût computationnel comparable au calcul de l'état non perturbé (i.e. de $E_{BO}(\mathbf{R}_o)$ seul). Pour calculer la matrice dynamique en un point \mathbf{q} donné, d'après l'équation (1.99), il faudrait calculer théoriquement un grand nombre de dérivées de l'énergie : tous les $C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l)$. Il existe cependant un moyen de réduire ce calcul à celui d'une seule dérivée.

La matrice dynamique $\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ peut en effet être vue comme la dérivée seconde de l'énergie $E_{BO}(\mathbf{R})$ par rapport à une distortion de la maille d'un vecteur d'onde donnée :

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{\partial^2 E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial u_{s,\alpha}^*(\mathbf{q}) \partial u_{t,\beta}(\mathbf{q})}, \quad (1.100)$$

où le vecteur $\mathbf{u}_s(\mathbf{q})$ est défini par le motif de distortion :

$$\mathbf{R}_I[\mathbf{u}_s(\mathbf{q})] = \mathbf{R}_l + \tau_s + \mathbf{u}_s(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l}. \quad (1.101)$$

Cette formule pour la matrice dynamique est particulièrement bien adaptée au calcul utilisant des bases d'ondes planes. On peut donc, en utilisant la DFPT, calculer la matrice dynamique pour n'importe quel vecteur \mathbf{q} de la zone de Brillouin. Si on a n atomes par maille, il faudra calculer n^2 dérivées pour déterminer l'ensemble de la matrice dynamique, et le calcul prendra donc n^2 fois plus de temps qu'un calcul d'énergie.

Pour obtenir les propriétés vibrationnelles complètes d'un isolant, on a besoin également de connaître ses propriétés diélectriques, qui correspondent à l'effet d'un champ

homogène¹⁰ appliqué au système. En effet, dans un isolant, lorsqu'un champ électrique est appliqué au système, il entraîne un déplacement de charge et la formation de dipôles. Pour un système continu, ces dipôles induits correspondent au champ de polarisation \mathbf{P} , lui aussi homogène. La polarisation induite entraîne à son tour l'apparition d'un champ induit dans le matériau, qui s'oppose au champ appliqué.

Si \mathbf{E}_0 est le champ appliqué, le champ "écranté" par le champ induit s'écrira :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - 4\pi\mathbf{P}$$

Le champ \mathbf{E} est le champ effectivement ressenti par les électrons.

La polarisation, elle, peut s'exprimer en fonction des déplacements atomiques induits ainsi que du champ écranté :

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\Omega} \sum_s e\mathbf{Z}_s^* \mathbf{u}_s + \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} \mathbf{E} \quad (1.102)$$

où \mathbf{Z}_s^* est appelé la charge efficace, ϵ_∞ est la constante diélectrique, Ω le volume d'une maille du cristal.

Concrètement, $e\mathbf{Z}_s^* \mathbf{u}_s$ est le dipôle induit si on déplace, sans champ appliqué au système, l'atome s de sa position d'équilibre du vecteur déplacement \mathbf{u}_s . Et $\frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} \mathbf{E}$ est le dipôle induit par le champ \mathbf{E} à positions atomiques fixées.

Dans le cadre de la DFPT, on peut calculer la polarisation induite, et les charges efficaces ainsi que la constante diélectrique s'expriment en fonction des dérivées de cette polarisation :

$$eZ_s^{*\alpha\beta} = \Omega \left. \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_s^\beta(\mathbf{q}=0)} \right|_{\mathbf{E}=0}, \quad (1.103)$$

$$\epsilon_\infty^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \left. \frac{\partial P_\alpha}{\partial \mathbf{E}_\beta} \right|_{\mathbf{u}_s(\mathbf{q}=0)=0}, \quad (1.104)$$

Matrice à $\mathbf{q} = 0$, fréquences LO et TO.

En théorie, on peut donc calculer n'importe quelle matrice dynamique dans toute la zone de Brillouin, à partir de l'équation (1.100). En fait, un problème particulier se pose pour le calcul de la matrice dynamique au point Γ ($\mathbf{q}=0$). Ce problème vient à l'origine des termes d'interaction coulombiens présents dans l'hamiltonien électronique (1.84). Ces termes représentent en effet des quantités divergentes pour un système infini, et doivent faire l'objet d'un traitement particulier pour être pris en compte correctement. Il s'agit de la méthode des sommes d'Ewald, résumée dans [Martin \(2004\)](#), Appendix F. Par cette méthode, on arrive en partie à regrouper les différentes quantités divergentes en grandeurs calculables, à l'exception de la composante de Fourier de vecteur $\mathbf{q}=0$ du potentiel électrostatique, qui correspond à un champ macroscopique homogène. Le potentiel électrostatique dont dérive ce champ, $V = \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$, est en effet une quantité non définie pour un système infini.

Le calcul de l'énergie et des matrices dynamiques est donc réalisé à *champ macroscopique nul*. Pour le calcul de la matrice dynamique à n'importe quel point $\mathbf{q} \neq 0$, ceci ne

¹⁰C'est-à-dire constant dans tout le matériau.

pose aucun problème, car la composante $\mathbf{q} = 0$ du potentiel ne participe pas à la matrice dynamique à $\mathbf{q} \neq 0$.

Pour des déplacements atomiques correspondant à un mode de vecteur \mathbf{q} proche de 0, dans un isolant, si la direction du déplacement est parallèle au vecteur \mathbf{q} (modes longitudinaux), les déplacements atomiques correspondant au mode entraînent l'apparition d'une polarisation et d'un champ macroscopique induit correspondant aux charges efficaces présentées plus haut. Ce champ induit interagit avec les charges déplacées et modifie la fréquence de vibration des atomes considérés. Pour un mode donné, la limite de la fréquence $\omega_n(\mathbf{q})$ pour $\mathbf{q} \rightarrow 0$ va donc dépendre de la direction avec laquelle \mathbf{q} tend vers 0.

Ce comportement correspond à un caractère fortement non-analytique de la matrice dynamique au point $\mathbf{q} = 0$. Une fonction analytique en un point est une fonction continue et infiniment dérivable en ce point. En l'occurrence, la matrice dynamique n'est même pas *continue* en $\mathbf{q} = 0$: la limite de la matrice dynamique pour $\mathbf{q} \rightarrow 0$ dépend de la direction dans laquelle on fait tendre le vecteur \mathbf{q} vers 0.

On peut cependant contourner ce problème et exprimer la matrice dynamique *près* du point Γ (i.e. pour $\mathbf{q} \rightarrow 0$), en la séparant en une partie analytique et une partie non-analytique (Born and Huang, 1954 ; Cochran and Cowley, 1962 ; Pick, 1970) :

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = {}^{an}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) + {}^{na}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}), \quad (1.105)$$

où ${}^{an}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ est la matrice dynamique calculée avec un champ macroscopique nul, et :

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} {}^{na}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{\Omega} e^2 \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}_s^*)_\alpha (\mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}_t^*)_\beta}{\mathbf{q} \cdot \epsilon^\infty \cdot \mathbf{q}}. \quad (1.106)$$

Ici, toutes les quantités présentes dans (1.106), à savoir les charges efficaces et le tenseur diélectrique, peuvent être calculées dans le cadre de la DFPT (voir partie précédente). On voit que la quantité ${}^{na}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ tend pour $\mathbf{q} \rightarrow 0$ vers une limite, non nulle, qui dépend de la direction de \mathbf{q} .

Dans ce travail, on définira deux types de fréquences au point Γ , les fréquences TO (pour transverse optique), qui correspondent aux valeurs propres de la partie analytique ${}^{an}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$, et les fréquences LO (pour longitudinales optiques), calculées par diagonalisation de la matrice dynamique issue de (1.105), en faisant tendre \mathbf{q} vers 0 pour une direction particulière. Concrètement, lorsque l'on prend trois directions correspondant à des axes de symétrie du cristal (en général ce sont les vecteurs de base du réseau réciproque), et que l'on diagonalise la limite de matrice dynamique pour $\mathbf{q} \rightarrow 0$ dans ces trois directions, on obtient trois fréquences pour un même mode. Deux de ces fréquences ont une valeur égale ou très proche de la fréquence TO, et correspondent à des modes n'entraînant pas (ou très peu) de polarisation macroscopique, la troisième tend vers une valeur très différente, et est prise pour la fréquence LO. Ces valeurs des fréquences LO et TO peuvent ensuite être comparées aux mesures expérimentales.

Le nom donné à ces deux fréquences vient du fait que dans les solides simples tels GaAs, on peut distinguer deux fréquences bien distinctes correspondant à un même déplacement atomique, l'une correspondant à une onde vibrationnelle transversale (onde TO), c'est-à-dire pour laquelle le vecteur d'onde de propagation est perpendiculaire au déplacement atomique, et qui est deux fois dégénérée, et l'autre correspondant à une onde vibrationnelle longitudinale (onde LO), c'est-à-dire pour laquelle le vecteur d'onde de propagation est cette fois parallèle aux déplacements atomiques.

Interpolation de Fourier :

Pour déterminer l'ensemble des propriétés vibrationnelles du matériau, il nous faut connaître la matrice dynamique en tout point de la zone de Brillouin, ou du moins, sur une grille de points suffisamment grande. Comme la matrice dynamique est une grandeur variant lentement à l'échelle de la zone de Brillouin, on préfère avoir recours à des techniques d'interpolation, qui permettent, à partir du calcul "exact" de quelques matrices dynamiques, d'obtenir toutes les autres "approximativement". Celle utilisée ici, dite interpolation de Fourier, est basée sur un calcul de la matrice des constantes de force à partir des matrices dynamiques calculées sur une grille régulière de la première zone de Brillouin.

La matrice des constantes de force est en effet la transformée de Fourier inverse de la matrice dynamique :

$$C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l) = \frac{2\pi}{\Omega_o} \int_{BZ} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l} d\mathbf{q}. \quad (1.107)$$

Pour la calculer exactement il faudrait connaître l'ensemble des matrices dynamiques dans toute la zone de Brillouin. En raison du coût d'un calcul de matrice dynamique, on ne peut concrètement les obtenir que pour un nombre réduit de points \mathbf{q} . On utilise donc une transformée de Fourier discrète, en remplaçant l'intégrale dans (1.107) par une somme sur une grille régulière $l \times m \times n$ de points de la zone de Brillouin. Les matrices dynamiques ont donc seulement à être calculées sur cette grille. La transformée de Fourier discrète donne des constantes de force approximatives dans une supermaille correspondant à $l \times m \times n$ maille unitaires, en-dehors de cette boîte, on impose que celles-ci soient nulles :

$$\begin{aligned} \hat{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l) &= \frac{1}{N_q} \sum_{q \in \text{grille } l \times m \times n} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l} \text{ si } \mathbf{R}_l + \tau_s - \tau_t \in \text{supermaille } l \times m \times n \\ &= 0 \text{ en-dehors de la supermaille.} \end{aligned} \quad (1.108)$$

L'idée est de se servir de cette matrice des constantes de force approximée $\hat{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l)$ pour obtenir ensuite l'ensemble des matrices dynamiques par transformation de Fourier (on remplace $C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l)$ par $\hat{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l)$ dans (1.99)). C'est cette méthodologie qui porte le nom d'interpolation de Fourier : aux points où la matrice dynamique a déjà été calculée, on retombe sur les mêmes matrices, aux points où elles ne l'ont pas été, on retombe sur des matrices approximatives, très proches des matrices réelles si $\hat{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l)$ donne $C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l)$ avec une bonne précision.

Or cette précision dépend directement de la manière dont décroissent les constantes de force avec la distance \mathbf{R}_l : si $C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l)$ est effectivement négligeable en-dehors de la supermaille $l \times m \times n$, c'est-à-dire si les constantes de force ne dépassent pas une certaine portée, $\hat{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l)$ constitue une très bonne approximation.

La manière dont décroissent les constantes de force avec la distance \mathbf{R}_l est reliée aux propriétés analytiques de la matrice dynamique¹¹ : si cette dernière était une fonction analytique, les constantes de force décroîtraient de manière exponentielle. Comme on l'a vu dans la partie précédente, dans les solides isolants, et du fait de l'existence de charges efficaces non nulles, le champ macroscopique induit par les charges efficaces, qui

¹¹En vertu du théorème qui dit que la transformée de Fourier d'une fonction analytique et une fonction décroissant exponentiellement.

correspond à une interaction à très longue distance, entraîne un comportement fortement non analytique de la matrice dynamique. Plus précisément, la limite de la matrice non-analytique (1.106) correspond à une interaction dipole-dipole décroissant en $1/d^3$ (d étant la distance entre deux atomes). En effet, un dipole est créé lorsqu'un atome se déplace de sa position d'équilibre, et le coefficient de proportionnalité entre le dipole et le déplacement est la charge efficace correspondante. On peut montrer que la contribution des interactions dipole-dipole à la matrice dynamique dans un matériau diélectrique prend la forme (1.106) (Cochran and Cowley, 1962). Cependant, si on annule la charges efficace de l'atome, le déplacement atomique va créer quand même un quadrupole ou un octupole, avec une interaction quadrupole-quadrupole en $1/d^5$, ou une interaction quadrupole-dipole en $1/d^4$, qui vont contribuer à un comportement non-analytique de la matrice dynamique. Le caractère non-analytique correspondant à l'interaction dipole-dipole est cependant le plus fort, et on s'attache avant tout à prendre en compte l'effet de ce dernier.

L'idée va être de traiter cette interaction dipole-dipole à part, de manière à ce que la matrice dynamique "restante" corresponde à des interactions de suffisamment courte distance pour que la transformée de Fourier discrète donne un bon résultat. Pour cela, on construit une matrice dynamique ${}^{DD}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$, et une matrice des constantes de force ${}^{DD}C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l)$, correspondants aux interactions dipole-dipole (voir Gonze and Lee, 1997 pour la dérivation complète). Ensuite, on définit des matrices dynamiques "courte distance" (CD), en retirant aux matrices dynamiques la contribution des interactions dipole-dipole :

$${}^{CD}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - {}^{DD}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}).$$

Les transformées de Fourier de ces matrices dynamiques "courte distance", approximées par transformée de Fourier discrète :

$$\begin{aligned} {}^{CD}\hat{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l) &= \frac{1}{N_q} \sum_{q \in \text{grille } l \times m \times n} {}^{CD}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l} \text{ si } \mathbf{R}_l + \tau_s - \tau_t \in \text{supermaille } l \times m \times n \\ &= 0 \text{ en-dehors de la supermaille.} \end{aligned} \quad (1.109)$$

sont donc supposées décroître au moins en $1/d^4$. Les constantes de force totales sont ensuite données par :

$$\hat{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l) = {}^{CD}\hat{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l) + {}^{DD}C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l)$$

Cette technique permet de décomposer la matrice dynamique en une partie longue portée et une partie courte portée, et permet aussi d'interpoler aisément les matrices dynamiques dans toute la zone de Brillouin, par la formule :

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}_l \in sm(l \times m \times n)} {}^{CD}\hat{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l} + {}^{DD}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}). \quad (1.110)$$

Remarques :

- La matrice dynamique "courte distance" ${}^{CD}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ est *continue* à $\mathbf{q}=0$, puisqu'on lui a enlevé la contribution de l'interaction dipole-dipole, mais elle n'est pas analytique pour autant (c'est-à-dire qu'au moins une de ses dérivées n'est pas nulle), du fait de la présence des autres interactions électrostatiques. On a donc bien enlevé "le plus gros" de la non-analyticité de la matrice dynamique, puisqu'on l'a rendue continue en $\mathbf{q}=0$ alors qu'elle ne l'était même pas.

- Pour aller plus loin et obtenir des constantes de force décroissant encore plus vite, il faudrait trouver des expressions générales pour les interactions dipole-quadrupole, quadrupole-quadrupole . . . , qu'on traiterai séparément comme l'interaction dipole-dipole ici. Ces expressions n'existent pas à notre connaissance, et vu leur complexité probable ainsi que le faible gain qu'on pourrait en tirer (rendre la matrice dynamique un peu plus analytique), il n'est pas sur que l'effort en vaille la peine.

1.3.2 Implémentation pratique.

Maintenant qu'on a présenté les principes physiques qui nous permettent d'accéder aux propriétés vibrationnelles harmoniques des solides à partir du calcul de leurs propriétés électroniques, on va voir concrètement comment on obtient ces propriétés en utilisant le logiciel PWSCF (Baroni et al.) implémentant ces principes.

Principe.

On part d'une structure modèle du matériau, qui peut être la structure expérimentale mesurée par diffraction X, ou bien une structure simplifiée, comme dans le cas de la glace. Concrètement, cette structure correspond aux paramètres de maille et aux positions atomiques de chaque atome dans une maille. Le programme calcule l'énergie électronique du système $E_{BO}(\mathbf{R})$. Ensuite, en déplaçant les atomes et en faisant varier les paramètres de maille, on cherche une structure pour laquelle cette énergie est minimale. Cette étape est appelée la relaxation de la structure. La structure obtenue est la structure d'équilibre, pour laquelle les contraintes (ou forces résiduelles) sur chaque atome sont les plus petites possibles. Il s'agit de la structure cristalline à $T=0K$, $P=0$ Pa, et sans considérer les fluctuations quantiques de point 0. On peut aussi l'appeler "structure harmonique à $P=0$ ", dans la mesure où dans le cadre de la théorie harmonique, la dilatation thermique est nulle. On précise qu'il s'agit de la structure d'équilibre *dans le cadre du calcul électronique*. On verra (partie 2.1) que cette structure est très peu différente des structures expérimentales mesurées. On calcule ensuite les fréquences vibrationnelles, dans le cadre de la théorie perturbative de la fonctionnelle de densité (DFPT). Concrètement, ceci revient à calculer la variation de l'énergie du système pour des déplacements infinitésimaux des atomes (cf équations (1.98), (1.99), (1.100), (1.101)).

A chaque étape, on vérifie que l'on a fait un calcul suffisamment précis pour que le résultat soit convergé par rapport à la précision attendue. Pour cela, le calcul peut être comparé aux données expérimentales à plusieurs étapes :

- comparaison de la structure relaxée avec la structure obtenue par rayons X (partie 2.1)
- comparaison des propriétés vibrationnelles avec les données spectroscopiques (partie 2.2)
- comparaison des données expérimentales de partage isotopique (partie 4).

Il est à noter que chacune de ces comparaisons comporte ses dangers. Tout d'abord, pour les comparaisons de structures, il faut noter qu'on ne prend pas en compte l'effet de la dilatation thermique sur les paramètres structuraux. Cependant, des données structurales existent pour différentes températures et on pourra voir qu'elles dépendent relativement peu de ce paramètre, notamment à basse température. Par ailleurs, nous calculons des propriétés vibrationnelles harmoniques. Or expérimentalement, sauf dans des cas très spécifiques (e.g. molécule d'eau), les propriétés vibrationnelles harmoniques ne

sont pas connues, et nos fréquences calculées ne peuvent être comparées qu'à des données anharmoniques, ce qui peut poser problème. Enfin, pour ce qui est du partage isotopique calculé, les effets anharmoniques ne sont pas pris en compte, ce qui fait qu'on a deux sources d'erreur possibles : la non prise en compte de l'anharmonicité, et l'erreur commise par notre méthode sur les fréquences harmoniques. La partie 3.3 estime les effets de ces deux types d'erreurs sur le facteur de partage.

Implémentation numérique.

Les fréquences vibrationnelles sont calculées par les méthodes ab initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (Hohenberg and Kohn, 1964 ; Kohn and Sham, 1965). Nous utilisons l'approximation "generalized-gradient" pour la fonctionnelle d'échange et corrélation telle que dérivée par Perdew, Burke et Ernzerhoff (PBE) (Perdew et al., 1996). Les électrons de cœur sont pris en compte dans le calcul par des pseudopotentiels normalisés (Troullier and Martins, 1991), dans la forme donnée par Kleinman and Bylander (1982). Dans certains cas (eau gazeuse et quartz), nous avons réalisé un calcul supplémentaire en utilisant l'approximation "local density" (LDA) (Ceperley and Alder, 1980). En général, les fonctionnelles LDA et PBE donnent des résultats similaires, cependant la fonctionnelle PBE décrit significativement mieux les minéraux contenant des liaisons hydrogène, tels la kaolinite ou la glace (Lee et al., 1992 ; Hamann, 1997). Les fonctions d'onde électroniques, ainsi que la densité électronique sont développées sur des bases d'ondes planes dont la taille doit être suffisante pour que l'énergie, les forces, la pression et finalement les fréquences vibrationnelles soient convergées. Cette taille dépend essentiellement des pseudopotentiels employés. Le paramétrage de ces derniers correspond à des "standards" bien documentés dans la littérature. L'intégration électronique est réalisée en échantillonnant la zone de Brillouin suivant le schéma de Monkhorst-Pack (Monkhorst and Pack, 1976), pour une grille suffisamment grande pour que les différentes grandeurs soient convergées. Dans tous les cas, les positions atomiques sont obtenues après relaxation à pression nulle, pour des forces résiduelles inférieures à 10^{-3} Ry/Å. Les paramètres de maille sont relaxés en conservant la symétrie cristalline.

Les propriétés vibrationnelles sont calculées dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire (Baroni et al., 2001), à l'aide du code PWSCF (Baroni et al., <http://www.pwscf.org>). Les fréquences phononiques nécessaires au calcul des fonctions de partition sont obtenues en suivant la procédure standard. Premièrement, nous calculons les matrices dynamiques exactement (dans le cadre de la DFT) sur une grille régulière de la zone de Brillouin centrée sur l'origine. Ces matrices servent ensuite à déterminer les constantes de force interatomique, avec une précision qui dépend de la taille de la grille employée. A partir de là, on peut calculer la matrice dynamique pour n'importe quel point de la zone de Brillouin, par l'interpolation de Fourier discrète de la matrice des constantes de force interatomiques. Les effets à longue portée (électrostatique, dipolaire) sont pris en compte par le calcul des charges effectives de Born et de la constante diélectrique du matériau (cf Baroni et al., 2001). Ce traitement est exact (dans le cadre de la DFT), pour une grille de q-points suffisamment larges. Pratiquement, les matrices dynamiques sont calculées exactement sur une grille $m \times m \times m$ ($m=1$ à 3 suivant les matériaux), puis interpolées sur une grille $n \times n \times n$ ($n=5$ typiquement).

Les paramètres employés dans les différents types de calcul sont résumés en détails en Annexe E.

Chapitre 2

Calcul des structures et des propriétés vibrationnelles.

Avant de calculer les facteurs β , quantités thermodynamiques dépendant des propriétés vibrationnelles des matériaux étudiés, il faut s'assurer que les configurations d'équilibre obtenues dans le cadre du calcul électronique, ainsi que les propriétés vibrationnelles calculées sont en bon accord avec les données expérimentales. En général, dans le cadre des calculs basés sur la fonctionnelle PBE, on constate que les paramètres de maille des structures relaxées surestiment l'expérience de 1-3%, alors que les fréquences sont plutôt sous-estimées d'environ 5% (Favot and Dal Corso, 1999 et Dal Corso and de Gironcoli, 2000). On cherchera à voir dans quelle mesure ces valeurs correspondent à nos calculs, et également si cette erreur peut être considérée comme la même dans tous les cas, ou si elle varie suivant les structures. Au-delà des fréquences elles-mêmes, il est important, lorsque c'est possible, de voir si le "shift isotopique" des fréquences, c'est-à-dire la différence entre les fréquences des deux espèces isotopiquement pures, est bien reproduite par le calcul. Cette quantité est en effet très importante pour la précision du calcul (voir Annexe B). Le but de ce chapitre est également de présenter les différents matériaux étudiés et les caractéristiques qui les rassemblent ou les distinguent, que ce soit du point de vue strictement structural ou du point de vue de leur intérêt pour les sciences de la Terre.

2.1 Calcul de structures

2.1.1 Remarques générales.

Les structures étudiées ici sont l'eau, le quartz, la glace, la kaolinite, la lizardite, la forstérite, l'enstatite, la brucite et la gibbsite. Leurs structures relaxées complètes peuvent être consultées Annexe C. Ces matériaux peuvent être séparés en différentes catégories.

Du point de vue du calcul des propriétés électroniques : Il convient de distinguer les structures qui contiennent des liaisons hydrogène (glace, kaolinite, lizardite, brucite, gibbsite) de celles qui n'en possèdent pas. Les méthodes basées sur la DFT, ainsi que sur d'autres méthodes de calcul ab initio des propriétés électroniques, reproduisent en général mal les effets liés à la formation de liaisons hydrogène, que ce soit la longueur de ces liaisons ou leur force. Les fonctionnelles de type "gradient-corrected", en particulier la PBE utilisée ici, semblent cependant bien prendre en compte ces effets (Lee et al., 1992; Hamann, 1997). C'est pourquoi cette dernière est utilisée ici pour toutes les structures,

et que la LDA n'a été utilisée que dans des cas où les matériaux ne contenaient pas de liaison hydrogène. Les structures du quartz et de la molécule d'eau ont été relaxées dans le cadre des approximations LDA et PBE. De cette manière, nous serons en mesure d'évaluer la variabilité sur le résultat final due à l'emploi de l'une ou de l'autre approximation. Les structures des autres matériaux ont été relaxées seulement dans le cadre de l'approximation PBE. Quoiqu'en général, les fonctionnelles LDA et PBE donnent des résultats similaires, les fonctionnelles de type "gradient-corrected", comme la PBE, modélisent mieux les propriétés des matériaux contenant des liaisons hydrogène, ce qui les rend indispensables dans les structures où ces dernières jouent un rôle important (glace, kaolinite, lizardite, brucite et gibbsite pour la présente étude).

Du point de vue des Sciences de la Terre : Du point de vue de leur structure, il est utile de distinguer les silicates (quartz, kaolinite, lizardite, enstatite, forstérite), des autres matériaux (glace, eau vapeur, brucite, gibbsite). Les silicates représentent 75% de la croûte terrestre en masse, il est donc intéressant de chercher à comprendre leurs propriétés spécifiques, liées notamment à l'organisation du réseau de tétraèdres SiO_4 . Les structures silicatées contiennent des tétraèdres SiO_4 organisés en réseaux variés. On définit le degré de polymérisation Q^n du réseau silicaté, où n est le nombre d'oxygènes pontants reliant deux tétraèdres par unité SiO_4 (Engelhardt et al., 1975). Les structures étudiées sont le quartz (Q^4), la lizardite et la kaolinite (phyllosilicates, Q^3), l'enstatite (inosilicate, Q^2), et la forstérite (nésosilicate, Q^0). On s'intéressera notamment au lien entre le degré de polymérisation de ces structures, et leurs propriétés de partage isotopique de l'oxygène et du silicium.

Partant du même genre de considérations, on peut également distinguer les matériaux comme la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) ou la glace (H_2O), qui sont des matériaux dominés par les groupes hydroxyles (OH), contenant éventuellement des liaisons hydrogène, et dont les vibrations présentent un caractère anharmonique a priori important.

On peut également séparer ces matériaux en fonction de leur composition chimique. Comme les minéraux présents à un endroit donné sont liés à la composition chimique moyenne, on sépare les minéraux en "systèmes" chimiquement différents. Ici, on peut distinguer le système $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: lizardite/enstatite/forstérite/brucite/quartz/eau, et le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: kaolinite/gibbsite/quartz/eau. Les minéraux d'un même système, même s'ils ne sont pas toujours tous stables dans les mêmes conditions, sont susceptibles de coexister au même endroit. Le système glace/vapeur est de ce point de vue un peu à part, car il sert essentiellement à l'étude des précipitations atmosphériques, et possède peu d'applications dans l'étude de la géochimie de la croûte terrestre. Ses propriétés de partage isotopique sont cependant bien connues, ce qui en fait un système intéressant à étudier. Les partages considérés portent en général sur des matériaux d'un même système. Il est également intéressant de considérer, pour deux matériaux de structure très proche mais de composition chimique différente, l'effet de cette dernière. C'est ce qu'on fera par exemple pour le partage de l'oxygène et du silicium, en comparant les partages quartz/kaolinite et quartz/lizardite.

La comparaison à l'expérience : Suivant les cas, on part d'une structure expérimentale, ou d'un "modèle" (glace, clinoenstatite), censé reproduire les propriétés vibrationnelles de la structure. On utilise un modèle soit parce que le matériau ne peut pas être décrit comme un solide cristallin (cas de la glace, désordonnée), soit parce que la maille

TAB. 2.1 – Paramètres expérimentaux du quartz dans différentes conditions de température et de pression.

Conditions	a (Å)	c (Å)
P=61,4 kbar , T=298 °K ‡	4.7022	5.2561
P= 1 bar, T=838 °K *	4.9841	5.4500
P= 1 bar, T=298 °K *	4.9137	5.4047
0°K (extrapolé)	4.9006	5.3979
Structure statique estimée †	4.875	5.380

† [Barron et al. \(1982\)](#)

‡ [Levien et al. \(1980\)](#)

‡ [Kihara \(1990\)](#)

unitaire du matériau est trop grande pour être calculée à un coût raisonnable, auquel cas on considère un matériau de structure (en termes de liaisons) très similaire mais de symétrie plus élevée, et de maille plus petite.

Les structures des différents matériaux étudiés ont été relaxées de manière à ce que les forces résiduelles internes soient inférieures à 10^{-4} Ry/a.u.. A part les symétries cristallines, aucune autre contrainte géométrique n'a été conservée : les paramètres de maille, ainsi que les positions atomiques, ont été relaxés. La structure obtenue correspond à un minimum d'énergie électronique du système dans le cadre de la DFT. Elle correspond physiquement à la structure qu'adopte le matériau en l'absence totale de vibrations ou de contraintes externes (pression, agitation thermique, fluctuations quantiques), donc à la structure à une température de 0K *et* en l'absence de fluctuations quantiques de point zéro. Elle est plus couramment appelée "structure d'équilibre", ou structure d'équilibre statique. Cependant, l'effet de ces différents phénomènes (vibrations de point zéro, température, pression) est limité. A titre d'exemple, les paramètres de maille de la structure expérimentale du quartz à différentes températures et pressions, ainsi que la structure d'"équilibre statique", extrapolée à partir de la structure à 0K et d'une estimation de l'effet des fluctuations quantiques de point zéro (voir [Barron et al., 1982](#)), sont rassemblés Tableau 2.1. Bien que le mieux soit de comparer la structure obtenue par DFT à la structure d'équilibre statique, qui correspond à la même situation, cette structure n'est malheureusement pas disponible le plus souvent, et on se contentera en général de comparer notre résultat à des structures obtenues à basse température ou à température ambiante.

On va donc comparer, pour chaque matériau, les structures relaxées aux paramètres structuraux obtenus expérimentalement, par diffraction de neutrons ou de rayons X : paramètres de maille des structures cristallines, et distances interatomiques correspondant aux différentes liaisons. Les paramètres de maille sont systématiquement comparés à l'expérience pour chaque structure. Les distances interatomiques, dans la mesure où leur incertitude semble plus importante (voir plus loin, notamment la kaolinite), ne sont comparées à l'expérience que dans quelques cas, dans les autres nous renverrons à d'autres études ou à la structure complète calculée.

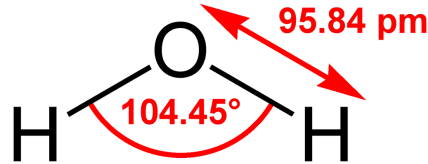
On s'intéressera en particulier aux liaisons hydrogène, dans la mesure où les fonctionnelles de type "gradient-corrected" (PW91 et PBE) semblent supérieures aux autres pour ce qui est de leur modélisation. [Hamann \(1997\)](#) a montré que ces fonctionnelles reproduisaient en particulier bien l'énergie de sublimation de la glace, une grandeur qui dépend

principalement de l'énergie de la liaison hydrogène (l'énergie qu'il faut fournir pour "casser" une liaison hydrogène). Dans l'eau liquide, on considère que la liaison hydrogène est rompue quand $d(\text{H}\cdots\text{O}) > 2.5 \text{ \AA}$, ou que l'angle $\widehat{H\cdots O-H}$ est inférieur à 150° . Un critère plus rigoureux consisterait à se baser sur l'énergie de liaison, mais c'est assez difficile ici. Concernant les structures étudiées ici, il semble généralement admis dans la littérature qu'à l'exception des hydrogènes de la brucite et de l'hydrogène interne de la lizardite, on puisse considérer que tous les autres hydrogènes forment des liaisons hydrogène.

2.1.2 Présentation des structures.

Molécule d'eau : La molécule d'eau (H_2O), représentée Tableau 2.2 est l'une des espèces moléculaires dont les caractéristiques structurales sont connues avec le plus de précision.

La relaxation de la molécule d'eau isolée a été réalisée en plaçant la molécule au centre d'une maille cubique de paramètre de maille 16 \AA .



	Cette étude		Expce. [†]	différence
	PBE	LDA		PBE/expce.
$d_{\text{O-H}}(\text{\AA})$	0.977	0.974	0.957 85	2.0%
$\widehat{H-O-H} (\circ)$	104.1	105.0	104.48	

[†] Császár et al. (2005), structure d'équilibre.

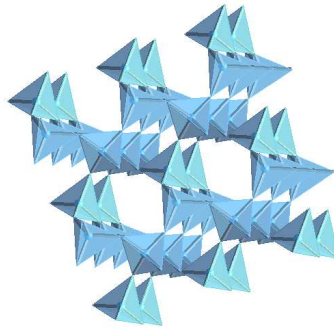
TAB. 2.2 – Structure de la molécule d'eau.

La structure relaxée de ma molécule d'eau (Tableau 2.2) peut être comparée à la structure expérimentale de Császár et al. (2005). Par ailleurs, Xu and Goddard (2004) rapportent la structure obtenue par des calculs utilisant diverses fonctionnelles, notamment de type LDA et GGA. On note un bon accord avec notre résultat. Essentiellement, on constate que la PBE (comme la LDA) surestime de 2% la distance O-H, l'angle $\widehat{H-O-H}$ étant bien reproduit. Les valeurs de $\widehat{H-O-H}$ pour la relaxation LDA ou GGA encadrent la valeur expérimentale.

Quartz : Le quartz est un matériau de composition $[\text{SiO}_2]_3$. Sa structure est constituée de tétraèdres SiO_4 connectés les uns aux autres par leurs sommets (cf figure liée au tableau 2.3). Le degré de polymérisation des tétraèdres dans la structure du quartz est maximal (Q^4), et il fait partie de ce fait de la famille des tectosilicates.

La structure relaxée du quartz peut être comparée à l'expérience (Tableau 2.3). Les paramètres de maille sont surévalués d'environ 2% par rapport à ceux mesurés par Will et al. (1988) à 25°C .

Les longueurs Si-O sont quant à elles surestimées d'environ 1% par rapport à l'expérience, en accord avec les précédents calculs de Hamann (1996) (Table 2.3). On a aussi



	Ce travail		Expce. [†]	GGA [‡] (PW91)	LDA [‡]	différence PBE/expce.
	PBE	LDA				
a (Å)	5.03	4.87	4.91	4.97	4.84	2.4%
c (Å)	5.52	5.35	5.40	5.52	5.41	2.2%
Si-O(1) (Å)	1.627	1.600	1.605	1.622	1.611	1.4%
Si-O(2) (Å)	1.630	1.605	1.611	1.625	1.617	1.2%
Vol. (Å ³)	121.0	109.9	112.9	118.1	109.8	
Si-O-Si (°)	147.01	142.0	143.7	145.5	140.2	

[†] Will et al. (1988), à 25°C.

[‡] Hamann (1996)

TAB. 2.3 – Structure du Quartz : structure expérimentale et structure d'équilibre dans le cadre de la GGA.

une différence assez importante dans l'angle Si-O-Si, de l'ordre de 3°. Plus importante que dans le cas de l'eau en tous cas, mais en bon accord avec le calcul de Hamann (1996).

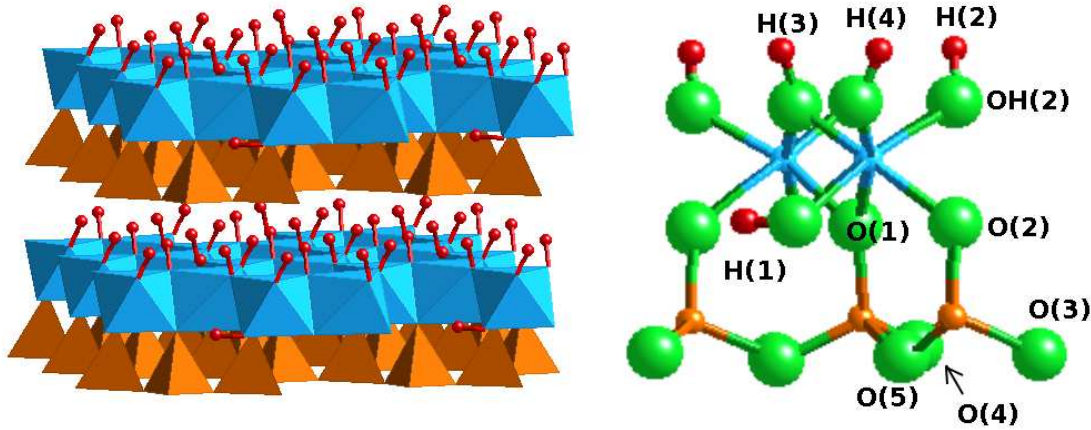


FIG. 2.1 – Structure de la kaolinite. A gauche : en bleu, octaèdres AlO_6 ; en orange, tétraèdres SiO_4 ; en rouge : groupes hydroxyles. A droite : détail de la structure et numérotation des différents atomes de la maille unitaire. Les oxygènes hydroxyles sont notés OH et indexés par le même nombre que les hydrogènes auxquels ils sont rattachés. Exemple : OH(2) désigne l'oxygène lié avec H(2).

Kaolinite : La composition de la kaolinite est notée $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$. C'est un minéral en feuillets (cf Figure 2.1), faisant partie de la famille des phyllosilicates. Chaque feuillet est constitué d'une couche de tétraèdres SiO_4 , d'une couche d'octaèdres AlO_6 ainsi que de groupes O-H, trois par maille dirigés perpendiculairement aux couches (O-H interfoliaires), un groupe O-H par maille étant dirigé parallèlement, au "milieu" des octaèdres (O-H interne). Les O-H interfoliaires forment une liaison hydrogène avec les oxygènes à la base de la couche tétraédrique, contrairement à l'O-H interne qui n'en forme pas. Les tétraèdres SiO_4 sont reliés par trois sommets à d'autres tétraèdres. En conséquence, le degré de polymérisation du réseau silicaté est Q^3 .

Les paramètres de maille de la structure relaxée surestiment l'expérience de 1.5% environ (Tableau 2.4). Les angles sont en très bon accord avec l'expérience. Les distances interatomiques sont globalement bien reproduites, que ce soient celles correspondant à des liaisons "fortes" (Al-O, Si-O, O-H) ou bien celles correspondant à des liaisons hydrogène. Cependant, la différence entre le calcul et l'expérience est ici beaucoup moins systématique que pour les paramètres de maille. Il semble qu'il faille y voir un effet de l'incertitude expérimentale (reportée telle qu'estimée par Bish (1993)). Pour les distances Al-O, on observe bien, comme pour l'expérience, que les distances Al-O-H sont plus courtes que les distances Al-O(-Si). Cette différence est cependant plus importante dans le calcul que pour la mesure expérimentale. On observe par ailleurs, dans la structure relaxée, que les distances Si-O apicales (perpendiculaires aux feuillets, notées Si-O(-Al)), sont plus courtes que les distances Si-O équatoriales (parallèles aux feuillets, notées Si-O(-Si)). Cette hétérogénéité des liaisons Si-O a déjà été observée lors d'autres études basées sur les méthodes ab-initio (Hobbs et al., 1997), et elle serait due à une délocalisation des électrons à l'intérieur du réseau plan homogène des liaisons Si-O. Cette hétérogénéité n'est cependant pas confirmée par l'étude structurale de Bish (1993). Cette dernière ne permet

	Ce travail		
	(PBE)	Expce. [†]	diffce.
a (Å)	5.226	5.154	1.4%
b (Å)	5.244	5.168	1.5%
c (Å)	7.5094	7.391	1.6%
α (°)	98.818	99.120	
β (°)	104.778	105.046	
γ (°)	59.902	59.892	
Si-O(-Si) (Å)	1.646[4]	1.615 [10]	1.9%
Si-O(-Al) (Å)	1.619[2]	1.616 [6]	0.5%
O-H _⊥ (Å)	0.975[1]	0.978[7]	-0.2%
O-H _∥ (Å)	0.980	0.975[4]	0.5%
H(2)···O	2.198	2.145 [6]	2.5%
H(3)···O	2.100	2.039 [7]	3.0%
H(4)···O	2.058	2.041 [7]	0.8%
Al-O(-Si)	2.011 [35]	1.927 [15]	4.4%
Al-O-H	1.911 [35]	1.898 [15]	0.7%
Vol. (Å ³)	172.1	164.4	

[†] [Bish \(1993\)](#) , à 1,5K.

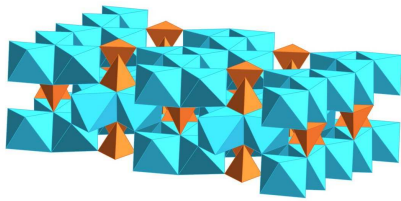
TAB. 2.4 – Structure de la Kaolinite : structure expérimentale et structure d'équilibre dans le cadre de la GGA. Les longueurs de liaison rapportées dans la structure relaxée correspondent soit à une seule liaison (auquel cas on n'a pas rapporté d'incertitude), soit à une moyenne sur plusieurs liaisons de même type, auquel cas l'incertitude reportée correspond à la variance de ces longueurs. Pour l'expérience, ces incertitudes correspondent à la fois à l'incertitude expérimentale et à cette variance (voir [Bish \(1993\)](#)).

pas plus de mettre en évidence la différence, très faible il est vrai, entre les liaisons O-H de type interfoliaires (0.975Å), ou interne (0.980Å). Les mesures expérimentales des distances interatomiques semblent, dans cet exemple, insuffisamment précises pour conclure sur une éventuelle erreur systématique de la DFT. Elles le sont cependant suffisamment pour qu'on puisse dire que l'accord est bon, que ce soit pour les liaisons fortes comme pour les liaisons hydrogène. On notera que la différence de longueur entre les liaisons Si-O apicales et équatoriales, prédite par les calculs de [Hobbs et al. \(1997\)](#), a pu être confirmée par une étude structurale utilisant le rayonnement synchrotron ([Neder et al., 1999](#)). Ce type d'études est par ailleurs moins bien adapté que la diffraction de neutrons pour la détermination des positions des atomes d'hydrogène, et c'est pourquoi on n'a pas effectué de comparaison détaillée avec les résultats de cette dernière.

L'accord entre calcul GGA et expérience pour la structure de la kaolinite est discuté plus précisément dans [Balan et al. \(2001b\)](#). On peut aussi comparer cette structure à celle dérivée par calcul électronique par [Hobbs et al. \(1997\)](#), avec des bases électroniques localisées et une fonctionnelle LDA, ou celle de [Hess and Saunders \(1992\)](#), avec des bases localisées et une méthode de type Hartree-Fock. La méthodologie de ces deux calculs est assez différente de la nôtre, c'est pourquoi on ne se perdra pas dans une comparaison détaillée. Toujours est-il que, dans le cas du calcul de [Hobbs et al. \(1997\)](#), si les paramètres de maille et les longueurs des liaisons "dures" calculées sont compatibles avec une sous-

estimation de 1-2%, typique de l'approximation LDA, les liaisons hydrogène sont par contre sous-estimés de 4.5-7.5%. Ceci semble confirmer la supériorité des fonctionnelles "gradient-corrected", telle la PBE, pour le calcul des liaisons hydrogène ([Hamann, 1997](#))

Forstérite : La forstérite est un matériau de composition $[\text{Mg}_2\text{SiO}_4]_3$. Sa structure est constituée de tétraèdres SiO_4 et d'octaèdres MgO_6 , dans un rapport de un tétraèdre pour deux octaèdres (cf Figure liée au tableau 2.5). Le degré de polymérisation des tétraèdres est minimal (Q^0 , les tétraèdres sont isolés les uns des autres), et la forstérite fait partie de ce fait de la famille des nésosilicates.



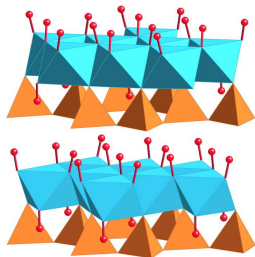
	Cette étude (PBE)	Expce. [†]	diffce.
a (Å)	4.8032	4.746 [5]	1.2%
b (Å)	10.3321	10.18 [1]	1.5%
c (Å)	6.0448	5.976 [6]	1.2%

[†] [Hazen \(1976\)](#), à -196°C .

TAB. 2.5 – Structure de la Forstérite : structure expérimentale et structure d'équilibre dans le cadre de la GGA. A droite : en orange : tétraèdres SiO_4 ; en bleu : octaèdres MgO_6 .

Les paramètres de maille sont surestimés par le calcul de typiquement 1-2% (Tableau 2.5), en bon accord avec le cas de la kaolinite et du quartz.

Lizardite : La lizardite a une composition chimique $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$. Sa structure est très similaire à celle de la kaolinite (voir Figure liée au tableau 2.6). Les octaèdres AlO_6 sont ici remplacés par des octaèdres MgO_6 , dans un rapport de trois MgO_6 pour deux AlO_6 . La lizardite fait également partie de la famille des phyllosilicates, et son réseau silicaté est Q^2 , comme pour la kaolinite. Les paramètres de maille (Tableau 2.6) de la structure relaxée surestiment l'expérience de 1/2.5%, avec une amplitude similaire aux cas précédents (quoique de façon ici assez anisotrope).



	Ce travail (PBE)	Expce. [†]	diffce.
a (Å)	5.3743	5.3267	0.9%
c (Å)	7.4456	7.2539	2.6%

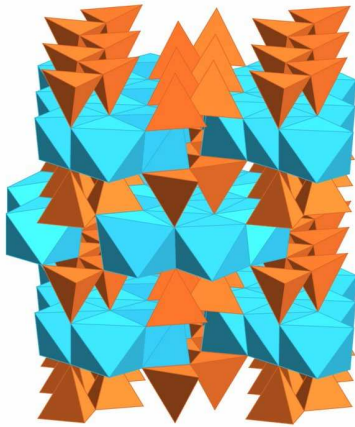
[†] [Gregorkiewitz et al. \(1996\)](#), à 8K.

TAB. 2.6 – Structure de la Lizardite : structure expérimentale et structure d'équilibre dans le cadre de la GGA. A droite : en orange : tétraèdres SiO_4 ; en bleu : octaèdres MgO_6 ; en rouge : groupes hydroxyles.

Une discussion complète des différences entre structure PBE et structure expérimentale est disponible dans [Balan et al. \(2002b\)](#). Les conclusions de ces auteurs sont globalement similaires à ce qu'on a pu observer pour la kaolinite : les longueurs de liaison sont bien

reproduites par le calcul, pour les liaisons "fortes" (Si-O, Mg-O, O-H) comme pour les liaisons hydrogène.

Enstatite : Le minéral enstatite, dont la composition est notée $[\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6]_n$, possède quatre polymorphes : la protoenstatite, l'orthoénstatite, la clinoenstatite basse pression et haute pression, toutes ces structures étant très proches. Les briques élémentaires de ces structures sont des chaînes simples de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ et des chaînes doubles d'octaèdres $[\text{MgO}_6]$ parallèles à l'axe c . Chaque tétraèdre est relié à deux autres, et le réseau silicaté est Q^2 . Structurellement, les polymorphes se distinguent par les séquences d'empilement différentes dépendant de l'orientation des octaèdres $[\text{MgO}_6]$ par rapport aux chaînes silicatées. Du fait de leur similarité structurelle, les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des différents polymorphes de l'enstatite sont supposées être très similaires. L'orthoénstatite, de composition $[\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6]_8$, est la forme la plus commune en conditions ambiantes, et c'est le minéral pour lequel on a le plus de données expérimentales, spectroscopiques ou isotopiques. Malheureusement, la taille de la maille unitaire de ce cristal (80 atomes) limite sérieusement les possibilités de calcul. En conséquence, nous avons choisi de calculer la structure clinoenstatite basse pression, de composition $[\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6]_4$ (40 atomes par maille unitaire), qu'on considérera ici comme un modèle pour les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques de l'orthoénstatite. Cette structure est présente à la surface de la Terre, mais est supposée être une forme métastable provenant de la trempe de la clinoenstatite haute pression.



	Ce travail (PBE)	Expce. [†]	diffce.
a (Å)	5.2394	5.188[5]	1%
b (Å)	9.7450	9.620[5]	1.4%
c (Å)	8.9486	8.825[5]	1%
γ (°)	108.67	108.20	

[†] [Morimoto et al. \(1960\)](#), à température ambiante.

TAB. 2.7 – Structure de la Clinoenstatite : structure expérimentale et structure d'équilibre dans le cadre de la GGA. A droite : en orange : tétraèdres SiO_4 ; en bleu : octaèdres MgO_6 .

Les paramètres de maille de la structure relaxée présentent la même différence avec l'expérience, de l'ordre de 1%, que ce qui a déjà été observé.

Glace : La glace, de composition $[\text{H}_2\text{O}]_n$, est la forme solide de l'eau. Elle est constituée de molécules d'eau faisant des liaisons hydrogène entre elles, chaque molécule étant liée aux autres par quatre liaisons hydrogène dans la glace I_h (cf figure 2.2). Suivant les conditions de température et de pression, la glace peut se trouver dans de nombreuses structures différentes. Dans ce travail, nous nous intéresserons avant tout à sa forme la plus courante, la glace hexagonale I_h , qui se forme à pression ambiante en-dessous de 0°C . La glace I_h est en

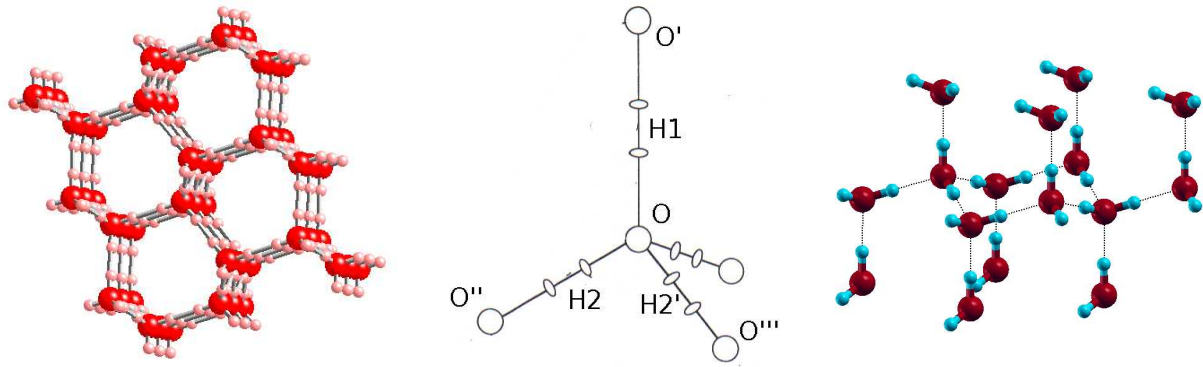


FIG. 2.2 – Structure de la glace. A gauche : structure "moyenne" de la glace hexagonale *Ih* désordonnée obtenue par diffraction de neutrons. Au milieu : détail et longueurs caractéristiques de la glace, d'après [Peterson and Levy \(1957\)](#). A droite : notre modèle de glace.

fait une structure cristalline présentant un désordre de nature statique et/ou dynamique, c'est-à-dire que bien que les positions atomiques diffèrent d'une maille unitaire à l'autre, les moyennes temporelles et spatiales des coordonnées atomiques présentent un haut degré de symétrie (cf figure 2.2). En moyenne, les atomes d'oxygène dans la glace *Ih* sont ordonnés sur une maille hexagonale, de telle manière que chaque oxygène possède quatre atomes d'hydrogène voisins dans une configuration tétragonale ([Lonsdale, 1958](#)). Depuis les travaux de Kuhs et Lehmann ([Kuhs and Lehmann, 1981](#) ; [Kuhs and Lehmann, 1983](#) ; [Kuhs and Lehmann, 1987](#)), les positions protoniques moyennes sont également connues avec une bonne précision (voir table 2.8).

Dans nos simulations nous sommes limités à un modèle statique et périodique de la glace, que nous supposons capable de reproduire les propriétés vibrationnelles de la phase désordonnée. La structure de départ est le modèle A de [Pfrommer et al. \(2000\)](#) : dans une maille hexagonale correspondante à une maille unitaire du sous-réseau d'atomes d'oxygène, nous avons placé quatre molécules d'eau, les oxygènes à leurs positions moyennes expérimentales, les hydrogènes étant placés de manière à respecter la "Ice Rule" ([Pauling, 1935](#)). La structure est totalement relaxée, et perd sa symétrie hexagonale : le seul élément de symétrie restant est le plan de glissement $(x,y,z)=(y,x,z+0.5)$. Dans la table 2.8, le résultat de la relaxation est comparé à l'expérience. Dans la structure relaxée, les paramètres de maille et les distances O-O sont rétrécis par rapport à l'expérience, ce qui est cohérent avec les précédents calculs ab initio sur la glace ([Morrison and Jenkins, 1999](#) ; [Umemoto et al., 2004](#)). Ceci semble pouvoir être rapporté au fait que les distances $H \cdots O$ sont sous-estimées de 3% par rapport à l'expérience. Les angles H-O-H calculés sont plus petits que les valeurs expérimentales, également. La raison est probablement que les angles mesurés expérimentalement sont des moyennes sur les angles H-O-H et H-O \cdots H. Cette remarque est soutenue par la comparaison avec la mesure expérimentale de [Jorgensen et al. \(1984\)](#), qui a trouvé un angle D-O-D de 104° dans la glace VIII (une structure de glace ordonnée). La sous-estimation des liaisons hydrogène est en désaccord avec les autres cas présentés. Une explication possible serait la non prise en compte par notre modèle du désordre dynamique et/ou statique de la glace *Ih*, qui entraînerait une position moyenne des molécules d'eau plus éloignée de leurs positions d'équilibre.

TAB. 2.8 – Structure de la glace (les notations proviennent de †) : comparaison de notre modèle de glace relaxé avec la structure de la glace à 60K telle qu’observée par diffraction de neutrons. Entre parenthèses, l’incertitude standard portant sur le dernier chiffre significatif

	Cette étude	Expce.	diffce.
a (Å)	4.42	4.48 †	-1.3%
b (Å)	4.42	4.48 †	
c (Å)	7.22	7.308 †	-1.2%
α (°)	90.14	90	
β (°)	90.14	90	
γ (°)	119.92	120	
O-O' (Å)	2.711	2.750[2] ‡	
O-O'' (Å)	2.705[2]	2.752[1] ‡	
O-H1 (Å)	1.0109	1.004 [4] ‡	0.7 %
O-H2 (Å)	1.0115 [3]	1.005 [2] ‡	0.6 %
H...O	1.70	1.75 *	-3%
$\widehat{\text{O}'\text{-O-O}''}$ (°)	109.4[3]	109.33 [4] ‡	
$\widehat{\text{O}''\text{-O-O}''}$ (°)	109.6[2]	109.61 [5] ‡	
$\widehat{\text{H1-O-H2}}$ (°)	106.31	109.21 [27] ‡	
$\widehat{\text{H2-O-H2}'}$ (°)	106.28	109.73 [27] ‡	
Vol. (Å ³)	122.1	130.4	

† [Lonsdale \(1958\)](#). glace ordinaire à 88K.

‡ [Kuhs and Lehmann \(1983\)](#), glace Ih à 60K.

* déduit de la différence O-O - O-H .

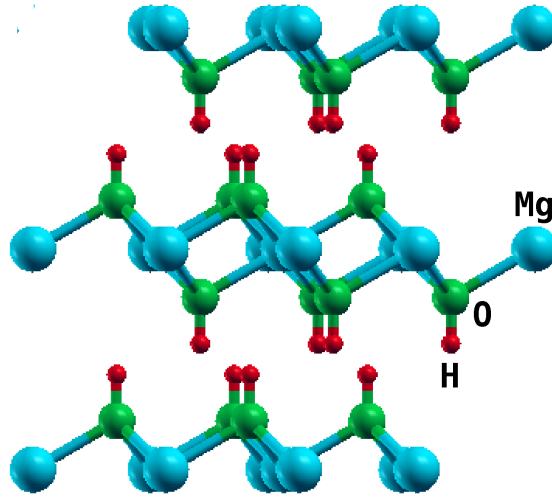


FIG. 2.3 – Structure de la brucite.

Brucite : La brucite a une composition chimique $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$. Elle cristallise dans une maille hexagonale. Sa structure, représentée figure 2.3, est constituée de feuillets très symétriques. Sa maille unitaire ne contient que 5 atomes. Les cations Mg sont reliés à 6 groupes hydroxyles en coordinence octaédrique. Chaque maille unitaire contient deux groupes hydroxyles.

TAB. 2.9 – Structure de la Brucite : structure expérimentale et structure d’équilibre dans le cadre de la GGA.

	Ce travail (PBE)	Expce. [†]	GGA [‡] (PW91)	diffce. PBE/expce.
a (Å)	3.1917	3.1408	3.179	1.6%
c (Å)	4.8237	4.7270	4.798	2.0%
O-H (Å)	0.975	0.965[1]	0.972	1.0%
Mg-O	2.118	2.0874[5]		1.5%
$\widehat{\text{O-Mg-O}}$ (°)	82.20	82.41[3]		
O...O (Å)	3.299	3.218[1]		2.5%

[†] Chakoumakos et al. (1997), à 15K.

[‡] Pascale et al. (2004)

Les paramètres de maille de la structure relaxée surestiment l’expérience de 1.5% environ (Tableau 2.9). Comme la brucite est une petite structure, les distances interatomiques sont a priori plus faciles à mesurer expérimentalement, et donc plus précises que pour les structures possédant beaucoup d’atomes par maille, comme la kaolinite ou l’enstatite, et on peut donc essayer de voir si les distances interatomiques obtenues par relaxation présentent une erreur systématique par rapport aux mesures expérimentales. On observe alors que les distances O-H sont surestimées de 1% (comme dans la glace, un peu moins que dans la vapeur d’eau). Les distances Mg-O sont surestimées de 1.5%, les O...O de 2.5%. Un

autre calcul électronique sur la structure brucite a été réalisé par [Pascale et al. \(2004\)](#) (cf Tableau 2.9). La fonctionnelle utilisée est similaire à la nôtre (PW91 et PBE faisant partie de la "famille" des fonctionnelles "gradient-corrected"), mais les propriétés électroniques (densité, fonction d'onde monoélectronique) sont décrites sur des bases gaussiennes, ce qui pose des problèmes différents pour avérer la convergence. Toujours est-il que les deux résultats sont assez similaires, la différence relative étant d'environ 0.5% entre les deux.

Gibbsite : La gibbsite cristallise dans une maille monoclinique. Sa maille unitaire contient 8 groupes $\text{Al}(\text{OH}_3)$ ([Saalfeld and Wedde, 1974](#)). La structure centrosymétrique de la gibbsite peut être décrite comme un empilement régulier de couches dioctaédrique, chaque couche dioctaédrique étant reliée à la plus proche par un plan de glissement. Les coordonnées réduites de la structure relaxée sont données en Annexe C. Le tableau 2.10 compare certaines données structurales de la structure obtenue après relaxation aux données expérimentales.

TAB. 2.10 – Structure de la Gibbsite : les paramètres de maille et quelques distances interatomiques d'intérêt. Comparaison entre données expérimentales et structure d'équilibre dans le cadre de la GGA.

	Ce travail (PBE)	Expce. [†]	diffce.
a (Å)	8.801	8.684[1]	1.3%
b (Å)	5.123	5.078[1]	0.9%
c (Å)	9.749	9.736[2]	1.4%
β (°)	92.02	94.54	
O(1)-H(1) (Å)	0.981	0.75(5)	
O(2)-H(2) (Å)	0.987	0.78(5)	
O(3)-H(3) (Å)	0.993	0.84(5)	
O(4')-H(4) (Å)	0.9895	0.88(5)	
O(5)-H(5) (Å)	0.995	0.88(5)	
O(6)-H(6) (Å)	0.998	0.86(5)	
H(1)···O(6) (Å)	2.263	2.48(5)	
H(2)···O(3) (Å)	2.219	2.38(5)	
H(3)···O(4') (Å)	1.826	2.00(5)	
H(4')···O(6) (Å)	1.987	2.21(5)	
H(5)···O(1) (Å)	1.761	1.91(6)	
H(6)···O(2) (Å)	1.865	2.04(5)	

[†] [Saalfeld and Wedde \(1974\)](#), à température ambiante.

Les paramètres de maille de la structure relaxée surestiment l'expérience de 1-1.5% environ (Tableau 2.10). L'angle β est légèrement surestimé par rapport à l'expérience. La gibbsite est une structure contenant beaucoup de liaisons hydrogène de longueurs différentes. Il est donc intéressant de voir dans quelle mesure on reproduit bien ces longueurs. On a reporté les longueurs calculées et mesurées expérimentalement. L'expérience, basée sur la diffraction des rayons X (à température ambiante), est a priori moins fiable, pour la détermination des positions des hydrogènes, que pour la kaolinite ou la brucite, qui reposait sur la diffraction de neutrons à très basse température. L'auteur note en particulier que les distances O-H estimées sont plus faibles (entre 0.75 et 0.88Å, contre 0.98Å dans la

kaolinite ou la brucite), que ce qu'on peut observer avec la diffraction de neutrons. Le calcul reproduit cependant relativement bien les différentes longueurs H...O mesurées, avec une sous-estimation de 0.2Å environ, compatible avec la sous-estimation par l'expérience, notée par l'auteur, des liaisons O-H. Le calcul reproduit bien en particulier, pour ce qui nous intéresse, leurs longueurs relatives. Une comparaison plus détaillée entre structures expérimentale et relaxée est disponible dans [Balan et al. \(2006\)](#).

Ce minéral est très intéressant du fait qu'il présente, entre groupes de nature chimique identique, des liaisons hydrogène de longueurs très différentes. Il permet en particulier de vérifier un certain nombre de remarques très générales concernant les liaisons hydrogène. On peut remarquer la corrélation entre les longueurs des liaisons O-H et H...O pour un même hydrogène : plus la liaison hydrogène est courte, donc forte, plus la liaison O-H est longue, donc "affaiblie". De précédents travaux ont également constaté des relations entre la longueur de la liaison hydrogène et la fréquence de vibration des modes d'élongation des O-H ([Mikenda, 1986](#) ; [Gale et al., 1999](#)). Mais cette dernière est plus difficile à étudier ici, notamment du fait du couplage entre les vibrations des différents groupes. On peut cependant s'intéresser au facteur β relatif à chaque site, autrement dit à l'énergie libre de substitution D/H en fonction de la longueur des liaisons hydrogène (voir section 5.2.3).

2.2 Calcul de propriétés vibrationnelles.

2.2.1 Comparer le calcul aux mesures expérimentales.

Les fréquences vibrationnelles harmoniques des matériaux purs isotopiquement ont été calculées à l'aide de la DFPT dans toute la zone de Brillouin, sauf dans le cas de l'eau où elles ont été calculées au point Γ uniquement. Elles peuvent être comparées à différentes mesures expérimentales, mais jamais de manière complète, sauf dans le cas de la molécule d'eau.

Dans le cas d'un gaz moléculaire en effet, les mesures spectroscopiques donnent l'énergie des différents niveaux excités. Le premier niveau excité (pour un mode donné) correspond à la fréquence anharmonique de vibration. A partir des fréquences des ordres supérieurs, on peut en déduire les caractéristiques du puits de potentiel, tels les fréquences harmoniques, et d'autres "constantes moléculaires", qui permettent de décrire la valeur des différents niveaux d'énergie, mais aussi de calculer la fonction de partition à différents degrés de précision, correspondant à une description de plus en plus précise du puits de potentiel (cf [Richet et al., 1977](#)).

Les propriétés vibrationnelles des solides peuvent être obtenues par les méthodes spectroscopiques conventionnelles (IR, Raman), qui donnent les fréquences fondamentales de vibration, anharmoniques, au centre de la zone de Brillouin, c'est-à-dire pour un vecteur de propagation du phonon nul. On parle aussi de fréquences "à gamma", car le centre de la zone de Brillouin porte ce nom. Il est plus pertinent, lorsque cela est possible, de considérer les fréquences de vibration à basse température, voire même les fréquences extrapolées à 0K à partir des fréquences expérimentales mesurées en fonction de la température (cf [Gonze et al., 1992](#) pour le quartz). Contrairement aux molécules, on a très rarement des mesures du caractère anharmonique des vibrations atomiques (sauf pour certaines vibrations assez localisées, comme les modes d'élongation des OH, voir [Petit et al., 2004](#)). Contrairement aux molécules également, du fait du caractère diélectrique des solides isolants, le champ électrique induit par les mouvements atomiques associés à un mode de vibration donné est à l'origine du phénomène de "splitting LO-TO" : pour un mode donné, la fréquence de vibration du mode (correspondant à un déplacement atomique donné) change avec la direction du vecteur de propagation du phonon. Si pour une molécule constituée de N atomes on a $3N$ modes de vibration correspondant à $3N$ fréquences observées par spectroscopie, pour un cristal avec N atomes par maille, on aura aussi $3N$ modes, mais plus de $3N$ fréquences, celles-ci dépendant également de la direction de propagation du phonon. En général, pour chaque mode on définit une fréquence LO, correspondant à un mode longitudinal, pour lequel le mouvement atomique est parallèle au vecteur de propagation de la vibration, et une fréquence TO, correspondant à un mode transversal, pour lequel le mouvement atomique est perpendiculaire au vecteur de propagation de la vibration. Les fréquences LO et TO sont calculées par la méthode décrite en section 1.3.1, page 37. Les fréquences calculées ainsi permettent une comparaison avec les données expérimentales, pourvu que la géométrie de l'expérience soit bien définie.

Les méthodes expérimentales décrites ci-dessus ne donnent pas accès aux fréquences de vibration en-dehors du centre de zone. Celles-ci sont accessibles cependant par la diffusion inélastique de neutrons (INS), relativement difficile à mettre en place et donc avec laquelle peu de matériaux ont été étudiés. Si la diffusion de neutrons est cohérente, on a accès aux fréquences de vibration pour un vecteur d'onde donné (cas du quartz, [Dorner et al., 1980](#), [Strauch and Dorner \(1993\)](#)), et donc à la relation de dispersion dans certaines directions

de la zone de Brillouin. Si elle est incohérente (IINS, cas de l'orthoestatite, [Choudhury et al., 1998](#)), on a simplement accès à la densité d'états vibrationnels ($\rho(\omega)$). Cette dernière correspond à la densité de modes du matériau pour une énergie E donnée des phonons. La densité d'états vibrationnels s'écrit :

$$g(\omega) = A \int_{BZ} \sum_j \delta\{\omega - \omega_j(\mathbf{q})\} d\mathbf{q} \quad (2.1)$$

où A est une constante de normalisation ¹, et $\omega_j(\mathbf{q})$ est la fréquence de vibration du j^{me} mode phononique de vecteur d'onde \mathbf{q} . La densité d'états vibrationnels correspond donc à une intégration de la relation de dispersion par rapport à la zone de Brillouin. Elle contient moins d'information que cette dernière. Cependant, toutes les propriétés thermodynamiques d'origine vibrationnelle peuvent être vues comme une intégrale sur la densité d'états vibrationnels (voir partie 5.1 pour le lien avec le partage isotopique). Elle contient donc toute l'information nécessaire au calcul des partages isotopiques. La méthode de Kieffer ([Kieffer, 1982](#)) repose sur la modélisation de la densité d'états vibrationnels pour le partage isotopique. Le spectre IINS ne donne pas directement la densité d'états vibrationnels. Tout d'abord, il contient la contribution d'événements impliquant plusieurs phonons ("multiphonon contributions") dont il faut s'extraire. Celle-ci est cependant faible si le spectre est pris à basse température (cf [Rao et al., 1988](#)). On peut considérer qu'on n'a alors que la dispersion "monophonon", due aux événements à un seul phonon. A partir de celle-ci, on peut obtenir la densité d'états vibrationnels ("Neutron-Weighted phonon dos" de [Choudhury et al., 1998](#)). Pour une discussion détaillée du lien entre le spectre IINS et la densité d'états vibrationnels voir [Rao et al. \(1988\)](#) ou bien [Fultz et al. \(2004\)](#). On comparera donc, lorsque c'est possible, notre densité d'états calculée à la densité d'états déduite du spectre IINS basse température.

2.2.2 Matériaux étudiés.

Molécule d'eau Les fréquences anharmoniques (correspondant au premier niveau d'excitation phononique pour un mode donné), et harmoniques (déduites de la mesure des différents niveaux d'excitation phononique) de la molécule d'eau sont comparées à notre calcul dans la table 2.11.

TAB. 2.11 – La molécule d'eau : fréquences vibrationnelles calculées vs. expérimentales (cm^{-1}).

Mode	Fréquences expérimentales		Cette étude	
	harmoniques [‡]	anharmoniques*	PBE	LDA
sym. stretch	3835	3657	3640	3679
asym. stretch	3939	3756	3747	3795
bond bend	1648	1595	1586	1542

[‡] [Khachkuruzov \(1959\)](#)

* [Lide \(1998\)](#)

¹De manière à ce que l'on ait $\int g(\omega) d\omega = 3N_{at}$. A correspond à $\frac{V}{(2\pi)^3}$, où V est le volume de la maille unitaire du cristal, soit encore à l'inverse du volume de la première zone de Brillouin.

TAB. 2.12 – Les différents isotopomères de la molécule d'eau : fréquences vibrationnelles harmoniques calculées vs. expérimentales (cm^{-1}).

espèces	H_2^{16}O	D_2^{16}O	H_2^{18}O	$\Delta^{18}\text{O}^{\text{a}}$	$\Delta\text{D}^{\text{b}}$
Cette étude (PBE)					
ω_1	3640.32	2623.79	3632.70	7.62	1016.53
ω_2	3746.70	2744.90	3731.50	15.21	1001.80
ω_3	1586.17	1161.28	1579.54	6.64	424.89
Expérience [‡]					
ω_1	3835.37	2762.84	3827.59	7.78	1072.53
ω_2	3938.74	2885.99	3922.69	16.15	1052.75
ω_3	1647.59	1206.72	1640.62	6.97	440.87
Erreur relative (%)					
ω_1	5.09	5.03	5.09	2.06	5.22
ω_2	4.88	4.89	4.87	5.30	4.84
ω_3	3.73	3.77	3.72	4.88	3.62

^a $\Delta^{18}\text{O} = \omega(\text{H}_2^{16}\text{O}) - \omega(\text{H}_2^{18}\text{O})$

^b $\Delta\text{D} = \omega(\text{D}_2^{16}\text{O}) - \omega(\text{H}_2^{16}\text{O})$

[‡] [Khachkuruzov \(1959\)](#)

Les fréquences harmoniques calculées pour la molécule d'eau présentent une erreur typique de 5%. Ceci est cohérent avec les précédents calculs basés sur l'approximation PBE ([Lindan et al., 1996](#) ; [Xu and Goddard, 2004](#)). Les fréquences expérimentales anharmoniques sont très proches des fréquences *harmoniques* calculées. La compensation entre l'erreur faite par la PBE et l'effet de l'anharmonicité sur les fréquences a déjà été observée lors de précédents calculs des fréquences vibrationnelles des groupes hydroxyle ([Balan et al., 2005](#) ; [Balan et al., 2007a](#)). La table 2.12 présente une étude plus approfondie de nos résultats : la fréquence vibrationnelle du même mode dans différentes espèces isotopiques de l'eau est comparée avec sa valeur expérimentale. L'erreur relative sur les fréquences absolues et sur la différence entre les fréquences (le "shift isotopique") sont remarquablement similaires. Le seul cas où l'erreur sur le shift est assez différente de l'erreur sur les fréquences ($\Delta^{18}\text{O}$ (ω_1)) peut être considéré comme dû à l'incertitude expérimentale, du fait de la faiblesse du shift considéré. Ceci est très intéressant dans la mesure où les facteurs importants pour le calcul du partage isotopique sont cette différence au même titre que les fréquences elles-mêmes (cf Annexe B). C'est par ailleurs une quantité que l'on ne peut pas mesurer directement, et de fait seule la molécule d'eau a fait l'objet de mesures fiables et précises de cette quantité ². Donc non seulement on a une bonne précision sur le shift isotopique, mais en plus, *a priori*, l'erreur que l'on fait sur les fréquences et sur le shift sont très proches. Pour une discussion plus précise des implications de cette observation sur la précision du calcul du facteur β , voir Annexe B et "Évaluation de la méthode".

Quartz Du point de vue vibrationnel, le quartz est un solide pour lequel nous possédons beaucoup de données (parmi les minéraux très étudiés, on peut citer aussi la calcite CaCO_3 , la magnésite MgO ou TiO_2).

²On trouvera ci-après une mesure sur le quartz d'une assez bonne précision également

TAB. 2.13 – Fréquences de vibration du quartz à Γ et à 0K

Ce travail (PBE)		Exp. [‡]	LDA [†]		PBE*		
modes A1							
157.0		219	238.9		220.8		
341.7		358	339.3		332		
431.3		469	461.7		451.8		
1044.6		1082	1061.2		1050.3		
TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO
modes A2							
354.5	374.6	361.3	385	341.4	365.7	326.3	350.2
455.5	516.5	499	553	493.4	540.5	481.6	528.9
744.8	751.4	778	791	762.4	784.7	764.6	778.2
1033.0	1198.5	1072	1230	1056.5	1218.3	1038.5	1210.4
modes E							
113.8	113.8	133	133	133.3	133.4	128.8	128.8
246.4	247.2	269	269	261.3	263.2	252.8	255.4
376.6	383.6	393.5	393.5	377.6	389.2	372.4	380.4
417.8	478.0	452.5	512	443.8	498.6	424.0	479.8
657.4	658.6	698	701	690.8	694.5	681.5	685.2
753.9	765.9	799	811.5	791.7	803.9	797.0	806.2
1027.7	1190.6	1066	1227	1045.0	1209.5	1030.8	1115.4
1128.0	1126.4	1158	1155	1128.1	1123.9	1117.9	1201.4

[‡] Ces données ont été interpolées à partir des valeurs expérimentales en fonction de la température fournies par [Gervais and Piriou, 1975](#) et [Zakharova et al., 1974](#). Voir [Gonze et al., 1992](#) pour plus de détails.

[†] [Gonze et al. \(1992\)](#)

* [Zicovich-Wilson et al. \(2004\)](#), sur des bases Gaussiennes.

Le tableau 2.13 compare notre résultat aux fréquences de vibration du quartz extrapolées à 0K. Comme dans le cas de l'eau, l'accord est typiquement de 5% bien que l'accord avec certaines fréquences soit moins bon. Le lien entre fréquences expérimentales et calculée a été étudié plus précisément en 3.3.3. Le rapport fréquences expérimentales/fréquences calculées (PBE) vaut 1.042 ± 0.015 (σ). Les fréquences vibrationnelles du quartz ont également été calculées dans le cadre de l'approximation LDA ([Gonze et al., 1992](#)), et PBE ([Zicovich-Wilson et al., 2004](#)), sur des bases localisées (gaussiennes) dans ce dernier cas. Le calcul LDA est en bien meilleur accord avec les fréquences du quartz, mais ceci peut sans doute être considéré comme accidentel, comme dans le cas du silicium cristallin, pour lequel l'accord est bien meilleur que dans le cas général ([Favot and Dal Corso, 1999](#)). Le calcul de [Zicovich-Wilson et al. \(2004\)](#) est en relativement bon accord avec notre calcul, malgré d'importantes différences sur certaines fréquences. Cet auteur utilise des bases localisées gaussiennes pour décrire les états électroniques, là où nous utilisons des ondes planes. Ceci pourrait être à l'origine de la différence entre nos résultats.

Les tableaux 2.15 et 2.14 comparent le calcul des fréquences vibrationnelles des différents quartz isotopiquement purs (à au moins 95%) aux fréquences spectroscopiques Raman et infrarouge mesurées sur du quartz naturel (SiO_2), du quartz ne contenant que

l'isotope 18 de l'oxygène (Si^{18}O_2), ou que l'isotope 30 du silicium ($^{30}\text{SiO}_2$). Ceci permet encore une fois de comparer les "shifts isotopiques" mesurés et calculés. Ces derniers sont représentés figure 2.4. La droite de régression linéaire semble indiquer que par rapport à la mesure expérimentale, notre calcul surestime les shifts isotopiques du silicium (+7%) et de l'oxygène (+11%). Or, dans le cas de l'eau, on avait vu que les shifts isotopiques, comme les fréquences elles-mêmes, présentaient une erreur de -5%. On pourrait donc s'attendre raisonnablement à ce que l'erreur sur le shift isotopique soit similaire à celle sur les fréquences elles-mêmes (-4% pour le quartz, cf 3.3.3). Cependant, compte tenu de l'importante incertitude expérimentale et du faible nombre de points échantillonnés, il ne semble pas possible de conclure quant à cette apparente contradiction. Notons par ailleurs que $^{30}\text{SiO}_2$ ne contient, pour l'expérience, "que" 95% de ^{30}Si (et Si^{18}O_2 a été préparé à partir d'eau à 99% d' ^{18}O). On voit que la mesure expérimentale des shifts isotopiques, qui ne peut pas se faire directement mais par différence entre deux mesures, est a priori assez peu précise, notamment pour les substitutions entraînant des shifts isotopiques faibles. La précision de notre méthode ne dépend pas de l'amplitude du shift, contrairement aux mesures expérimentales. Pour certains modes, [Sato and McMillan \(1987\)](#) considèrent que les fréquences LO et TO sont égales. Comme le calcul ne donne pas des fréquences rigoureusement égales, nous avons reporté les deux fréquences. Le shift isotopique dépend assez peu de la nature (LO ou TO) du mode considéré.

La figure 2.5 compare le calcul des fréquences du quartz suivant des directions particulières de la zone de Brillouin aux mesures de diffusion inélastique de neutrons. Hors l'accord de typiquement 5% entre théorie et expérience, on constate que notre calcul reproduit bien la dispersion des branches phononiques. Ceci est important car il nous permet d'estimer l'importance de ce facteur sur le résultat final (voir partie 5.1.3 pour une étude de l'intérêt de connaître les fréquences dans toute la zone de Brillouin pour un calcul précis). Dans toutes ces données expérimentales, un facteur inconnu reste la

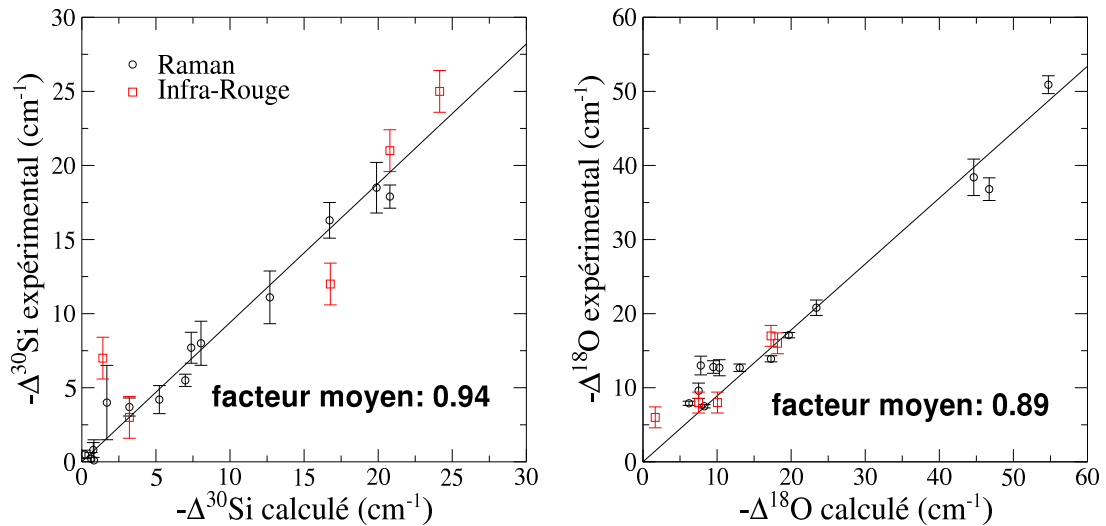


FIG. 2.4 – Représentation des shifts isotopiques calculés en fonction des shifts mesurés expérimentalement, pour le silicium (gauche) et pour l'oxygène (droite), dans le quartz. Données tirées des tableaux 2.14 (infrarouge) et 2.15 (Raman). L'incertitude sur les shifts expérimentaux est calculée à partir de celles estimées sur la mesure des fréquences (considérées comme des déviations standard).

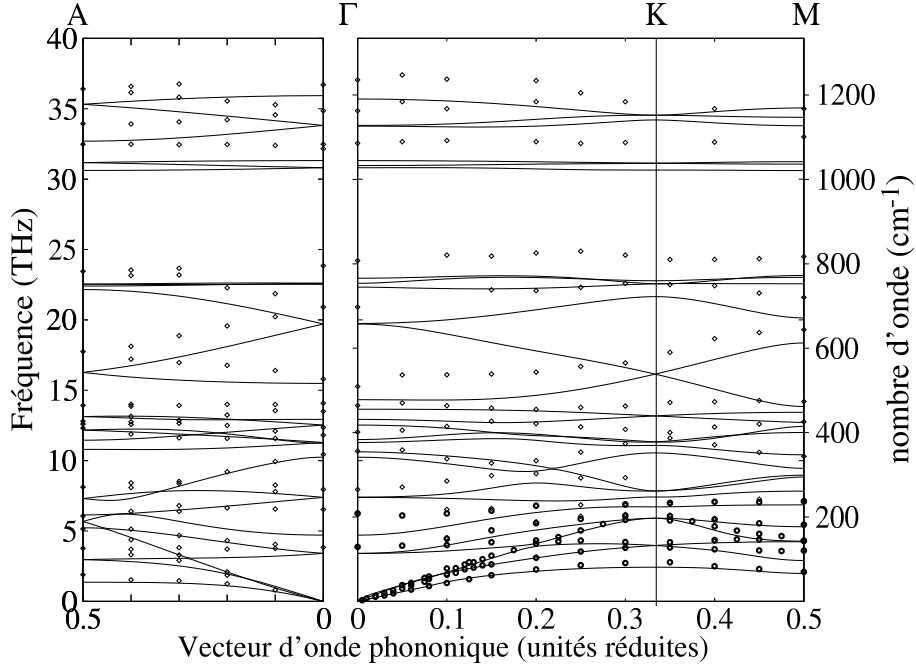


FIG. 2.5 – Courbe de dispersion du quartz comparée aux données obtenues par diffusion inélastique de neutrons par [Dorner et al. \(1980\)](#), [Strauch and Dorner \(1993\)](#)

contribution anharmonique aux fréquences de vibration. On s'attend cependant à ce que, du fait de la nature symétrique des liaisons dans le quartz, cette anharmonicité soit très limitée (Lazzeri M., 2007, communication personnelle).

TAB. 2.14 – Fréquences d'absorption infrarouge (cm^{-1}) des différentes espèces isotopiques du quartz calculées comparées à l'expérience (mesure à température ambiante)

Symétrie du mode	SiO_2	$^{30}\text{SiO}_2$	Si^{18}O_2	$\Delta^{30}\text{Si}$	$\Delta^{18}\text{O}$
<i>Cette étude (PBE)</i>					
E	753.9	733.1	746.4	-20.8	-7.5
A2	744.8	720.7	743.2	-24.2	-1.7
E	657.4	640.6	647.3	-16.8	-10.1
E	376.6	373.4	359.3	-3.2	-17.3
A2	354.5	353.1	336.3	-1.4	-18.2
<i>Expérience^c</i>					
E	797	776	789	-21	-8
A2	778	753	772	-25	-6
E	694	682	686	-12	-8
E	397	394	380	-3	-17
A2	370	363	354	-7	-16

^c [Sato and McMillan \(1987\)](#)

TAB. 2.15 – Fréquences Raman (cm^{-1}) de vibration des différentes espèces isotopiques du quartz calculées comparées à l'expérience (mesure à température ambiante)

Symétrie du mode	SiO_2	$^{30}\text{SiO}_2$	Si^{18}O_2	$\Delta^{30}\text{Si}$	$\Delta^{18}\text{O}$
<i>Cette étude (PBE)</i>					
E (LO=TO)	113.8	113.6	107.6	-0.2	-6.2
A1	157.0	156.1	149.2	-0.8	-7.8
E (LO)	246.4	245.6	233.4	-0.8	-13.0
(TO)	247.2	246.4	234.1	-0.8	-13.1
A1	341.7	334.8	333.5	-7.0	-8.3
E (TO)	376.6	373.4	359.3	-3.2	-17.3
E (LO)	383.6	381.9	363.9	-1.7	-19.7
A1	431.3	430.7	407.9	-0.6	-23.4
E (LO)	657.4	640.6	647.3	-16.8	-10.3
(TO)	658.6	641.9	648.3	-16.7	-10.3
E (TO)	753.9	733.1	746.4	-20.8	-7.5
E (LO)	765.9	746.0	756.4	-19.9	-9.5
E (TO)	1027.7	1019.7	983.1	-8.0	-44.7
A1	1044.6	1037.2	997.9	-7.4	-46.7
E (LO)	1128.0	1122.9	1073.1	-5.1	-54.9
(TO)	1126.4	1121.1	1071.6	-5.2	-54.7
E (LO)	1190.6	1177.9	1144.7	-12.7	-45.8
<i>Expérience^c</i>					
E (LO=TO)	128.0 \pm 0.2	127.5 \pm 0.2	120.1 \pm 0.2	-0.5	-7.9
A1	205.6 \pm 1.2	205.5 \pm 0.7	192.6 \pm 0.4	-0.1	-13.0
E (LO=TO)	263.1 \pm 0.4	262.3 \pm 0.3	250.4 \pm 0.3	-0.8	-12.7
A1	354.3 \pm 0.1	348.8 \pm 0.4	346.8 \pm 0.2	-5.5	-7.5
E (TO)	393.8 \pm 0.1	390.1 \pm 0.6	379.9 \pm 0.4	-3.7	-13.9
E (LO)	401.8 \pm 0.2	397.8 \pm 2.5	384.7 \pm 0.3	-4.0	-17.1
A1	463.6 \pm 0.3	463.4 \pm 0.3	442.8 \pm 1.0	-0.2	-20.8
E (LO=TO)	697.4 \pm 0.9	681.1 \pm 0.8	684.7 \pm 0.6	-16.3	-12.7
E (TO)	796.7 \pm 0.5	778.8 \pm 0.6	787.1 \pm 0.9	-17.9	-9.6
E (LO)	808.6 \pm 0.6	790.1 \pm 1.6	795.8 \pm 0.6	-18.5	-12.8
E (TO)	1066.1 \pm 1.1	1058.1 \pm 1.0	1027.7 \pm 2.2	-8.0	-38.4
A1	1083.0 \pm 0.3	1075.3 \pm 1.0	1046.2 \pm 1.5	-7.7	-36.8
E (LO=TO)	1160.6 \pm 0.9	1156.4 \pm 0.3	1109.7 \pm 0.8	-4.2	-50.9
E (LO)	1231.9 \pm 1.4	1220.8 \pm 1.1		-11.1	

^c Sato and McMillan (1987)

Forstérite Les fréquences calculées pour la Forstérite sont rapportées dans les tableaux 2.17 et 2.16. Les fréquences calculées par [Noel et al. \(2006\)](#) utilisant une fonctionnelle B3LYP ont montré un bon accord avec l'expérience, avec une légère surestimation des fréquences expérimentales typique des fonctionnelles type B3LYP. Nos fréquences sont également représentées en fonction de l'expérience figure 3.9. En moyenne, notre calcul sous-estime les fréquences expérimentales par 5.1% (plus précisément $5.1 \pm 1\%$ (σ), voir 3.3.3), ce qui est cohérent avec nos autres résultats. L'attribution des modes est faite telle qu'exposée dans [Noel et al. \(2006\)](#).

TAB. 2.16: Comparaison entre notre calcul et l'expérience, des fréquences des modes LO et TO de la forstérite actifs en absorption infrarouge.

	Notre étude (PBE)		B3LYP [†]		Exp. [‡]	
	TO	LO	TO	LO	TO	LO
B _{1u}	193		207	207		
	261	261	278	279	274	277
	273	298	290	313	282	307
	284	284	313	320		
	387	390	420	426	403	410
	398	437	428	461	411	451
	457	463	490	499	472	482
	483	553	514	592	501	580
	830	947	874	1005	869	1008
B _{2u}	135	136	143	144	140	143
	261	262	277	277	275	278
	272	293	292	312	283	290
	329	357	350	387	341	371
	376	389	403	417	390	406
	396	423	432	453	415	439
	437	469	465	495	456	484
	485	487	517	520	503	511
	504	545	535	588	526	572
	599	599	638	638		
	791	796	835	843	830	841
	829	915	870	966	867	970
	934	943	989	999	987	1001
B _{3u}	192	193	206	207	199	201
	260	261	275	276	274	276
	277	282	294	300		
	304	305	322	323	316	320
	359	366	388	398	374	384
	382	448	412	473	397	463
	452	451	476	482		

[†] [Noel et al. \(2006\)](#)

[‡] [Reynard \(1991\)](#)

TAB. 2.16: (suite)

Notre étude (PBE)		B3LYP [†]		Exp. [‡]	
TO	LO	TO	LO	TO	LO
482	507	513	539	498	544
507	529	540	563		
577	616	614	660	601	650
792	793	838	838	833	839
911	918	962	971	952	961
927	1023	982	1086	971	1089

[†] Noel et al. (2006)

[‡] Reynard (1991)

TAB. 2.17: Comparaison des fréquences mesurées des modes Raman-actifs de la Forstérite avec les fréquences harmoniques calculées dans cette étude.

	Notre étude (PBE)	B3LYP [†]	Expce. [‡]
A_g	176	188	183
	219	234	226
	289	307	304
	310	329	329
	322	345	332
	400	425	422
	520	560	545
	579	618	608
	781	819	824
	812	856	856
	914	967	965
B_{1g}	210	225	220
	242	260	274
	301	317	318
	335	367	351
	371	391	383
	415	442	434
	552	596	582
	600	645	632
	793	835	838
	820	866	866
	925	979	975
B_{2g}	170	183	175
	230	253	242

[†] Noel et al. (2006)

[‡] Chopelas (1991)

TAB. 2.17: (continued)

	Notre étude (PBE)	B3LYP †	Expce. ‡
	305	324	323
	347	373	365
	419	451	439
	558	608	586
	837	883	881
B _{3g}	176	190	
	275	303	286
	302	322	315
	356	381	374
	393	421	410
	564	609	592
	875	927	920

† Noel et al. (2006)

‡ Chopelas (1991)

Clinoenstatite Les fréquences spectroscopiques de la clinoenstatite n’ont pas fait l’objet, à notre connaissance, d’une mesure précise. Par ailleurs, les fréquences spectroscopiques de l’orthoénstatite ne peuvent pas être comparés directement à celles de la clinoenstatite. Néanmoins, comme sa densité d’états vibrationnels détermine les propriétés thermodynamiques de l’orthoénstatite, et que notre calcul sur la clinoenstatite a pour but de reproduire les propriétés vibrationnelles de l’orthoénstatite, nous comparons sur la figure 2.6 notre densité d’états calculée sur la clinoenstatite à la densité d’états déduite du spectre de dispersion inélastique de neutrons de [Choudhury et al. \(1998\)](#) sur l’orthoénstatite à 15K. Le spectre calculé a été élargi par convolution avec une gaussienne d’une largeur à mi-hauteur de 4.6 meV, à comparer à la résolution expérimental, comprise selon [Choudhury et al. \(1998\)](#) entre 4 et 12 meV, suivant l’énergie du neutron diffusé.

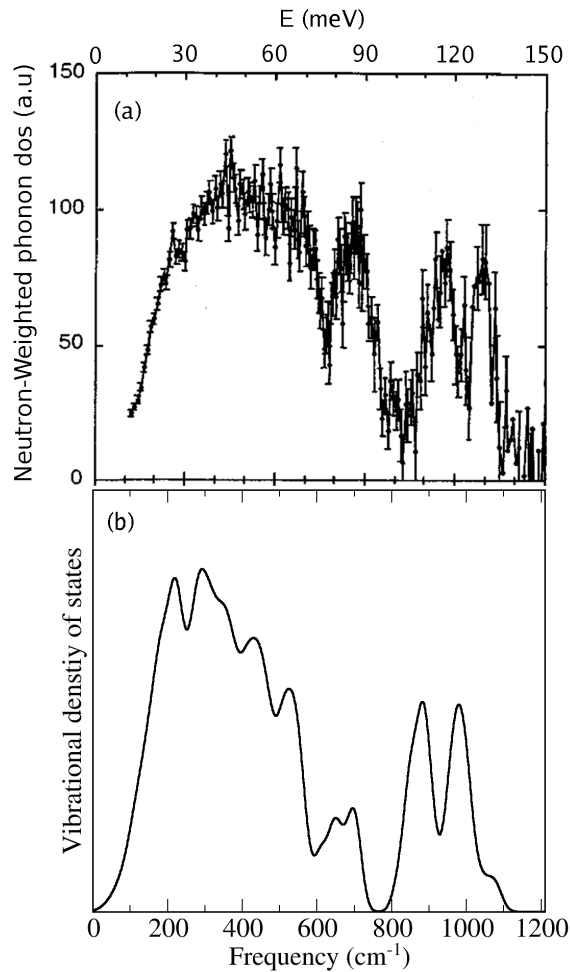


FIG. 2.6 – Comparaison de la densité d’états vibrationnels de la clinoenstatite ((b)) avec la densité d’états déduite du spectre IINS à 15K de [Choudhury et al. \(1998\)](#) ((a)). Les axes des abscisses sont à la même échelle dans les deux graphes ($1\text{meV}=8.066\text{ cm}^{-1}$).

Les caractéristiques du spectre de neutrons sont correctement reproduites par notre calcul. La différence la plus évidente est une sous-estimation de l’ordre de 5% entre notre calcul et l’expérience. La modélisation des propriétés vibrationnelles de l’orthoénstatite par la structure clinoenstatite semble donc satisfaisante.

Glace Pour la glace, suivant la méthode de [Lee et al. \(1993\)](#), nous avons calculé la densité d'états vibrationnels de la glace et identifié les contributions de l'élongation des O-H, de la flexion des H-O-H, des modes de libration et de translation (Fig. 2.7). Le spectre calculé est en bon accord avec les calculs DFT précédents ([Lee et al., 1993](#); [Morrison and Jenkins, 1999](#)). Les mesures de diffusion inélastique de neutrons (IINS) ([Li, 1996](#)), sont comparés à notre résultat (Table 2.18).

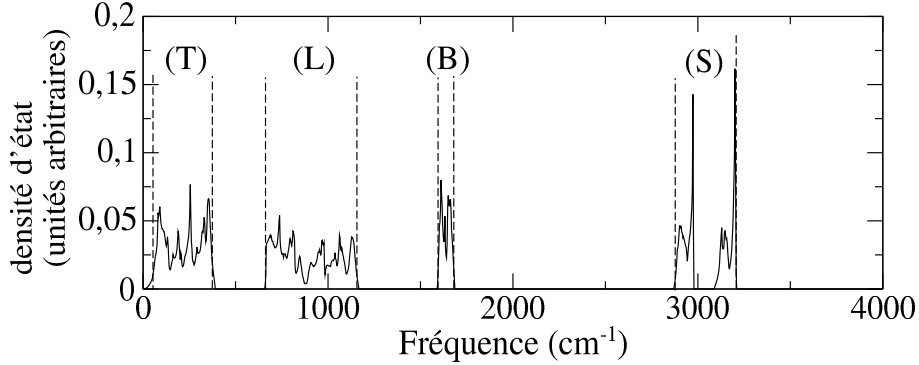


FIG. 2.7 – Densité d'états vibrationnels de la glace calculé, et contribution des différents types de modes : (T) : modes translationnels; (L) : modes de libration; (B) : modes de flexion; (S) : modes d'élongation.

TAB. 2.18 – Spectre vibrationnel de la glace : calculs vs. spectre IINS (cm^{-1}).

Mode	Cette étude	Expt. [†]
O-H stretching (S)	2878-3207	3050-3500
H-O-H bending (B)	1595-1680	1410-1810
Libration (L)	660-1155	550-1000
Translation (T)	53-374	50-325

[†] [Li \(1996\)](#)

Hormis les fréquences d'élongation, qui sont sous-estimées, les autres fréquences sont plutôt surestimées par le calcul, en particulier celles des mode de flexion et de libration, en opposition avec ce qui se passe en règle générale. L'anharmonicité peut expliquer en partie cette différence : dans le cas de l'eau, celle-ci est responsable d'un abaissement des fréquences de vibration par rapport aux fréquences harmoniques. Il est cependant surprenant que les fréquences d'élongation ne soient pas très proches, contrairement à ce qui se passe à la fois pour l'eau moléculaire et pour les groupes hydroxyle (dans la brucite, la gibbsite, la kaolinite et la lizardite), en vertu de la compensation entre erreur DFT et anharmonicité (cf discussion pour l'eau). Ceci peut être corrélé à la sous-estimation des paramètres de la maille unitaire par le calcul (cf section 2.1.2), suivant le raisonnement de [Favot and Dal Corso \(1999\)](#), qui relie, sur d'autres matériaux, la *surestimation* des paramètres de maille par les calculs PBE à une *sous-estimation* de leurs fréquences harmoniques de vibration.

On peut cependant proposer une autre explication, basée sur la sous-estimation des longueurs des liaisons hydrogène par notre calcul. Il existe en effet une relation très générale entre la fréquence des modes d'élongation et la longueur des liaisons hydrogène

(Mikenda, 1986 ; Gale et al., 1999) : plus la liaison hydrogène est courte, donc forte, plus les fréquences d'élongation sont faibles. Ceci correspondrait bien à notre observation : la sous-estimation des longueurs H...O, attribuée à la non prise en compte du désordre statique dans la glace, serait à l'origine d'une sous-estimation des fréquences d'élongation. On pourrait aussi faire l'hypothèse que ce renforcement des liaisons hydrogène soit à l'origine d'une augmentation des autres fréquences, de flexion et de libration notamment. Ceci permettrait de tenir compte de l'ensemble des observations.

Dans les deux cas, il semble donc possible que la sous-estimation des paramètres de maille et de la longueur des liaisons hydrogène dans la glace, que l'on a attribué à la non prise en compte de son désordre dynamique et/ou statique (cf section 2.1.2), soit à l'origine d'une erreur supplémentaire dans le calcul de ses propriétés vibrationnelles.

Brucite. Le spectre vibrationnel calculé de la brucite pure et substituée peut être comparé aux données expérimentales de Dawson et al. (1973) (Tableau 2.19).

TAB. 2.19 – Spectre vibrationnel de la brucite : calculs vs. données expérimentales spectroscopiques.

Mode	Mg(OH) ₂			Mg(OD) ₂	
	Cette étude (PBE)	Expt. ^{†*}	GGA * (PW91)	Cette étude (PBE)	Expt. ^{†‡}
A _{1g} (internal)	3641.4	3652	3691	2653.1	2696
A _{1g} (T)	433.1	443	446	420.4	434
E _g (T)	263.5	280	278	261.7	277
E _g (R)	769.9	725	852	548.3	506
A _{2u} (internal)	3682.7	3688	3691	2677.0	
A _{2u} T	470.3	461	484	465.6	
E _u T	345.0	361	366	292.5	
E _u (R)	415.6	416	449	352.8	

† Dawson et al. (1973)

* Pascale et al. (2004)

* Monocristal

‡ Poudre

On voit, si l'accord moyen relatif est comparable aux autres cas, que la différence relative théorie-expérience varie beaucoup d'un mode à l'autre : pour les fréquences les plus basses, on a -5% entre le calcul et l'expérience, et plus les fréquences augmentent plus la différence devient positive : elle est de +6% pour le mode E_g (R). Pour les modes stretching O-H, la différence entre fréquences (harmoniques) calculées et fréquences (anharmoniques) expérimentales est négligeable, du moins pour Mg(OH)₂. On retrouve donc l'effet observé sur la molécule d'eau. Ici, la comparaison est compliquée par les effets anharmoniques qui influent sur les fréquences, vu la dominance des liaisons O-H dans la structure. Il est donc difficile de conclure sur l'origine des différences dans l'accord théorie/expérience d'une fréquence à l'autre, observé ici. On peut également comparer notre calcul à celui de Pascale et al. (2004), réalisé avec une fonctionnelle similaire mais une base de fonctions électroniques différente. Les deux calculs donnent des résultats parfois assez différents, notamment pour la fréquence du mode E_g (R). Comme pour le quartz, il semble que ce

soit la différence de description des fonctions d'onde électroniques qui soit à l'origine de cette différence.

Pour $\text{Mg}(\text{OD})_2$, si l'accord théorie/expérience est à peu près le même en général, on a un accord assez différent pour la fréquence du stretching OD. On peut y voir un effet de l'anharmonicité, dont l'effet n'est pas le même suivant l'espèce isotopique. L'anharmonicité rend donc assez difficile, ici, la compréhension de l'erreur commise par la DFT. On peut par ailleurs noter la différence entre les deux matériaux (poudre dans le cas de $\text{Mg}(\text{OD})_2$, monocristal dans le cas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Pour de nombreux matériaux, il est impossible de synthétiser de gros monocristaux sur lesquels il est aisé de faire des mesures spectroscopiques. Dans ce cas, non seulement il est difficile de maîtriser la géométrie de l'expérience qui permet une attribution simple des différents modes de vibration, d'autre part la position et l'intensité des pics d'absorption IR, ou des pics Raman, vont dépendre de la morphologie des grains. Il n'est donc pas aussi aisé de comparer nos fréquences calculées dans le cas d'un cristal infini aux données expérimentales. Cet effet de la morphologie des grains sur les propriétés spectroscopiques des matériaux a été modélisé sur différents matériaux : lizardite, kaolinite, gibbsite, par les travaux de Balan et al. (voir ci-dessous). Cette différence de forme entre les deux brucites est donc susceptible d'induire un biais supplémentaire dans notre comparaison à l'expérience. A titre de comparaison, suivant qu'on considère des grains de gibbsite sphériques ou cylindriques, certaines fréquences de stretching varient de plus de 30 cm^{-1} (Balan et al., 2006).

Kaolinite, gibbsite et lizardite. Ces trois minéraux hydratés, très répandus dans la nature, dans des systèmes basse température pour les deux premiers, et surtout haute température pour le dernier, qui y côtoie parfois la brucite, ne sont pas disponibles sous la forme de monocristaux bien cristallisés : ces derniers n'existent pas dans la nature, et on n'arrive pas à en synthétiser. Ils ne sont disponibles, par la synthèse ou dans la nature, que sous forme de poudres de plus ou moins petite taille de grains, ou de matériaux microdivisés. Or les spectres vibrationnels mesurés par absorption infrarouge ou spectroscopie Raman sont susceptibles de dépendre fortement de la taille et de la forme des particules (voir Farmer, 1998). Il en résulte, comme on l'a fait remarquer ci-dessus sur la brucite, que les mesures spectroscopiques sur ces poudres, pour être correctement reproduites par le calcul, nécessitent un traitement plus approfondi, tenant compte de la forme et de la taille des grains constituant la poudre. L'origine physique de ce phénomène, ainsi qu'une méthodologie permettant d'en tenir compte, basée sur le calcul DFT, est explicitée par les travaux de Balan et al. Cette méthodologie a été appliquée au calcul ab initio des spectres IR et Raman de la kaolinite (Balan et al., 2001b), de la gibbsite (Balan et al., 2006), et de la lizardite (Balan et al., 2002b). Nos calculs reposant sur les mêmes bases théoriques, bien que nous ne prenions pas en compte ces effets de taille de grains sur le partage isotopique, nous renvoyons à ces derniers travaux pour ce qui est de la comparaison avec les propriétés spectroscopiques mesurées expérimentalement. Il convient de noter que pour tous ces minéraux, comme dans le cas de la brucite et de la molécule d'eau, et contrairement au cas de la glace, les fréquences d'élongation des O-H calculées (harmoniques) sont en très bon accord avec les fréquences (anharmoniques) expérimentales, confirmant une compensation entre l'erreur commise dans le cadre du calcul PBE et l'effet de l'anharmonicité.

FIG. 2.8 – Comparaison des spectres d'absorption infrarouge expérimentaux (haut) et calculés (bas), pour la kaolinite. A droite : moyen infrarouge. A gauche : domaine des modes d'élongation des OH. Voire [Balan et al. \(2001b\)](#) pour plus de détails.

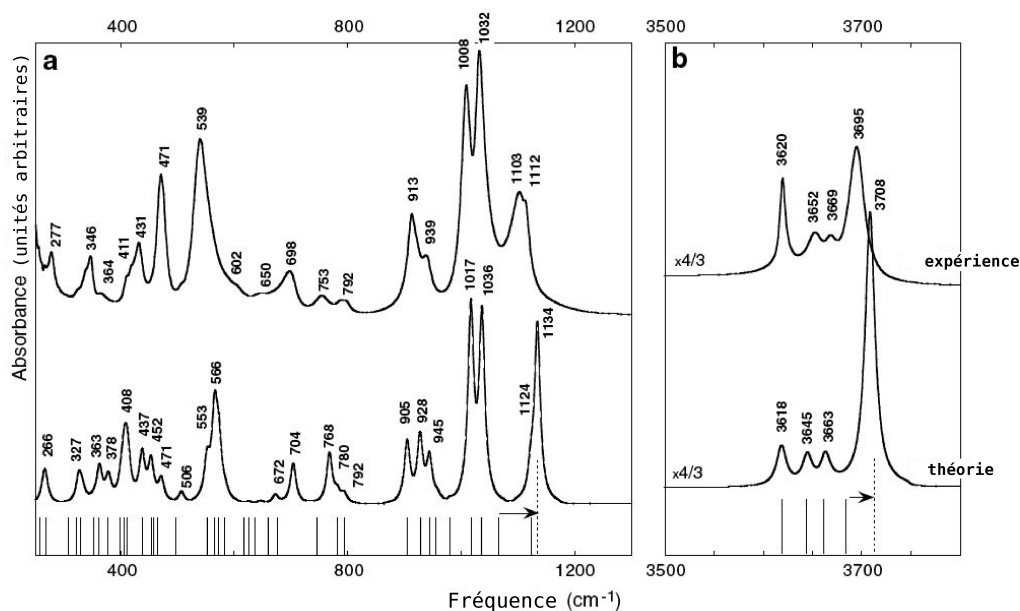
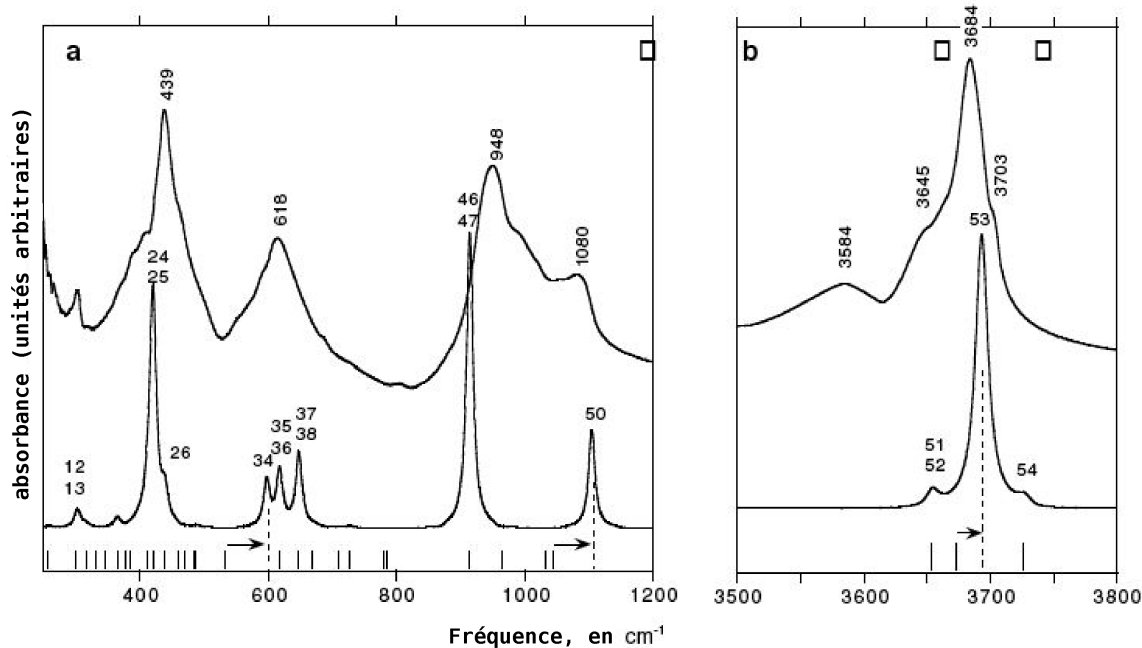


FIG. 2.9 – Comparaison des spectres d'absorption infrarouge expérimentaux (haut) et calculés (bas), pour la lizardite : (a) domaine du moyen infrarouge, (b) domaine des modes d'élongation des OH. Voire [Balan et al. \(2002b\)](#) pour plus de détails.



2.3 Discussion

Dans cette partie, on a surtout voulu étudier l'accord entre les données expérimentales et les propriétés calculées avec une fonctionnelle PBE, qui correspond à celle utilisée pour toutes nos structures, bien que la fonctionnelle LDA ait aussi été utilisée dans deux cas (quartz et eau). Les approximations LDA comme PBE donnent en règle générale un accord similaire avec l'expérience, quoique la LDA ait le plus souvent tendance à sous-estimer les longueurs des liaisons quand la PBE a tendance à les surestimer. La PBE est cependant reconnue pour tenir beaucoup mieux compte des liaisons hydrogène. Les minéraux hydratés (lizardite, kaolinite, gibbsite) contiennent des liaisons hydrogène dont il convient de tenir compte dans leurs propriétés vibrationnelles. C'est pourquoi l'approximation PBE est prise pour référence dans ce travail. Les calculs utilisant la LDA permettront d'estimer l'incertitude relative aux techniques basées sur la DFT, pour les systèmes sans liaison hydrogène.

Les paramètres de maille, qui sont mesurés expérimentalement de manière très précise, sont reproduits par nos calculs avec une erreur relative variant entre +1 et +3%, typique de ce que l'on observe en général pour les calculs basés sur la fonctionnelle PBE, à l'exception notable de ceux de la glace. On s'attend donc à ce que les distances interatomiques soient reproduites avec le même type de précision. Dans les matériaux pour lesquels les distances interatomiques sont connues avec une grande précision (molécule d'eau, quartz, glace, brucite), on observe en effet le même type d'erreur (à l'exception des liaisons hydrogène dans la glace). Les mesures de distances interatomiques dans la kaolinite ou la lizardite, si elles semblent moins précises expérimentalement, n'infirmes pas, en moyenne, cette hypothèse. On considère donc que l'on reproduit, dans nos structures relaxées, les longueurs des liaisons avec une erreur de 1 à 3%, que ce soient les liaisons fortes (O-H, Si-O, Mg-O, Al-O) ou les liaisons hydrogène ($\text{H}\cdots\text{O}$). Dans le cas de la glace, la sous-estimation des paramètres de maille peut être reliée à une sous-estimation anormale de -3% des longueurs des liaisons hydrogène. Le fait que cet effet ne soit pas visible dans les autres structures contenant des liaisons hydrogène (notamment la gibbsite) laisse à penser qu'il s'agit là d'un effet de la non prise en compte du désordre statique et/ou dynamique dans notre modèle de glace. Par ailleurs, les structures relaxées présentent des caractéristiques qui ne sont pas visibles expérimentalement. C'est le cas de la différence entre les longueurs Si-O apicales et équatoriales dans la lizardite et la kaolinite, ou des différences dans les longueurs des liaisons O-H, qui peuvent être reliées à la nature des liaisons hydrogène, dans la gibbsite par exemple. Les calculs PBE sont donc susceptibles de fournir une information précise sur les caractéristiques structurales "locales" des matériaux étudiés, comme par exemple les faibles différences de longueur entre liaisons de même nature chimique. On essaiera de rapporter ces caractéristiques "fines" aux propriétés de partage, dans le cas du partage de l'hydrogène (cf 5.2).

Pour ce qui est des calculs de propriétés vibrationnelles, de précédentes études (Favot and Dal Corso, 1999 et Dal Corso and de Gironcoli, 2000) ont montré qu'en général, les calculs basés sur la fonctionnelle PBE reproduisent les fréquences avec une sous-estimation systématique comprise entre 2 et 5 %. Dans notre cas, il nous a semblé nécessaire de bien distinguer fréquences harmoniques et anharmoniques. Dans le cas de l'eau, le calcul reproduit les fréquences harmoniques avec une différence relative de $-5,1\pm 0,7\%$. Dans les cas du quartz et de la forstérite, nous n'avons accès qu'aux fréquences fondamentales (anharmoniques). Cependant, l'erreur relative constatée entre fréquences fondamentales et fréquences (harmoniques) calculées est très similaire à l'erreur commise

sur les fréquences harmoniques de l'eau : 5% pour la forstérite, et 4% pour le quartz. Ceci suggère que les fréquences fondamentales sont dans ces cas très peu différentes des fréquences harmoniques. On considère donc que l'on commet une erreur typique de 5%, tant sur les fréquences harmoniques elles-mêmes que sur leurs variations entre espèces isotopiquement différentes. Pour ce qui est du caractère anharmonique des vibrations, on s'attend à ce qu'il soit important pour les modes de vibration impliquant des atomes d'hydrogène, donc pour la molécule d'eau, la glace et les matériaux contenant des groupes hydroxyle. Pour l'eau, l'anharmonicité crée une différence de 5% entre les fréquences fondamentale et harmonique, quelque soit le mode. On a donc une compensation, accidentelle, entre les erreurs dues à la PBE sur les fréquences harmoniques et l'effet de l'anharmonicité, et la fréquence harmonique calculée est donc en "excellent accord" avec la fréquences du fondamental. Cet "excellent accord" se retrouve pour toutes les fréquences d'élongation des liaisons hydroxyle, dans les matériaux qui en contiennent (lizardite, kaolinite, gibbsite, brucite). On en déduit que dans tous ces cas, l'anharmonicité a un effet très similaire, de l'ordre de 5% sur les fréquences. Le cas de la glace est de ce point de vue anormal : les fréquences de libration et de flexion sont supérieures à l'expérience, alors que les fréquences d'élongation sont inférieures, en contradiction avec ce que l'on observe pour les autres minéraux. Ceci pourrait être relié à la non prise en compte du désordre dynamique et/ou statique de la glace, en relation avec ce qui est observé pour les paramètres structuraux du même matériau.

Chapitre 3

Calcul des facteurs β .

On peut maintenant calculer les facteurs β suivant les méthodes présentées en Chapitre 1, à partir des propriétés vibrationnelles harmoniques des matériaux étudiés. Dans la première partie, on calculera les facteurs β des différents matériaux en utilisant la formule "site par site" (équation (1.67)), et on présentera rapidement leurs différences. En seconde partie, on cherchera à évaluer l'erreur commise en employant les formules "site par site" et "d'échange total" (équation (1.68)) par rapport au facteur β exact, en utilisant les approches détaillées en Chapitre 1. En troisième partie, on cherchera à évaluer les erreurs commises dans le calcul de la fonction de partition des différentes espèces, dues d'une part à l'approximation harmonique, et d'autre part à l'erreur commise par le calcul électronique (PBE) sur les fréquences harmoniques. Enfin, on cherchera à évaluer dans quelle mesure ces dernières erreurs peuvent être corrigées sur des cas simples.

3.1 Résultats

Les résultats sont représentés en termes des logarithmes des facteurs β ($\ln \beta$) et des logarithmes des facteurs de partage ($\ln \alpha$) exprimés en parties pour mille (‰), sauf indication contraire. Les facteurs β ont été calculés à l'aide à la fois des équations "site par site" (1.67) et "d'échange total" (1.68). Comme la formule "site par site" est considérée comme plus précise, seuls les résultats de cette équation sont reportés ici, sauf indication contraire. La différence entre les résultats des deux équations est inférieure à 0.1‰ dans tous les systèmes sauf pour les facteurs β de l'hydrogène, et plus particulièrement pour la glace et la vapeur d'eau, pour lesquels la différence excède 10‰ à 300K (cf 3.2). Pour la kaolinite, la lizardite et la gibbsite, la différence entre les deux formules représente 0.2‰, à 300K, ce qui est négligeable par rapport à l'incertitude portant sur ce calcul actuellement, mais pas *a priori* par rapport à la précision de la mesure expérimentale. Cette différence s'élève à 2.6 ‰ pour la brucite, phénomène étonnant que nous n'avons pas eu le temps d'élucider. Les logarithmes des facteurs β ont été calculés tous les $0.5 \frac{10^6}{T^2}$ (unités K^{-2}). Ces points ont été fités par des fonctions polynomiales d'ordre 3 sur divers intervalles de température (Tableau D.1, Annexe D).

Les facteurs β de l'oxygène sont représentés Figure 3.1. Comme les facteurs β n'ont pas de signification géochimique, puisqu'ils ne sont pas mesurables directement, il est de coutume de représenter le partage quartz-minéral à la place (Figure 3.1, à droite). Le quartz sert donc de référence. On représente le partage quartz-minéral plutôt que minéral-quartz (ce qui serait plus logique pour une référence), car celui-ci est presque toujours positif. L'observation de la figure 3.1 permet de faire une remarque importante :

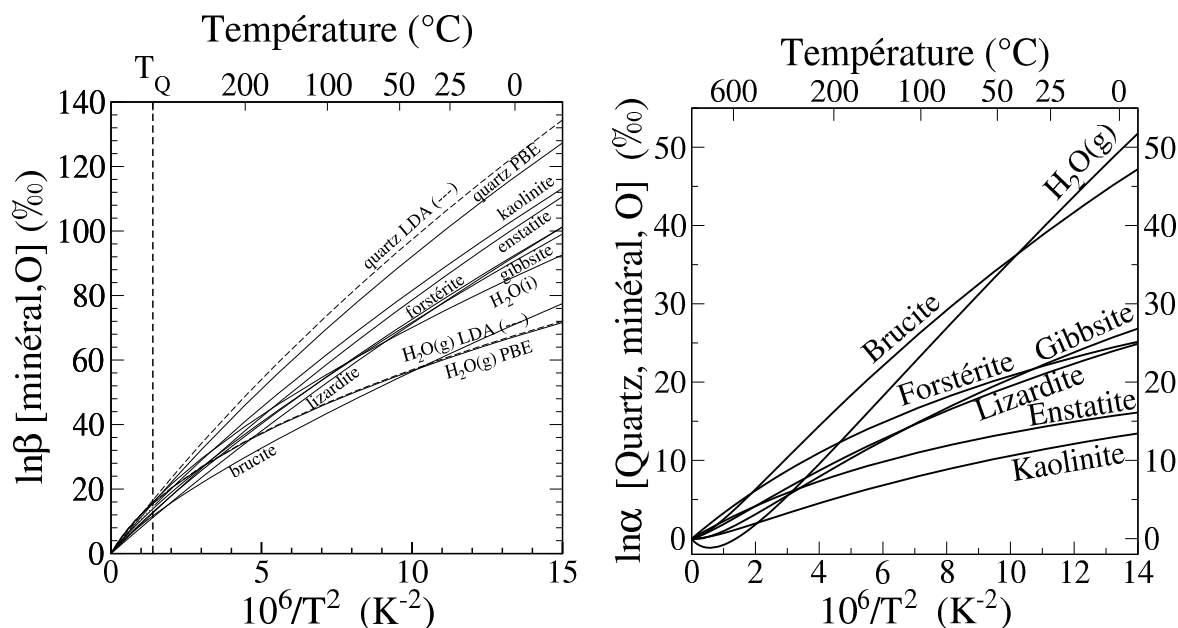


FIG. 3.1 – Facteurs β de l'oxygène calculés pour chaque structure étudiée dans ce travail, à partir de l'équation (1.67). A gauche : facteurs β directement calculés. Les lignes continues correspondent aux calculs utilisant la fonctionnelle PBE, les tirets correspondent aux calculs LDA. H₂O(i) : glace. H₂O(g) : vapeur d'eau. T_Q est la température limite de stabilité du quartz α . Elle correspond à peu près aux seuils de stabilité de la Kaolinite et de la Lizardite. A droite : partages quartz-minéral des matériaux calculés (excepté la glace).

les facteurs β de l'oxygène présentent une grande amplitude de variation : entre 60 et 130 ‰ à 300K. Ceci est dû au fait que les liaisons dans lesquelles l'oxygène est impliquée (Al-O, Mg-O, O-H, Si-O) varient beaucoup d'un minéral à l'autre, ce qui entraîne des constantes de force des liaisons très différentes. En conséquence, le partage de l'oxygène est déterminé avant tout par le type de liaisons qui lie l'oxygène dans la structure. Ceci se voit aussi à la forme de la loi de partage quartz-minéral (Figure 3.1, à droite). Les matériaux qui ne contiennent que des liaisons Mg-O, Al-O, Si-O (forstérite, enstatite) ont une loi de partage concave (courbure négative), alors que les matériaux contenant des liaisons O-H ont une loi de partage qui présente un point d'inflexion (lizardite, kaolinite, gibbsite, brucite, bien sur H₂O(g)). Le caractère "non concave" est d'autant plus marqué que la liaison O-H est prédominante (H₂O(g) > gibbsite, brucite > lizardite, kaolinite). C'est de la constatation que le partage de l'oxygène peut être relié à la force des liaisons X-O présentes dans le matériau, que sont issues les méthodes de calcul du partage isotopique de type "bond-type models" (Garlick, 1966 ; Taylor, 1968), dont la plus récente version est la "modified increment method" (Zheng, 1991).

Les facteurs β de l'hydrogène sont représentés Figure 3.2. On remarque qu'ils sont tous très proches, et on a choisi cette fois le partage minéral-vapeur d'eau pour mieux les distinguer. Le fait que les facteurs de l'hydrogène soient tous très proches vient de leur similarité chimique : tous les hydrogènes dans les matériaux étudiés sont liés à un oxygène. Leurs différences viennent de l'effet des atomes voisins sur la liaison O-H, et en particulier des liaisons hydrogène que peut faire l'hydrogène avec les oxygènes proches. Les travaux de Suzuoki and Epstein (1976) suggèrent que, en l'absence de liaisons hydrogène, le partage

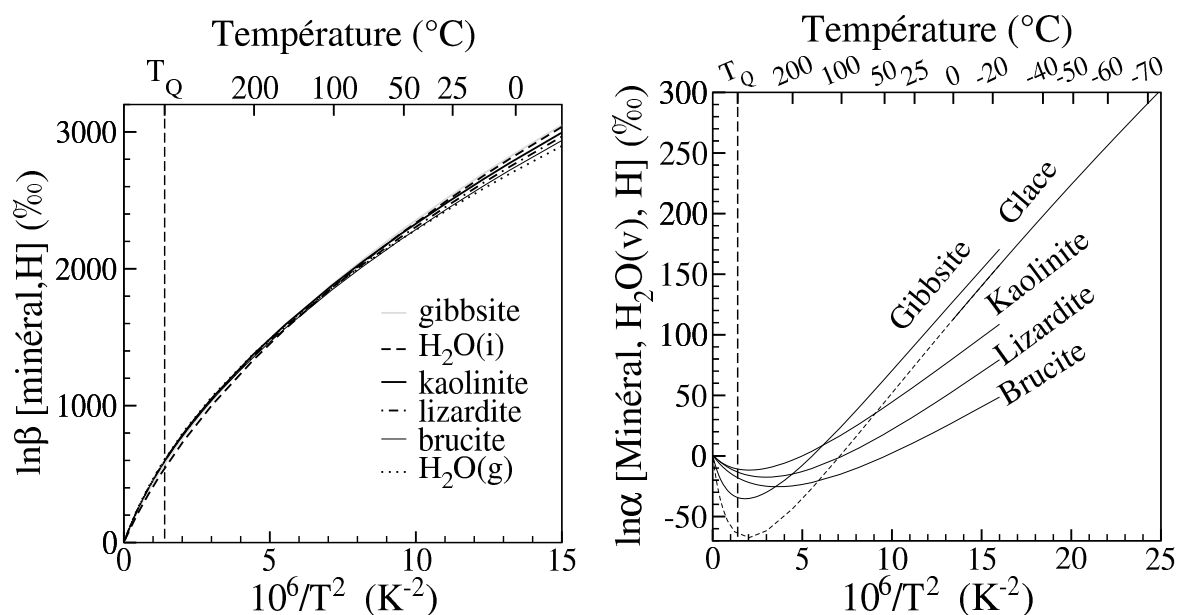


FIG. 3.2 – Facteurs β de l'hydrogène calculés pour les structures étudiées dans ce travail, à partir de l'équation (1.67). A gauche : facteurs β directement calculés. $\text{H}_2\text{O}(i)$: glace. $\text{H}_2\text{O}(g)$: vapeur d'eau. T_Q est la température limite de stabilité du quartz α . Elle correspond à peu près aux seuils de stabilité de la Kaolinite et de la Lizardite. A droite : partages minéral-vapeur des structures calculées.

de l'hydrogène est une fonction simple de la composition chimique (plus exactement des cations métalliques présents dans la structure). Ceci n'est cependant plus le cas lorsqu'on a des liaisons hydrogène. [Graham et al. \(1980\)](#) et [Graham et al. \(1984\)](#) ont établi une relation entre la longueur des liaisons hydrogène et le partage isotopique : plus la liaison est forte, plus le matériau est appauvri en deutérium (donc plus faible est son facteur β). Les deux paramètres importants pour le facteur de l'hydrogène semblent donc être les cations présents dans la structure et la présence de liaisons hydrogène. Ces relations seront étudiées plus précisément en 5.2. Il est donc important, pour que notre calcul de partage soit précis, que les liaisons hydrogène soient bien prises en compte, ce qui semble être le cas, comme l'a montré l'étude des longueurs de liaison sur les différents structures étudiées en section 2.1 .

Les facteurs β du silicium sont représentés Figure 3.3. On remarque encore une fois qu'ils sont tous très proches, et on a choisi encore une fois le partage quartz-minéral pour les distinguer. Comme pour l'hydrogène, le silicium est toujours lié à l'oxygène dans ces structures. Ce qui explique que les β -facteurs soient très proches. Le partage isotopique vient de l'effet sur la liaison Si-O d'atomes "lointains". On peut distinguer deux phénomènes susceptibles d'influencer le partage, tel que proposé dans la littérature : l'effet de la polymérisation des tétraèdres silicatés (voir 2.1 ; [Grant \(1954\)](#) ; [Ding et al., 1996](#) et partie 4.3.3) ; et l'effet des ions Mg ou Al constituant les octaèdres "diluants" les tétraèdres silicatés dans la structure. On abordera ces problématiques lors de l'étude du partage du silicium.

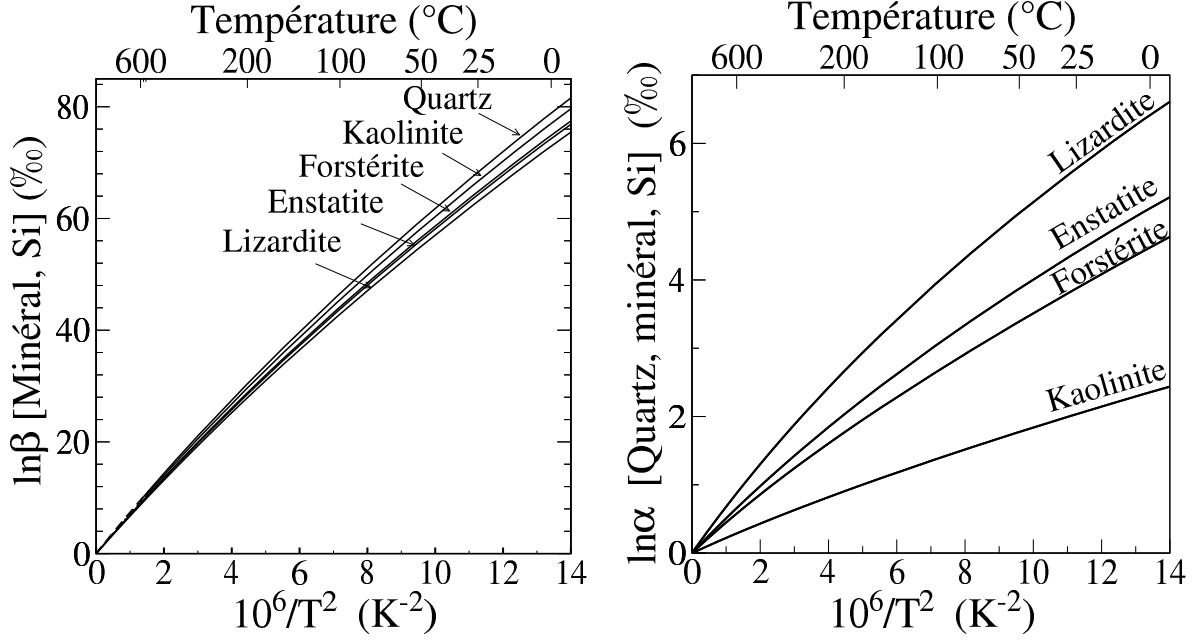


FIG. 3.3 – Facteurs β du silicium calculés pour les silicates étudiés dans ce travail, à partir de l'équation (1.67). A gauche : facteurs β directement calculés. A droite : partages minéral-quartz des structures étudiées.

3.2 Évaluation des formules "site par site" et d'échange total.

La méthodologie employée présente un certain nombre de caractéristiques originales, et le but de ce chapitre est d'essayer d'en montrer l'intérêt pour un calcul précis du partage isotopique, ainsi que de tenter d'évaluer la précision de la méthode par rapport à la valeur "exacte" du partage isotopique à l'équilibre. Tout d'abord, on cherchera à évaluer l'intérêt de la formule "site par site" pour le facteur β (équation (1.67)), ainsi que l'erreur induite par le choix de la formule "d'échange total" (équation (1.68)).

3.2.1 Facteur β "site par site".

On peut écrire (cf partie "Méthodes", équation (1.50)) :

$$\ln \beta(AY_N, Y) = \ln \left[\frac{1}{N} \sum_i K_i(Y^a) \right] \pm N_v \frac{n_b}{n_a} \times \max_{i=1, N} \{K_i^o \epsilon_i\}, \quad (3.1)$$

Où le premier terme de droite est la formule "site par site", et le second représente une estimation de l'erreur commise. N_v correspond au nombre de sites voisins dont la nature influence la constante de partage sur un site donné, et $\frac{n_b}{n_a}$ le rapport isotopique standard de l'élément Y. Par ailleurs, on estime $\max_{i=1, N} \{K_i^o \epsilon_i\}$ à partir de deux constantes d'échange (équation (1.37)) :

$$\max_{i=1, N} \{K_i^o \epsilon_i\} \approx |K_j^1 - K_j^2| \quad (3.2)$$

où $K_j^1 = K_j(Y^a)$ et $K_j^2 = K_j(Y^b)$ sont les constantes d'échange sur un site j choisi arbitrairement (et supposé représentatif), et correspondants à un environnement constitué uniquement de Y^a (K_j^1) ou de Y^b (K_j^2). Les constantes K_j^1 et K_j^2 sont données par (équation (1.65)) :

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

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

avec $AY_{N-1}^a Y_i^b$ la molécule (ou la maille cristalline) ayant un isotope Y^b sur le site i et des isotopes Y^a sur tous les autres sites, AY_N^a la molécule ayant des isotopes Y^a sur tous ses sites. Les fonctions de partition des différentes espèces isotopiques sont ensuite déterminées à partir de leurs propriétés vibrationnelles.

Les deux raisons pour lesquelles l'erreur peut être importante sont si la constante de substitution sur un site donné dépend trop des sites voisins ($|K_j^1 - K_j^2|$ trop important), ou si la concentration des isotopes rares est trop importante ($\frac{n_b}{n_a}$ trop important). Les cas pour lesquels on sait que les sites voisins influent sur la constante d'échange sont pour la substitution de l'hydrogène dans la glace ou dans l'eau. Dans ces cas cependant, $\frac{n_b}{n_a}$ ($= 10^{-4}$) est faible ce qui limite l'erreur commise. Dans le cas du silicium, $\frac{n_b}{n_a} = 0.03$ est non négligeable (cf tableau 1). On va maintenant estimer cette erreur dans des cas correspondant à chaque isotope étudié : la substitution de l'hydrogène sur un site de la glace, et dans la kaolinite (deux types de site sont testés), et celle du silicium et de l'oxygène sur un site du quartz. On a pris pour la glace $N_v = 5$ (cf étude page 21), pour les autres structures on a pris arbitrairement un nombre de voisins égal au nombre de sites dans une maille.

TAB. 3.1 – Estimation, pour $T=300K$, du critère de validité pour la formule "site par site" du facteur β : équations (3.1) et (3.2).

isotope	système	N_v	K_i^1	K_i^2	$\frac{n_b}{n_a}^\dagger$	erreur ‡
D	H1 glace	5	12.2759	12.5064	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
D	H1 kaolinite*	4	12.2580	12.2588	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-7}$
D	H2 kaolinite*	4	11.9789	11.9856	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$
^{30}Si	Si1 quartz	3	1.069846	1.069884	0.034	$2.5 \cdot 10^{-6}$
^{18}O	O1 quartz	6	1.105591	1.105657	$2 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-7}$

† cf tableau 1

‡ $N_v \times \frac{n_b}{n_a} |K_i^2 - K_i^1|$, correspondant à l'erreur sur $\ln \beta$.

* Les notations des hydrogènes renvoient à la Figure 3.6

Le tableau 3.1 montre que, à part dans le cas de l'hydrogène, la variation de la constante de substitution est bien trop faible ($< 10^{-4}$) pour entraîner une valeur de notre critère d'erreur supérieure à 10^{-4} , soit 0.1%. C'est essentiellement pour la même raison que, dans le cas de l'oxygène et du silicium, les équations "site par site" et "d'échange total" donnent des résultats similaires. Dans le cas de l'hydrogène pour la glace, la constante de substitution varie de 2% entre K_i^1 et K_i^2 (soit 20 %). Cependant, la faible abondance

de cet élément fait que notre erreur reste très faible (0.15‰). Dans le cas de la kaolinite, la constante de substitution varie beaucoup moins, que ce soit pour le site H1 ou H2 (les notations renvoient à la figure 3.6). On pouvait s'y attendre : dans la kaolinite, les hydrogènes appartiennent à des groupes hydroxyles différents, et sont donc moins couplés vibrationnellement que dans la glace ou l'eau, où on a deux hydrogènes sur une même molécule. On remarque cependant qu'elle varie beaucoup plus pour H2 que pour H1 (10 fois plus). Le groupe hydroxyle O-H1 est totalement isolé des autres groupes hydroxyle dans la structure, contrairement à O-H2 qui est couplé aux deux autres hydroxyles interfoliaires (cf [Balan et al., 2001b](#)) : il est normal que la constante de substitution de ce dernier dépende plus de l'environnement isotopique du site. Bien que l'erreur reste infime dans les deux cas, on voit ici que ϵ_i peut être différent suivant le site considéré.

3.2.2 Facteur β "d'échange total".

Le facteur β "site par site" s'écrit (équation (1.67)) :

$$\beta(A, Y) = \frac{1}{N} \left(\sum_i \beta_i \right), \text{ avec } \beta_i = K_i(Y^a) \quad (3.3)$$

où β_i est le facteur β du site i .

Et le facteur β "de substitution totale" s'écrit (équation (1.68)) :

$$\beta(A, Y) = K_{tot} \quad (3.4)$$

Le résultat des deux formules est identique si :

- 1 les constantes d'échange $K_i(Y^a)$ varient peu d'un site à l'autre, de manière à ce qu'on puisse confondre leur moyennes arithmétiques et géométriques (équation (1.56)) :

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K_i(Y^a) \approx \left[\prod_{i=1}^N K_i(Y^a) \right]^{1/N}, \quad (3.5)$$

- 2 la constante d'échange sur le site i est totalement indépendante des isotopes présents sur les autres sites, auquel cas on peut écrire (équation (1.57)) :

$$K_{tot} = \left[\prod_{i=1}^N K_i(Y^a) \right]^{1/N}, \quad (3.6)$$

Les deux raisons pour lesquelles la formule "d'échange total" donne un résultat différent de celle "site par site" sont donc si la constante d'échange sur un site donné dépend trop de l'environnement, ou si les moyennes géométriques et arithmétiques des facteurs β_i diffèrent trop (équation (3.5) non valide), ce qui est équivalent à dire que les facteurs β_i ont des valeurs trop différentes.

Pour distinguer l'origine de l'erreur commise dans le cas où les deux formules ne donnent pas le même résultat, on estime la moyenne géométrique des β_i : si le résultat est le même que leur moyenne arithmétique (correspondant au facteur β "site par site"), alors ce sera parce que la constante d'échange dépend de l'environnement que les deux formules diffèrent. Si elle donne un résultat différent, on ne peut pas confondre moyennes arithmétiques et géométriques.

On peut tester le cas des facteurs β de l'hydrogène pour la glace et la kaolinite, pour lesquels la constante d'échange dépend de l'environnement, et le cas du facteur β de l'oxygène pour la kaolinite, dans laquelle les sites de l'oxygène sont différents chimiquement, donc leurs facteurs β respectifs sont assez différents les uns des autres.

Facteurs β de l'hydrogène.

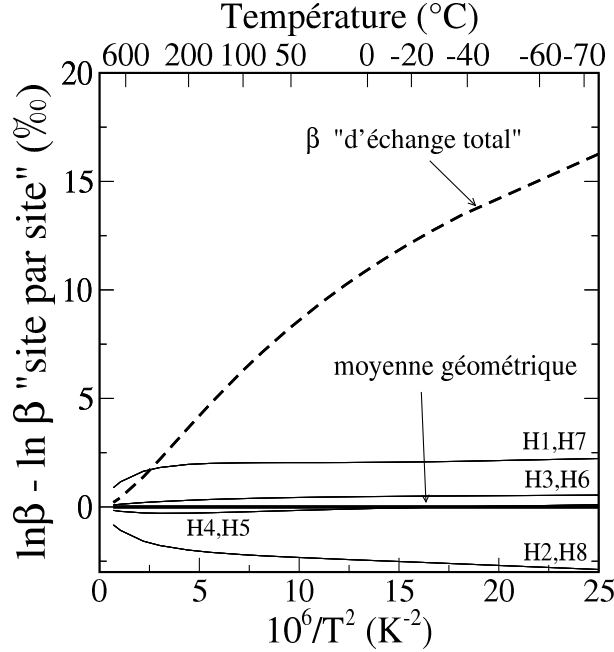


FIG. 3.4 – Logarithmes des facteurs β relatifs aux différents hydrogènes de notre modèle de glace, de leur moyenne géométrique et du facteur β "d'échange total" (équation (1.68)). Pour une meilleure visualisation, on a reporté leur différence avec le facteur β "site par site" (équation (1.67)). En encart : changement d'échelle pour mieux voir certaines courbes. Les notations pour les hydrogènes correspondent à celles données en Annexe C pour la structure de la glace relaxée.

TAB. 3.2 – Facteurs β à 300K relatifs aux différents hydrogènes de notre modèle de glace, leur moyenne géométrique, et facteurs β de la glace issus de la formule "d'échange total" (1.68) et "site par site" (1.67). L'arrondi est choisi de manière à pouvoir comparer les différentes grandeurs.

	β	$1000 \ln \beta$
$\beta_{H1,H8}$	12.272	2507.3
$\beta_{H2,H7}$	12.218	2502.9
$\beta_{H3,H6}$	12.253	2505.8
$\beta_{H4,H5}$	12.246	2505.2
moyenne géométrique	12.24726	2505.302
β "site par site" (1.67)	12.24727	2505.303
β "d'échange total" (1.68)	12.363	2514.7

La figure 3.4 montre que la glace présente des sites de facteurs β légèrement différents,

avec une différence maximale de 5 ‰ à 300K. Ces facteurs β sont bien trop proches pour que leurs moyennes géométriques et arithmétiques diffèrent significativement (Tableau 3.2). Cependant, la formule "d'échange total" donne un résultat très différent de celle "site par site". Cette différence vient donc du fait que les constantes d'échange dépendent de la nature des isotopes présents autour du site de substitution.

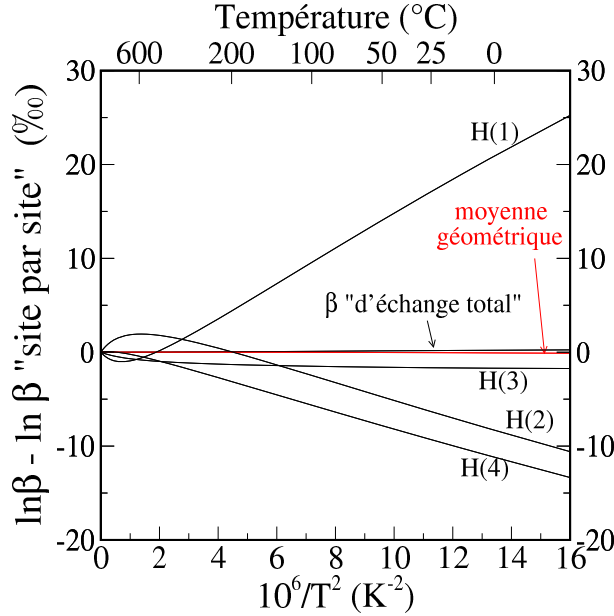


FIG. 3.5 – Logarithmes des facteurs β relatifs aux différents hydrogènes de la kaolinite, de leur moyenne géométrique et du facteur β issu de l'équation "d'échange total" (1.68). Pour une meilleure visualisation, on a reporté leur différence avec le facteur β issu de l'équation "site par site" (1.67). L'indexation des hydrogène fait référence à la structure de la kaolinite montrée figure 3.6.

TAB. 3.3 – Facteurs β à 300K relatifs aux différents hydrogènes de la kaolinite, leur moyenne géométrique, et facteurs β de la kaolinite issus des formules "d'échange total" (1.68) et "site par site" (1.67). L'arrondi est choisi de manière à pouvoir comparer les différentes grandeurs.

	β	$1000 \ln \beta$
$\beta_{H(1)}$	12.258	2506.2
$\beta_{H(2)}$	11.979	2483.2
$\beta_{H(3)}$	12.034	2487.7
$\beta_{H(4)}$	11.944	2480.2
moyenne géométrique	12.0532	2489.33
β "site par site" (1.67)	12.0537	2489.37
β "d'échange total" (1.68)	12.0558	2489.54

Dans le cas de la kaolinite, on a quatre sites, qui ont des facteurs β cette fois très différents, puisqu'on a plus de 25‰ de différence entre H(1) et H(4) à 300K (figure 3.5 et tableau 3.3). En conséquence, la différence entre moyenne géométrique et arithmétique des facteurs β est un peu plus grande que pour la glace (0.04 contre 0.001), mais

toujours complètement négligeable. C'est donc surtout l'effet de l'environnement sur la constante d'échange qui explique ici la différence entre les deux formules, quoique celle-ci soit beaucoup plus limitée ici que dans le cas de la glace. En effet, il y a seulement 0.17‰ de différence à 300K, entre les formule "d'échange total" et "site par site" (tableau 3.3). Deux hydrogènes adjacents "interagissent" donc moins dans la kaolinite que dans la glace, dans laquelle ils sont reliés par une liaison H-O-H. La lizardite et la gibbsite présentent des différences similaires entre les deux formules.

Remarque : Dans le cas de la brucite (non représentée ici), la différence entre les formules "site par site" et "d'échange total" s'élève à 2.7 ‰, une valeur très importante par rapport aux autres minéraux hydratés étudiés ici. On peut y voir très probablement l'effet d'un fort couplage entre les groupes hydroxyles de ce minéral.

Partage de l'oxygène dans la kaolinite

Dans le cas du facteur β de l'oxygène pour la kaolinite (figure 3.6 et tableau 3.4), on a des facteurs β_i très différents si on les exprime en ‰ (entre 75 et 99‰ à 300K, cf 3.4), mais en fait assez proches en valeur absolue (entre 1.0787 et 1.1043), si bien que leurs moyennes géométriques et arithmétiques sont très peu différentes (seulement 0.03‰ de différence). Le facteur β "d'échange total" est curieusement plus proche du facteur "site par site" que de la moyenne géométrique des β_i , quoique toutes ces valeurs soient très proches. On pourrait y voir la compensation des deux erreurs ¹.

TAB. 3.4 – Facteurs β à 300K relatifs aux différents oxygènes de la kaolinite, regroupés par liaisons semblables, leur moyenne géométrique, et facteurs β de la kaolinite issus des formules "d'échange total" et "site par site". L'arrondi est choisi de manière à pouvoir comparer les différentes grandeurs.

	β	$1000 \ln \beta$
$\beta_{O(1),O(2)}$	1.0911, 1.0916	87.18, 87.64
$\beta_{O(3),O(5)}$	1.1043, 1.1045	99.21, 99.36
$\beta_{O(4)}$	1.1026	97.64
$\beta_{OH(1)}$	1.0787	75.77
$\beta_{OH(2)}, \beta_{OH(3)}, \beta_{OH(4)}$	1.0879, 1.0887, 1.0881	84.22, 84.93, 84.43
moyenne géométrique	1.09300	88.93
β "site par site" (1.67)	1.09304	88.959
β "d'échange total" (1.68)	1.09303	88.957

On en déduit que pour l'oxygène, et a fortiori pour le silicium, les constantes de substitution ne dépendent pas suffisamment de l'environnement, les facteurs β_i ne sont pas assez différents pour pouvoir distinguer moyennes arithmétiques et géométriques, et donc la formule "d'échange total" donnera virtuellement le même résultat que la formule "site par site".

¹Cette remarque, qui pourrait sembler désinvolte, peut se justifier un peu plus précisément : dans le cas du quartz, l'effet de l'environnement sur la constante d'échange $K_i^2 - K_i^1 = 0.06‰$ ($6 \cdot 10^{-5}$) - cf tableau 3.1 : il est donc bien de sens inverse et de même amplitude que la différence moyenne géométrique/moyenne arithmétique estimée ci-dessus, pour la kaolinite.

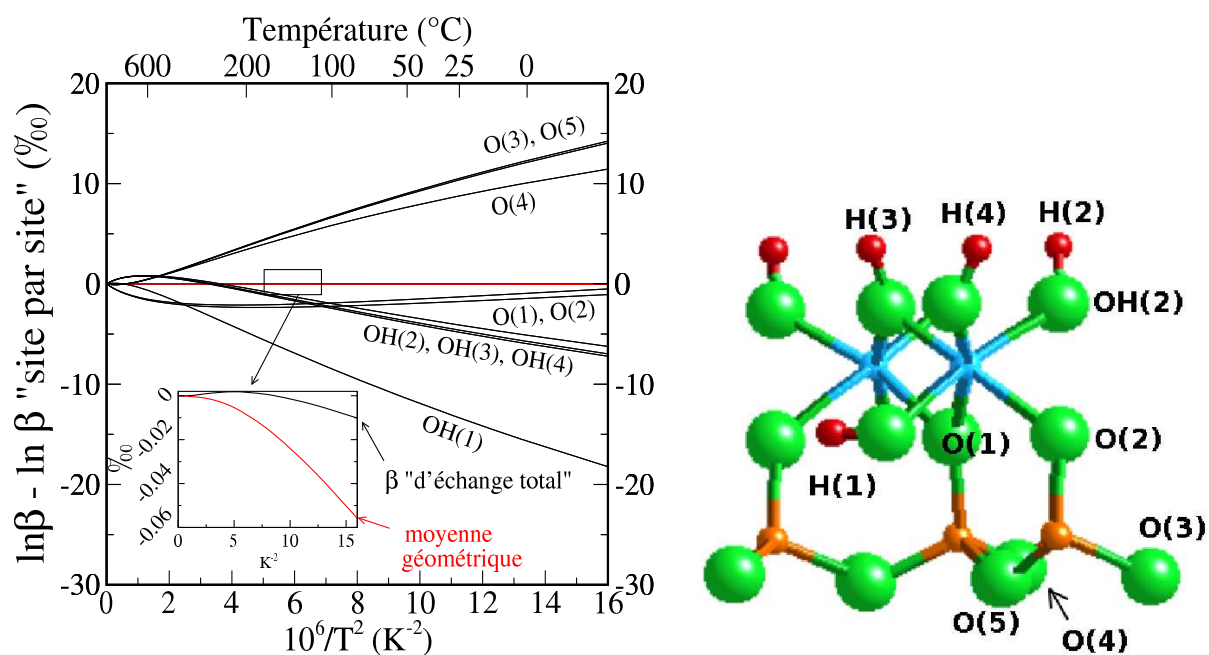


FIG. 3.6 – Logarithmes des facteurs β relatifs aux différents oxygènes de la kaolinite, de leur moyenne géométrique et du facteur β "d'échange total". Pour une meilleure visualisation, on a reporté leur différence avec le facteur β "site par site". La notation des oxygènes se rapporte à la figure jointe. Les OH (oxygènes hydroxyle) portent la même numérotation que l'hydrogène auquel ils sont liés.

3.3 Calcul de la fonction de partition.

Le calcul de la fonction de partition est fait dans l'approximation harmonique, à partir des fréquences calculées par DFT dans toute la zone de Brillouin. D'où les deux questions : quelle erreur l'approximation harmonique entraîne-t'elle et quelle erreur l'utilisation des fréquences DFT entraîne-t'elle ? Une autre question concerne les erreurs numériques, dues au niveau de précision choisi pour le calcul. Après avoir envisagé ces dernières, on essaiera d'évaluer les deux sources principales d'erreur : l'anharmonicité et l'erreur commise par la DFPT sur le calcul des fréquences. Ensuite, on cherchera à voir si on ne peut pas "corriger" notre calcul de manière à ce qu'il colle mieux à l'expérience.

Il est important de noter que les effets anharmoniques se manifestent principalement dans deux cas particuliers. Dans le cas des vibrations de l'hydrogène, ces effets sont importants pour les propriétés de partage dès les basses températures. Par ailleurs, dans tous les cas, les effets anharmoniques deviennent importants à plus haute température. On peut traiter ce type d'effets par l'approximation dite quasi-harmonique (Fiquet et al., 1992, Guyot et al., 1996). Dans cette étude, on n'a pas considéré ce deuxième effet, qui demande une approche théorique particulière.

3.3.1 Erreurs numériques

TAB. 3.5 – Facteur β de l'oxygène pour le quartz SiO₂ (T=300K) en fonction de l'énergie de coupure (ϵ_{cut}), de la densité de charge de coupure (ϵ_{chrg}) et de la grille d'intégration électronique. Les calculs sont réalisés avec la fonctionnelle PBE. La matrice dynamique est calculée dans le cadre de la DFT uniquement au vecteur d'onde $\mathbf{q}=\mathbf{0}$. La fonction de partition vibrationnelle (Eq. (1.78)) est ensuite obtenue en effectuant un produit sur une grille $4\times 4\times 4$.

ϵ_{cut}	$\epsilon_{chrg}/\epsilon_{cut}$	k-grid	$\ln\beta_O$ (‰)
80	4	$3\times 3\times 3$	100.310
80	8	$3\times 3\times 3$	100.300
80	16	$3\times 3\times 3$	100.295
80	4	$3\times 3\times 3$	100.310
105	4	$3\times 3\times 3$	100.308
120	4	$3\times 3\times 3$	100.318
80	4	$2\times 2\times 2$	100.387
80	4	$3\times 3\times 3$	100.310
80	4	$4\times 4\times 4$	100.308

Les erreurs numériques liées au choix de l'énergie de coupure, de l'échantillonnage de la zone de Brillouin pour l'intégration électronique puis pour le calcul des phonons sont bien documentés dans la littérature pour les systèmes considérés ici. J'ai vérifié que leur influence sur le résultat final (partage isotopique) est négligeable dans les cas considérés. En exemple, le Tableau 3.5 montre les valeurs calculées du facteur β relatif à l'oxygène pour le quartz en fonction de ces paramètres, et le Tableau 3.6 montre la dépendance du même facteur β en fonction de la grille de points sur laquelle on a calculé des matrices dynamiques, ainsi que de celle sur laquelle on a réalisé le produit de l'équation (1.78). On voit que l'erreur numérique liée au choix de ces paramètres est négligeable.

TAB. 3.6 – Logarithme du facteur β de l’oxygène pour le quartz SiO_2 (‰) à $T=300\text{K}$. Les calculs sont réalisés avec la fonctionnelle PBE. Les matrices dynamiques sont d’abord calculées (dans le cadre de la DFT) sur une grille $m \times m \times m$. Ensuite, la fonction de partition vibrationnelle de l’équation (1.78) est obtenue en effectuant le produit sur une grille $n \times n \times n$ (voir section "Méthodes").

	$m = 1$	$m = 3$
$n = 2$	100.312	100.418
$n = 3$	100.311	100.419
$n = 4$	100.310	100.418
$n = 7$	100.309	100.417

3.3.2 Anharmonicité et erreur de la DFPT : estimation.

La performance de la "generalized gradient approximation" (fonctionnelle PBE, utilisée ici) pour le calcul des phonons a été étudiée par [Favot and Dal Corso \(1999\)](#) et [Dal Corso and de Gironcoli \(2000\)](#). Il fut établi que les fréquences calculées sont en accord avec l’expérience pour une large variété de systèmes. En moyenne, les calculs PBE reproduisent les fréquences avec une sous-estimation systématique dépendant du système, allant de 2 à 5 % d’erreur relative ([Favot and Dal Corso, 1999](#); [Schauble et al., 2006](#)). D’après le raisonnement développé en Annexe B, une erreur de 5% sur les fréquences calculées entraîne une erreur de 5 (à basse température) à 10% (à haute température) du facteur β . Nous pouvons plus précisément comparer notre calcul à ceux, harmoniques ou anharmoniques, utilisant les constantes moléculaires expérimentales de la molécule d’eau, seul système de cette étude pour lequel elles sont connues avec une bonne précision. Nous allons également étudier l’effet de la fonctionnelle utilisée dans le calcul sur le résultat final.

Le facteur β relatif à l’oxygène pour l’eau vapeur, calculé à partir de nos fréquences harmoniques, est présenté sur la figure 3.7 (a), où il est comparé (dans l’encart) à celui obtenu à partir des fréquences harmoniques expérimentales de l’eau, ainsi qu’avec le facteur β calculé par [Richet et al. \(1977\)](#), pour lequel les effets anharmoniques sont pris en compte (voir aussi [Rosenbaum, 1997](#)). Les paramètres utilisés dans le calcul anharmonique de [Richet et al. \(1977\)](#) sont les constantes moléculaires obtenues en fittant les données spectroscopiques expérimentales de [Khachkuruzov \(1959\)](#). La différence entre le calcul harmonique basé sur nos fréquences et sur les fréquences expérimentales est de 3.2‰ à 300K (cf encart de la figure 3.7). Cela correspond à une erreur relative de 4% en $\ln \beta$, égale à l’erreur sur les fréquences (cf. 2.2). Selon le calcul anharmonique de [Richet et al. \(1977\)](#), le facteur β vaut 61.1‰ à 300K, ce qui correspond à un effet dû à l’anharmonicité de -2.4‰. Cela ramène le facteur β de cet auteur très proche du calcul DFPT harmonique, la différence n’étant que de 0.8‰. Cet accord apparemment très bon provient de la compensation de deux erreurs dues à la non prise en compte des effets anharmoniques dans l’équation (1.78) et à la sous-estimation des fréquences harmoniques de la molécule d’eau par la DFPT-PBE.

Le facteur β du quartz a été calculé avec les approximations PBE et LDA (Figure 3.7, (a)). La différence entre les deux calculs donne un aperçu de la variabilité des résultats théoriques qui peuvent être obtenues en utilisant des fonctionnelles différentes. La différence entre les deux est de 6‰ à 300K, correspondant à une différence relative de 6%.

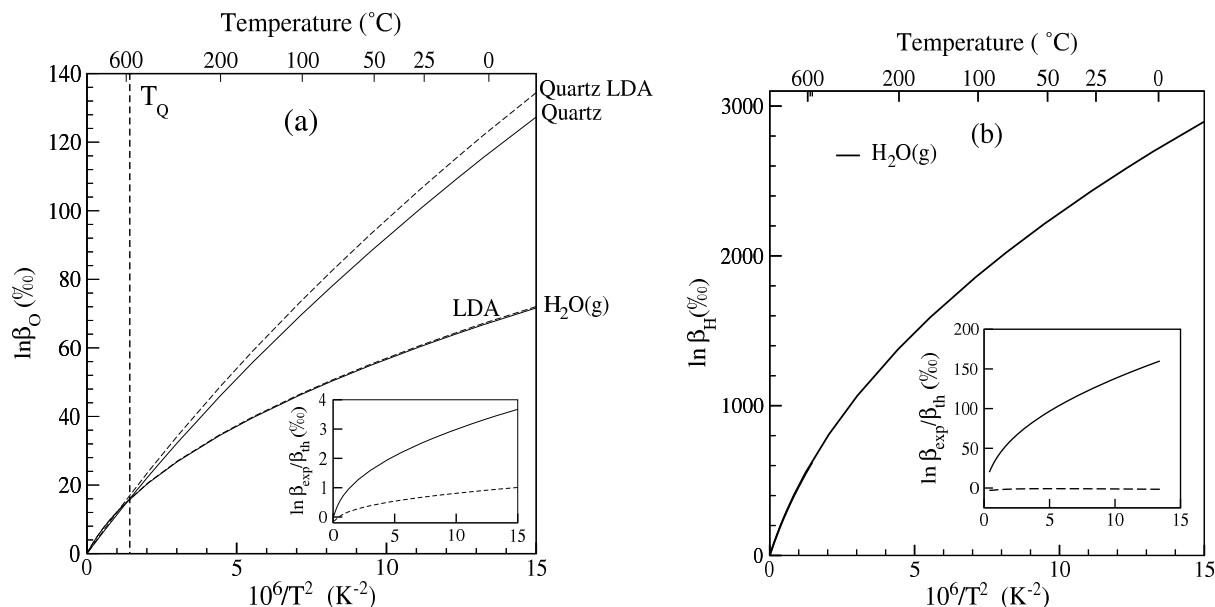


FIG. 3.7 – Facteurs β pour la substitution de l’oxygène (a) et de l’hydrogène (b), pour la molécule d’eau et le quartz cristallin. Les calculs ont été réalisés avec l’approximation PBE (ligne continue) et LDA (tirets). H₂O(g) : eau vapeur (molécule isolée). T_Q est la température limite de stabilité du quartz α . Encarts : différence logarithmique entre notre facteur β théorique pour l’eau vapeur (β_{th}) et des facteurs β précédemment dérivés en utilisant des constantes moléculaires expérimentales et un calcul harmonique (ligne continue : données de [Khachkuruzov, 1959](#)), ou anharmonique (tirets : [Richet et al., 1977](#)).

Le facteur β relatif à l’hydrogène pour l’eau vapeur, présenté sur la figure 3.7 (b), a été calculé à partir des fréquences du Tableau 2.12. Le résultat est comparé (dans l’encart) aux calculs harmoniques et anharmoniques utilisant les constantes moléculaires expérimentales. La différence entre le facteur β anharmonique de [Richet et al. \(1977\)](#) et notre calcul (harmonique) est très petit : autour de 1% à 300K. La différence entre les facteurs β harmoniques calculés avec les fréquences expérimentales et théoriques est très important et atteint 150% à 300K (cf encart), soit encore 5% du facteur β total.

En conséquence, l’erreur sur les facteurs β harmoniques introduite par la DFT, au niveau LDA ou PBE, peut être essentiellement décrite comme une erreur systématique de typiquement 5% en valeur relative. Par ailleurs, comme expliqué en Annexe B, une erreur systématique de 5% sur les fréquences ainsi que sur les "shifts isotopiques" (différence de fréquence entre les deux isotopomères), entraîne une erreur sur les facteurs β comprise entre 5 et 10%, suivant la température. On prendra donc cette valeur comme estimation de notre erreur maximale sur les facteurs β harmoniques, et on supposera également que celle-ci se propage aux facteurs de partage α (voir aussi notre tentative de correction des fréquences, ci-dessous).

Les effets anharmoniques sont liés au fait que le puits de potentiel dans lequel se déplace l’atome n’est pas parabolique. Ces effets (sur les fréquences de vibration et les propriétés thermodynamiques) deviennent importants lorsque le mouvement de l’atome dans le puits de potentiel devient important (par rapport aux dimensions du puits, donc aux distances interatomiques), c’est-à-dire que l’atome "sonde" le puits de potentiel au-delà des limites dans lesquelles il peut être considéré comme parabolique en première approximation. Dans les calculs thermodynamiques, l’anharmonicité intervient en géné-

ral dans deux types de cas. Lorsque le matériau possède des atomes d'hydrogène, ces derniers, très légers, ont un mouvement plus "ample" que les autres atomes, si bien que même à température nulle (à laquelle subsiste toujours le "mouvement de point zéro"), l'anharmonicité du potentiel influe sur la fréquence de vibration de l'atome, ainsi que sur les propriétés thermodynamiques du matériau dérivant de ses propriétés vibrationnelles. Cette anharmonicité "intrinsèque" a été mesurée pour les molécules simples comme H₂O ou CH₄ (Richet et al., 1977), et c'est sur cette base qu'on estimera leurs effets potentiels sur les propriétés thermodynamiques de l'eau et des composés contenant de l'hydrogène (kaolinite, lizardite, gibbsite, brucite). Cette anharmonicité "intrinsèque" (i.e. importante même à température nulle), est supposée négligeable dans les composés ne contenant que des atomes lourds comme l'oxygène, le silicium, l'aluminium ou le magnésium. Il n'existe cependant pas, à notre connaissance, d'évaluation de tels effets dans ce type de composé. Le deuxième type de situation dans lequel l'anharmonicité intervient est lorsque la température devient importante. Dans ce cas, le phénomène de dilatation thermique, ainsi que la variation des fréquences de vibration, témoignent tous deux de l'anharmonicité du potentiel : plus la température augmente, plus les atomes se déplacent, plus ils "sondent" une grande partie du potentiel, au-delà des limites de validité de l'approximation harmonique. L'importance de cet effet sur les propriétés thermodynamiques a été évaluée sur quelques structures minéralogiques (Gillet et al., 1991, Fiquet et al., 1992, Gillet et al., 1996, Guyot et al., 1996), à partir de l'évolution des fréquences vibrationnelles avec la température. Cet effet anharmonique n'a pas été évalué ici. On se contente donc de le mentionner.

La contribution de l'anharmonicité "intrinsèque" sur le facteur β peut être discutée en s'appuyant sur les données relatives à la molécule d'eau (cf figure 3.7). La contribution anharmonique au facteur β est de -3‰ pour l'oxygène et -150‰ pour l'hydrogène, tous deux correspondant à un effet relatif de -5% par rapport au facteur β harmonique. Cependant, la molécule d'eau est fortement anharmonique et les effets anharmoniques sont supposés être plus faibles pour les autres systèmes. Dans le cas du partage de l'oxygène entre un solide "harmonique" comme le quartz, et la vapeur d'eau, on aura donc a priori une erreur sur le facteur de partage de 3 ‰ due à l'anharmonicité (voir 3.3.3). Dans le cas d'un solide plus "anharmonique" contenant de l'hydrogène, l'erreur due à l'anharmonicité sera a priori plus faible, car on s'attend à ce que les effets dans les deux matériaux se compensent en partie. Dans le cas du partage de l'hydrogène, on s'attend à ce que cette compensation soit importante, car dans toutes les structures étudiées, l'hydrogène est présente sous forme de groupes O-H. Tous ces groupes correspondent donc à des "puits de potentiel" très similaires pour l'hydrogène, et la contribution de l'anharmonicité va y être similaire. On peut le voir sur les fréquences : pour tous ces matériaux, on observe, comme pour l'eau, une compensation entre les effets anharmoniques et l'erreur de la DFT/PBE sur les fréquences harmoniques (cf 2.2), ce qui signifie que ces premiers sont très proches dans les différents matériaux. Par ailleurs, les paramètres anharmoniques des modes d'élongation des groupes hydroxyle ont été mesurés expérimentalement sur des matériaux assez différents. Par exemple, Petit et al. (2004) a mesuré, dans des matériaux argileux de compositions très diverses, le paramètre :

$$X_{anhar} = \frac{W_{2\nu OH}}{2} - W_{\nu OH},$$

où $W_{\nu OH}$ et $W_{2\nu OH}$ sont les deux premiers niveaux d'excitation correspondant aux modes d'élongation des hydroxyle.

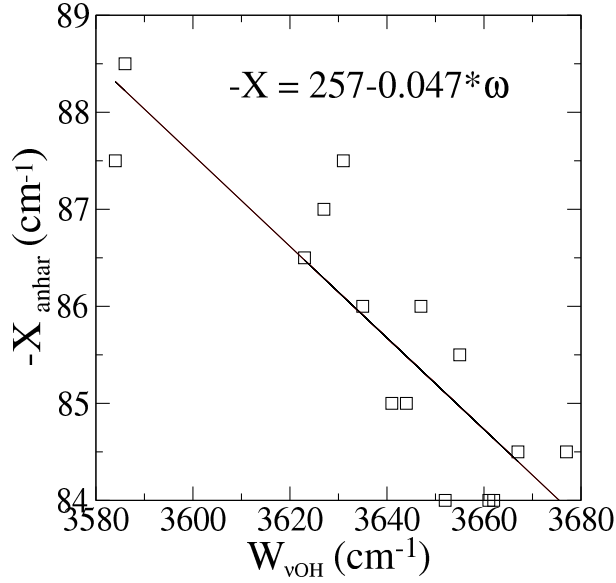


FIG. 3.8 – Paramètres anharmoniques des modes d’élargissement des O-H mesurés par Petit et al. (2004) dans des phyllosilicates de compositions différentes, en fonction des fréquences de vibration de ces modes.

Ces différentes mesures sont représentées figure 3.8, en fonction des fréquences (anharmoniques) des modes d’élargissement, avec le fit linéaire des données expérimentales. On voit que ces deux paramètres semblent liés : plus la fréquence est élevée, plus le paramètre anharmonique est bas. Ceci s’interprète en termes de force de la liaison hydrogène : plus celle-ci est forte, plus les modes d’élargissement sont bas (car la liaison O-H est affaiblie), et plus le paramètre anharmonique est élevé. Cette relation est aussi confirmée par les calculs de Balan et al. (2007b) sur la kaolinite et la lizardite. On voit que la variation des paramètres anharmoniques entre deux structures est similaire à la variation des fréquences, donc des fréquences harmoniques (en valeur relative), les deux étant liés par le facteur du fit linéaire, environ -5%. Si on peut considérer que cette relation est aussi vraie pour les contributions harmoniques et anharmoniques au facteur β , on peut en déduire une estimation de la contribution anharmonique sur le facteur de partage de l’hydrogène. Les facteurs de partage calculés (de façon harmonique) de l’hydrogène sont typiquement de 150‰ à 300K (cf figure 3.2), correspondant à une variation de 5% entre les facteurs β des deux structures. Si on suppose que les paramètres anharmoniques varieront d’autant entre les deux structures, ils donneront un effet de $5\% \times 150\text{‰} = -7.5\text{‰}$. Ce qui, bien qu’important, est moins inquiétant que ce que les 150‰ d’erreur sur les facteurs β pouvaient laisser prévoir. Le paramètre X donne une idée très imparfaite de l’importance des phénomènes anharmoniques pour le partage isotopique, car il ne décrit que leur effet sur les modes d’élargissement, et on verra notamment que les modes de bending contribuent aussi beaucoup au partage (cf section 5.1).

Pour résumer, l’erreur commise sur les facteurs de partage isotopique introduits par la DFT ou l’anharmonicité ne devraient pas excéder quelques % relatifs, en raison de la compensation des erreurs systématiques sur les fréquences des différents isotopomères.

3.3.3 Tentative de correction.

Après avoir tenté d'estimer les incertitudes du calcul, principalement en décrivant l'erreur de la DFPT sur les fréquences comme une erreur systématique relative de typiquement 5%, ainsi que, dans le cas de la molécule d'eau, en estimant la contribution de l'anharmonicité au facteur β , il est tentant d'essayer de "corriger" notre calcul, en ajoutant l'anharmonicité ou en essayant de faire "coller" nos fréquences calculées aux fréquences expérimentales. Nous allons voir que c'est une procédure difficile à maîtriser. On peut distinguer deux cas différents : les partages solide-solide et solide-eau liquide. Dans le cas du partage solide-solide, on peut essayer simplement de corriger les fréquences, en espérant, comme les données expérimentales sont à haute température, que les phénomènes anharmoniques soient suffisamment faibles ou se compensent de manière à pouvoir les négliger. Dans le cas du partage solide-eau, on peut avoir des données aussi bien à haute qu'à basse température, mais on doit également corriger le partage pour l'anharmonicité de la molécule d'eau qui intervient même à basse température. On a choisi d'étudier les systèmes quartz-eau et quartz-forstérite, deux systèmes pour lesquels les partages isotopiques à l'équilibre sont bien connus.

Renormalisation des fréquences de vibration.

Pour corriger les déviations systématiques observées sur les fréquences issues de la DFT, plusieurs approches ont été proposées.

La démarche la plus évidente *a priori* consiste à multiplier les fréquences calculées par un facteur d'échelle de manière à s'accorder avec les fréquences expérimentales, procédé qu'on pourra nommer "renormalisation des fréquences" (rescaling en anglais). Cette approche a *a priori* un sens surtout pour des minéraux de structures très proches (Schauble et al., 2006 pour les carbonates ; Zeebe, 2005 pour les borates), qui présentent des déviations similaires, et pourvu que des données spectroscopiques précises soient disponibles. Elle pose un problème de fond par ailleurs : les fréquences expérimentales sont rarement des fréquences harmoniques, contrairement à celles calculées ici (et dont on a besoin dans les formules). Elle nécessite donc de pouvoir assimiler les fréquences expérimentales à des fréquences harmoniques. Dans certains cas, on peut considérer que c'est une hypothèse raisonnable : dans les cas les plus nombreux où les atomes qui vibrent se limitent à O, Si, Mg, Al, la masse importante de ces atomes fait qu'*a priori* leurs vibrations sont presque harmoniques. Schématiquement en effet, l'anharmonicité d'une vibration sera importante si l'atome qui se déplace, léger, sonde une importante partie du puits de potentiel. Les cas limites sont les fréquences des groupes O-H (d'élongation et de bending), dont on sait que l'anharmonicité est importante. Leur effet étant, pour le partage de l'oxygène, de 1-2‰ sur le facteur β , on s'attend à ce qu'il soit négligeable pour les autres types de vibration. Pour les matériaux ne contenant pas d'hydrogène, on peut donc essayer de renormaliser les fréquences, pour les autres, il faudra *a priori* tenir compte de l'anharmonicité.

La figure 3.9 représente les fréquences expérimentales en fonction des fréquences calculées. La pente de la régression linéaire donne le facteur d'échelle pour passer de l'un à l'autre². On voit que les incertitudes portant sur le facteur de renormalisation sont assez

² Si $(x(i), y(i))$ représentent les fréquences calculées et expérimentales, la pente a est donnée par la méthode des moindres carrés ($a = \frac{\sum_i x(i)y(i)}{\sum_i x(i)^2}$), l'incertitude sur la pente est estimée par la formule de la variance de a : $\sigma_a^2 = \frac{1}{n_p} \sum_i \left(\frac{y(i)}{x(i)} - a\right)^2$. On estime l'incertitude par $\pm \sigma_a$. Pour le quartz et la Forstérite, σ_a a

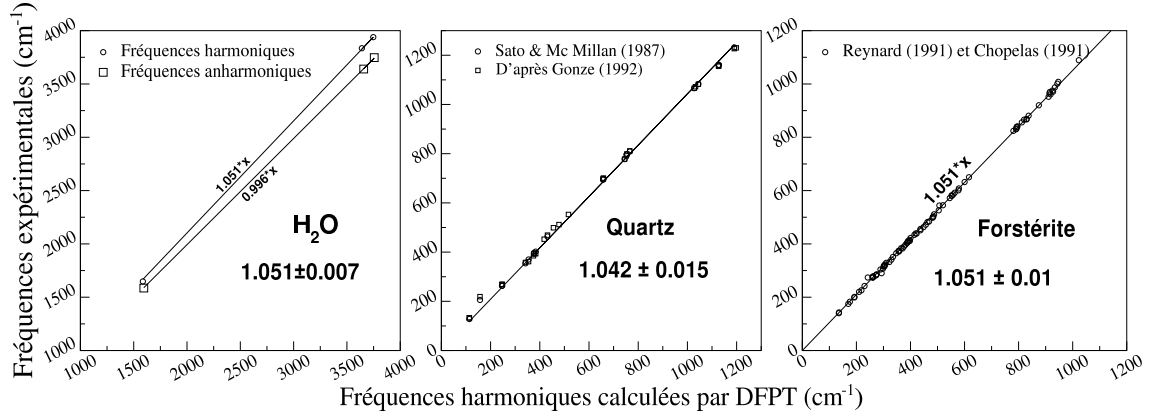


FIG. 3.9 – Comparaison des fréquences calculées et expérimentales pour l’eau, le quartz et la forstérite. Voir 2.2 pour les données expérimentales.

importants. Ceci est une conséquence de la simplification que l’on fait en décrivant l’erreur DFT comme une erreur systématique relative. Cette description est assez approximative, mais on n’en a pas de meilleure.

Partage minéral-minéral de l’oxygène et du silicium.

Le cas du partage isotopique entre deux solides ne contenant pas d’hydrogène est *a priori* le plus simple. On peut supposer que les fréquences des deux matériaux sont des fréquences harmoniques, du moins à température ambiante, et on s’attend à ce qu’une simple renormalisation de fréquences améliore l’accord avec l’expérience. Cependant, les données sur ces systèmes sont souvent disponibles à haute température seulement, et dans ce domaine de températures, des corrections liées à la dilatation, et à la variation des fréquences de vibration avec la température sont susceptibles de rentrer en ligne de compte (cf [Guyot et al., 1996](#)). On considérera ici que ces dernières sont négligeables. Notre calcul du partage quartz-forstérite se compare bien aux données expérimentales (figure 3.10, à gauche), aussi bien en amplitude qu’en forme : par rapport à la courbe semi-empirique déduite par [Clayton and Kieffer \(1991\)](#), notre courbe est 10% en-dessous à très peu de choses près.

La figure 3.10, à droite, montre l’effet de la renormalisation des fréquences sur le partage quartz-forstérite de l’oxygène. En prenant les valeurs moyennes du facteur d’échelle pour chaque composé (1.042 pour le quartz, 1.051 pour la forstérite), la loi de partage quartz-forstérite est modifiée de façon négligeable. De plus, si on essaie d’évaluer l’incertitude de cette procédure en renormalisant avec les facteurs 1.061/1.037 et 1.041/1.057, qui correspondent aux limites du domaine d’incertitude des facteurs d’échelle de chaque matériau, on constate que les résultats sont très différents : la méthode de renormalisation, compte tenu de l’incertitude qu’on a sur le facteur d’échelle, est donc *a priori* très incertaine. On voit ici que l’usage du facteur de renormalisation est assez difficile à maîtriser. Il faudrait mieux comprendre le lien entre fréquences calculées et réelles pour mieux contrôler ce que l’on fait. On peut aussi essayer de corriger les fréquences dans chaque matériau par un même facteur (ici, 1.05). On analysera plus bas cette méthode.

été évalué en excluant les premières fréquences, qui participent peu au partage isotopique, et augmentaient beaucoup σ_a .

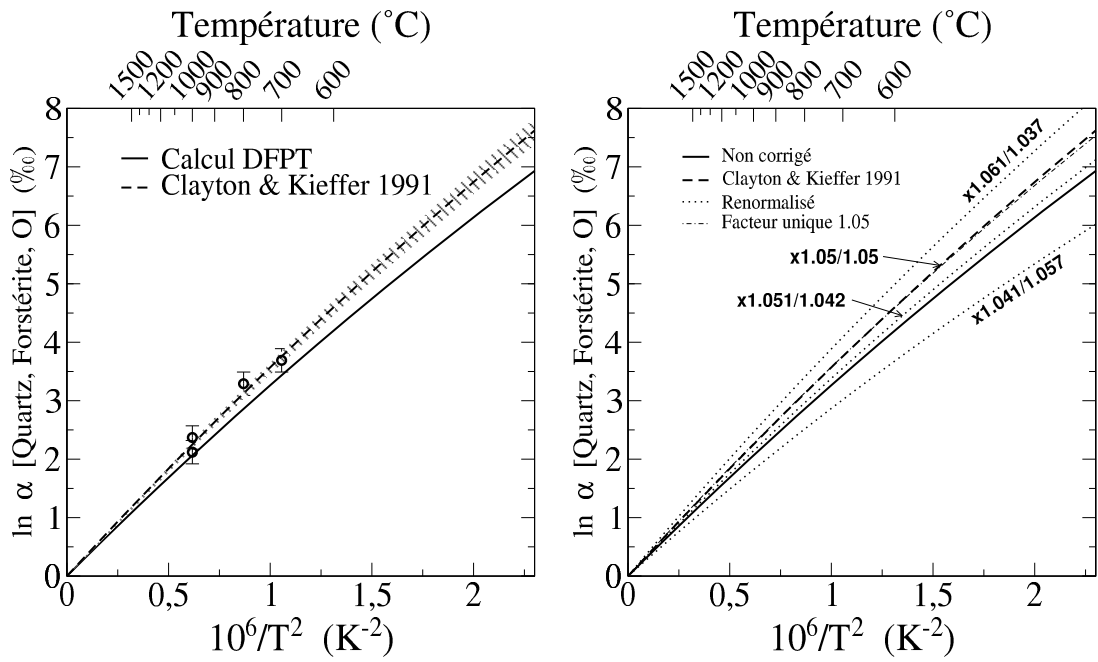


FIG. 3.10 – Calcul du partage isotopique de l’oxygène entre le quartz et la forstérite. A gauche : comparaison avec les données expérimentales. Ronds : expériences d’échange (voir 4.1.1) ; Tirets : courbe semi-empirique de Clayton et Kieffer, 1991. Ligne épaisse : calcul harmonique avec les fréquences DFPT-PBE. A droite : Pointillés : les fréquences DFPT-PBE ont été multipliées par un facteur d’échelle différent déduit de la Figure 3.9 (voir texte). Ligne tirets-pointillés : les fréquences des deux matériaux ont été multipliées par 1.05 (voir texte).

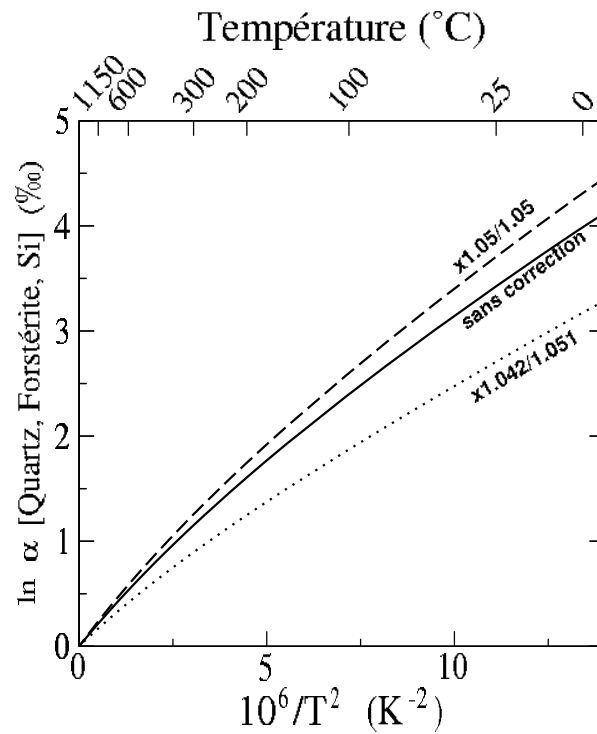


FIG. 3.11 – Calcul du partage isotopique du silicium entre le quartz et la forstérite. Ligne épaisse : calcul harmonique avec les fréquences DFPT-PBE. Pointillés : les fréquences DFPT-PBE ont été multipliés par le facteur d'échelle déduit de la Figure 3.9 (1.042/1.051). Tirets : les fréquences DFPT-PBE ont été multipliés par le même facteur d'échelle (1.05).

La figure 3.11 montre le partage du silicium cette fois, entre Quartz et Forstérite. L'effet de la renormalisation est cette fois très important (-25%), sans qu'on puisse dire s'il améliore l'accord avec l'expérience, vu le manque de données. Cependant, il convient de remarquer que la très faible différence entre les facteurs d'échelle du quartz et de la forstérite ($1.051-1.042=0.009$), qui est à l'origine d'une variation de 25% du facteur β , est comparable à l'incertitude sur les facteurs de renormalisation (≈ 0.01). Le sens de la renormalisation n'est donc pas très clair dès lors qu'il entraîne des variations importantes du facteur de partage. En comparaison, la multiplication par un même facteur a un impact assez limité sur le calcul.

Choix d'un facteur identique pour toutes les structures.

Les auteurs utilisant la renormalisation pour améliorer l'accord avec l'expérience le font cependant le plus souvent de manière différente : [Schauble et al. \(2006\)](#), par exemple, détermine un facteur de renormalisation identique pour tous les carbonates anhydres, et un autre pour la Nahcolite. Le choix d'un facteur de renormalisation identique pour tous les matériaux (ou disons plusieurs), en plus d'être cohérent avec le fait que les facteurs de renormalisation sont égaux aux incertitudes près, du moins dans le cas étudié ici, entraîne une correction mineure du facteur de partage isotopique. Mettons que dans ce cas on prenne 1.05 comme facteur de renormalisation pour tous les matériaux. Dans le cas du partage quartz-forstérite, une correction de 5% sur les fréquences entraîne une augmentation du facteur de partage de 10%, ce qui donne un très bon accord (parfait compte tenu de l'incertitude expérimentale) avec l'expérience (figure 3.10). Cependant on peut douter de la pertinence de cette observation, d'abord car il s'agit d'un cas particulier, ensuite parce qu'à ces températures, la dilatation de la structure et la variation associée de ses propriétés vibrationnelles est suspectée d'avoir une contribution non négligeable aux propriétés de partage ([Guyot et al., 1996](#)). Pour le silicium, cette correction entraîne une variation faible du partage calculé (toujours +10%), particulièrement faible si on considère l'effet obtenu en prenant deux facteurs différents.

Remarquons que les effets de la renormalisation se déduisent simplement des considérations exposées en Annexe B : une correction de $n\%$ des fréquences entraînera une variation comprise entre $n\%$ et $2n\%$ suivant la température, sur le facteur β . Ici, à haute température, ce sera $2n\%$. Si la variation relative est la même pour les deux facteurs β , elle sera encore la même pour le facteur α : à haute température, une correction identique de 1.05 (5%) pour les fréquences de tous les matériaux a pour effet de faire varier le partage de +10%. On peut essayer d'estimer l'incertitude de cette méthode en faisant varier le facteur d'échelle dans son domaine d'incertitude : si on considère une incertitude de 0.015 (facteur d'échelle $a = 1.05 \pm 0.015$), la correction sera comprise, en vertu du raisonnement précédent, entre 7 et 13%, ce quelque soit le système (et l'isotope). Ce qui donne une incertitude importante mais bien moins importante qu'en prenant deux facteurs différents. Particulièrement pour le silicium.

La pertinence du procédé de renormalisation doit donc être étudié plus globalement pour voir si elle améliore en règles générales l'accord avec les facteurs de partage expérimentaux. Il serait intéressant de tester ce procédé sur l'ensemble des partages minéral-minéral bien connus, pour voir sous quelles conditions il améliore la précision de la méthode.

Notons qu'il est difficile de justifier théoriquement cette approche, vu que rien ne prouve que la DFPT fasse une erreur "constante" sur les fréquences, quelque soit le

matériau.

Partage minéral-eau à haute et basse température.

La figure 3.12 montre que notre calcul du partage quartz-eau, obtenu par soustraction du partage quartz-vapeur d'eau calculé et du partage eau liquide-vapeur expérimental (Horita and Wesolowski, 1994, voir aussi 4.1.2), est en bon accord avec les données expérimentales.

Compte tenu du grand nombre d'études réalisées sur le partage quartz-eau, aussi bien à haute température qu'à basse température, et compte tenu du bon accord déjà obtenu entre notre calcul et le partage quartz-eau, il est très tentant d'essayer de corriger le calcul de manière à voir si on est capable de reproduire les données expérimentales, aussi bien à haute qu'à basse température. Il paraît raisonnable de faire l'hypothèse, notamment pour les basses températures, que les vibrations du quartz sont des fréquences harmoniques. Cependant, pour la molécule d'eau, on sait que l'anharmonicité jouera un rôle non négligeable.

Pour plus de simplicité, et compte tenu du grand nombre d'études existantes, un fit des données expérimentales du partage quartz-eau a été réalisé. Le résultat du fit ainsi que les données existantes est montré figure 3.12. Les données d'échange partiel, par Clayton (1972), reportées sur la figure 3.12, ne sont pas utilisées pour la réalisation du fit. On voit bien, notamment à haute température, qu'elles sont assez différentes de la tendance des autres données. On ne constate pas de changement visible de la courbe au-dessus de la température limite du quartz- α (T_Q). On en déduit que la transition structurale n'entraîne pas de variation du facteur de partage. Les données au-dessus de T_Q sont donc aussi utilisées dans le fit. Les équations obtenues sont :

– entre 0°C et 373°C

$$1000 \ln \alpha(\text{Quartz}, \text{eau}, O) = -0.3290 + 1.7557x + 0.2451x^2 - 0.0108x^3,$$

– entre 373°C et 1100°C :

$$1000 \ln \alpha(\text{Quartz}, \text{eau}, O) = 1.6434 - 4.0254x + 3.7172x^2 - 0.6090x^3, \text{ avec } x = \frac{10^6}{T^2}.$$

En cohérence avec l'hypothèse que les fréquences "brutes" du quartz sont harmoniques, alors que les fréquences harmoniques ainsi que l'anharmonicité est connue dans la vapeur d'eau, on corrige de différentes manières notre calcul harmonique (figures 3.13) : pour commencer on ajoute au facteur β calculé de la vapeur d'eau la contribution anharmonique calculée par Richet et al. (1977) à partir des constantes moléculaires expérimentales. Ensuite, on renormalise également les fréquences afin de faire coïncider fréquences expérimentales et théoriques. Comme expliqué plus haut, on peut soit les multiplier par 1.051 (vapeur d'eau) et 1.042 (quartz), soit décider de prendre le même facteur pour les deux matériaux (1.05). Comme le montre la figure 3.13, seul le calcul corrigé seulement de l'anharmonicité de la vapeur d'eau se rapproche significativement de la courbe expérimentale (l'erreur est réduite à 1 ‰).

Encore une fois, le procédé consistant à renormaliser les fréquences se révèle assez difficile à maîtriser : suivant qu'on choisit de prendre deux facteurs ou un seul identique pour les deux phases, le résultat est très différent. Et globalement on peut dire qu'ici il n'améliore pas l'accord avec l'expérience.

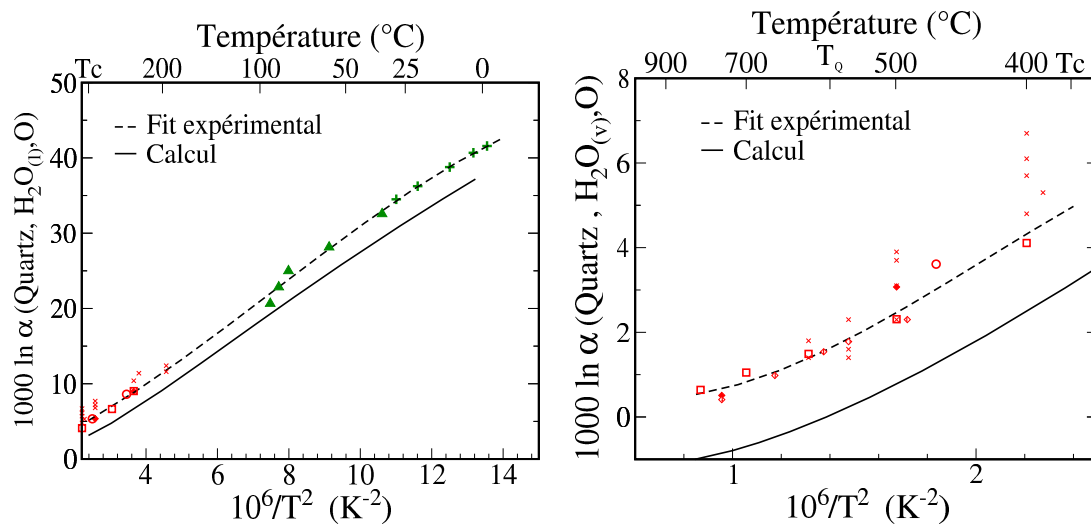


FIG. 3.12 – Partage isotopique de l’oxygène entre le quartz et l’eau liquide, $\text{H}_2\text{O}(l)$. A gauche : $T > T_C = 373^\circ\text{C}$. A droite : $T < T_C$. Ligne continue : calcul PBE. Tirets : fit expérimental. Les symboles correspondent à des données expérimentales ou naturelles (+ : Labeyrie, 1974 ; triangles pleins : Kita et al., 1985 ; losanges pleins (synthèse par gel de silice), vides (échange complet), et x (échange partiel) : Clayton, 1972 ; cercles vides : Matthews and Beckinsale, 1979 ; carrés vides : Matsuhisa et al., 1979). T_C correspond à la température critique de l’eau liquide. En-dessous de T_C nous avons représenté le partage quartz-vapeur. T_Q est la température limite de stabilité du quartz α à pression ambiante (573°C). Les données d’échange partiel par Clayton (1972) (x) n’ont pas été utilisées pour le fit (voir texte).

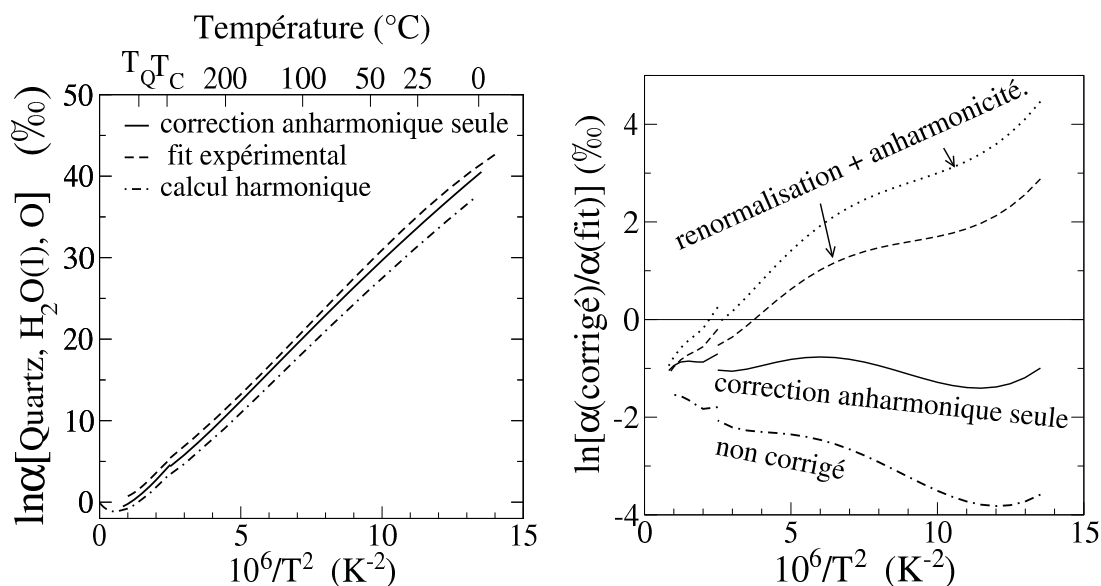


FIG. 3.13 – Comparaison du fit avec le calcul corrigé de différentes manières. A gauche : comparaison du fit expérimental (tirets), du calcul non corrigé (Tirets-points), et de la courbe obtenue en corrigeant l'anharmonicité de la molécule d'eau (ligne continue). A droite : différence entre le calcul corrigé et le fit expérimental. Tirets-points : calcul non corrigé ; ligne continue : calcul corrigé de l'anharmonicité de la molécule d'eau ; Tirets : en plus de la correction anharmonique, les fréquences ont été renormalisées par 1.042/1.051 (pour le quartz/l'eau vapeur) ; ligne pointillée : en plus de la correction anharmonique, les fréquences ont été renormalisées par 1.05.

On voit par ailleurs que pour le partage quartz-eau, les effets des deux corrections sont assez différents : la renormalisation modifie avant tout la pente de la loi, notamment à basse température. On a pu s'en rendre compte déjà sur le partage quartz-forstérite : dans ce cas, corriger les fréquences revenait grossièrement à "multiplier la courbe" par un facteur constant, et donc modifiait fortement la pente de la courbe. L'effet de l'anharmonicité semble ici plutôt "décaler" la courbe à basse température. La correction anharmonique semble donc surtout rapprocher les deux courbes sans en modifier beaucoup la pente. Ceci est important dans la mesure où on semble pouvoir "reconnaître" une erreur par rapport à l'autre.

Pour résumer, l'anharmonicité non prise en compte dans le calcul semble expliquer la majeure partie de la différence entre le partage calculé harmoniquement et la loi réelle, et son effet est essentiellement, à basse température, de décaler d'une quantité constante la courbe harmonique.

Méthodes alternatives à la renormalisation des fréquences.

Une autre approche plus "en amont de la méthode" est basée sur l'hypothèse que la sous-estimation des fréquences par la PBE est liée à la surestimation des paramètres de maille (Favot and Dal Corso, 1999). Il est donc possible de réaliser un calcul de phonons en utilisant la structure expérimentale, ou de renormaliser la structure relaxée aux paramètres expérimentaux (Balan et al., 2001a, 2002a, 2005). Cette approche améliore la comparaison des calculs théoriques avec les spectres IR ou Raman expérimentaux, mais peut produire des instabilités structurales, déformant certaines branches phononiques.

Pour éviter ce problème, nous n'avons utilisé que des structures totalement relaxées. A noter qu'une approche équivalente, proposée par [Wentzcovitch et al. \(1995\)](#), consiste à considérer que l'erreur DFT correspond à une sous-estimation de la pression. Dans ce cadre, pour compenser cette erreur, on cherche la structure d'équilibre à une pression supérieure, de manière à ce que cette dernière soit la plus proche de l'expérience. Nous n'avons pas testé si cette approche améliorerait le résultat final.

3.4 Conclusions

On a pu voir tout d'abord que les partages des trois éléments étudiés correspondent à des situations très différentes. Dans le cas de l'oxygène, les facteurs β varient beaucoup, en raison principalement de la grande variété de liaisons que l'oxygène forme avec les autres éléments. Dans le cas du silicium, les facteurs β sont du même ordre de grandeur que pour l'oxygène, mais varient beaucoup moins que dans le cas de l'oxygène. Ceci est dû au fait que le silicium forme toujours les mêmes liaisons Si-O avec l'oxygène. En conséquence, la différence entre les facteurs β des différentes structures doit se ramener à des différences plus "subtiles" en termes structuraux. On tentera d'analyser ces effets dans la partie 4.3. Pour l'hydrogène, comme pour le silicium, les facteurs β , quoique beaucoup plus importants (de l'ordre de 3000‰ à 300K), sont très proches les uns des autres. Ceci est toujours lié au fait que l'hydrogène forme exclusivement des liaisons O-H, du moins dans les matériaux étudiés ici. L'origine structurale du partage de l'hydrogène dans ces matériaux est à chercher a priori du côté de la nature des liaisons hydrogène que forment les groupes O-H avec les oxygène qui les entourent, ainsi que de l'effet des cations sur les liaisons O-H ([Suzuoki and Epstein, 1976](#); [Graham et al., 1980](#)). Une étude essayant de relier ces différents paramètres a été réalisée section 5.2.

Les erreurs estimées, dues à l'emploi de la formule "site par site" se sont montrées largement inférieures à l'amplitude attendue des partages isotopiques, voir négligeables par rapport à la précision analytique des mesures, la glace présentant la plus importante erreur estimée, avec 0.2‰. La formule "d'échange total", dont la validité repose sur la non dépendance des constantes d'échange sur un site donné avec l'environnement du site (car les moyennes arithmétiques et géométriques peuvent être confondues dans tous les cas étudiés), s'est montrée valide dans tous les cas pour les partages de l'oxygène et du silicium, pour lesquels elle entraîne une erreur négligeable, et valide dans certains cas pour le partage de l'hydrogène, dans les cas où les différents groupes hydroxyle ne sont pas trop couplés. Les trois cas dans lesquels elle commet une erreur significative sont pour l'eau, la glace et la brucite. La formule site par site permet cependant de mettre en évidence les contributions au facteur β dues aux différents site, ce qui nous permettra de mieux comprendre l'influence de paramètres structuraux "locaux" sur le partage isotopique (cf 5.2).

Concernant les erreurs commises dans le calcul des fonctions de partition, si on considère que l'erreur sur les fréquences harmoniques commise par la DFT peut s'exprimer comme une erreur systématique de 5%, il en résulte que l'erreur commise sur les facteurs β et les facteurs de partage au niveau harmonique est comprise entre 5 et 10%, selon l'analyse effectuée en Annexe B. Dans le cas des matériaux ne contenant pas d'hydrogène, cette erreur devrait correspondre à celle commise sur les facteurs de partage réels, car l'anharmonicité n'aura dans ce cas pas d'influence. Dans le cas ou celle-ci est importante, pour l'eau et des matériaux contenant de l'hydrogène, on constate que celle-ci contribue,

comme pour les fréquences, à hauteur de 5% au facteur β . Ce qui, dans le cas de l'oxygène, représente 2-3%, et dans le cas de l'hydrogène, 150 %. Dans le cas de l'hydrogène, on peut s'attendre cependant à ce que ces erreurs se compensent lors du calcul du facteur de partage, dans la mesure où la contribution anharmonique, comme on l'a constaté pour la contribution harmonique, sera proche entre deux structures dans lesquelles l'hydrogène est toujours sous forme de groupes hydroxyle. L'erreur estimée en étudiant la relation entre le paramètre anharmonique et les fréquences de vibration des liaisons O-H dans les argiles est de l'ordre de 10%, mais cette estimation est a priori très approximative.

On a par ailleurs tenté de corriger ces erreurs dans deux cas simples. Dans le cas du partage de l'oxygène entre deux solides ne contenant pas d'hydrogène (partage quartz-forstérite), pour lesquels les fréquences devraient être essentiellement harmoniques, la renormalisation des fréquences n'améliore pas significativement l'accord avec l'expérience, dans le cas où on prend un facteur différent pour les deux structures. On attribue cela au caractère assez approximatif de la description qu'on donne de l'erreur DFT comme d'une erreur relative *constante sur toutes les fréquences*. Ceci peut se voir en comparant fréquences expérimentales et théoriques : le "facteur de renormalisation" qu'on peut en extraire dans le cadre de cette description simplifiée présente en effet une incertitude importante. Cependant, dans le cas où l'on corrige les deux fréquences avec le même facteur, on obtient une importante amélioration de l'accord théorie-expérience, dans ce cas précis. Ce procédé serait donc peut-être susceptible d'améliorer l'accord entre théorie et expérience dans le cas des partages solide-solide, et mériterait sans doute qu'une étude sur plus de systèmes soit réalisée afin d'étudier dans quelles conditions elle est intéressante. On n'a cependant pas tenu compte des éventuels effets anharmoniques pouvant intervenir à haute température. Dans le cas du partage quartz-eau de l'oxygène, pour laquelle on a des données à basse température, la renormalisation des fréquences semble par contre donner des résultats peu concluants, quelle que soit la méthode (facteur unique ou différent pour les deux matériaux). La prise en compte de l'anharmonicité semble par contre beaucoup améliorer le résultat final. Cette correction a par ailleurs un effet très différent de la renormalisation des fréquences : cette dernière correction modifie beaucoup la pente de la courbe obtenue. Corriger l'anharmonicité modifie beaucoup moins l'allure de la courbe, en tous cas à basse température. L'effet de l'anharmonicité serait alors de "décaler" la courbe à basse température. On verra (partie 4) que dans d'autres cas de partage de l'oxygène entre minéral et eau, ainsi que pour l'hydrogène, on observe à basse température le même effet de "décalage" entre le calcul et les données expérimentales, les deux courbes étant de même pente mais décalées parfois de plusieurs %. Généraliser les remarques faites pour le partage quartz-eau, à savoir que l'anharmonicité explique la majeure partie de l'erreur entre les deux courbes, et que son effet serait de "décaler" la courbe à basse température, nous permet d'interpréter la différence entre nos calculs et l'expérience en termes de contributions anharmoniques au facteur β des différents matériaux. Il nous faut cependant reconnaître que sans estimation de l'effet de l'anharmonicité dans les solides contenant de l'hydrogène, on ne puisse pas conclure sur ce point.

Dans le reste de cette étude, on a choisi de ne pas appliquer de correction sur les fréquences obtenues par la DFPT-PBE, le but étant de pouvoir facilement comparer nos résultats entre eux, dans la mesure où toutes ces fréquences sont calculées au même niveau de théorie. L'ajout d'une correction, en renormalisant les fréquences, ayant surtout pour effet d'ajouter une erreur non maîtrisée au calcul, comme on a pu en partie le voir. On ne considérera pas non plus d'effets non harmoniques, du fait de la lourdeur de ces calculs, et de la complexité théorique nécessaire afin de les prendre en compte dans les solides.

Chapitre 4

Applications géochimiques

Dans cette partie, on va présenter des partages calculés entre différents systèmes d'intérêt géochimique, et les comparer à des lois proposées, issues d'expériences de synthèse ou d'échange, lorsque c'est possible, ou à des mesures sur des systèmes naturels, à des lois dérivées semi-empiriquement (quartz-lizardite par exemple), ou enfin à d'autres lois calculées autrement (calculs de [Kieffer, 1982](#) ou [Zheng, 1993](#)). Lorsque l'accord entre le calcul et l'expérience est bon, on cherchera à vérifier que notre erreur est bien expliquée par les critères déjà présentés (erreur DFPT sur les fréquences harmoniques, anharmonicité si le système contient de l'hydrogène). Lorsque l'accord est moins bon, on cherchera à proposer une explication, quand c'est possible. On présentera également des partages dont l'intérêt pour les sciences de la Terre nous paraît important, même s'il n'y a pas ou très peu de mesures ou d'estimations précises de ces partages. On a essayé de classer ces lois de partages en fonction de la nature des expériences permettant d'y accéder. Dans le cas du partage de l'oxygène, on a séparé les partages minéral-minéral, provenant principalement d'expériences d'échange entre un minéral et la calcite, à haute température (au moins 600°C en général), et les partages minéral-eau, moins simples à interpréter du fait des spécificités de l'eau liquide et supercritique, mais pour lesquels on possède des données (d'origine naturelle essentiellement) à plus basse température. Le partage interne de l'oxygène, de mesure très difficile, fait l'objet d'une partie à part. Pour l'hydrogène, les mesures expérimentales ont porté exclusivement sur le partage minéral-eau. Une partie traite néanmoins du partage interne de l'hydrogène dans les minéraux lizardite et kaolinite, car cette propriété est aisée à calculer dans le contexte de la présente méthodologie, et nous semblait d'un intérêt particulier pour l'interprétation des données isotopiques naturelle relatives à l'hydrogène dans ces systèmes. Concernant le silicium, cet élément a fait l'objet de mesures très partielles si on le compare aux éléments précédents, du fait de la faiblesse des constantes de partage de cet élément, aux limites de la précision analytique le plus souvent. En particulier, on n'a pas de lois de partage en fonction de la température. Ces mesures sont le plus souvent basées sur des systèmes naturels, d'une part dans des systèmes solide-solide, à haute température, d'autre part à basse température, dans le système kaolinite-silicium dissous notamment. On a essayé de comparer nos calculs aux données existantes, mais on a surtout essayé de comprendre les principes structuraux gouvernant le partage de cet élément, nous inspirant pour cela des idées présentes dans la littérature, pour le partage de l'oxygène (contenu en silicium et nature des cations dans la structure, [Garlick, 1966](#)), du silicium (polymérisation du réseau silicaté, [Grant, 1954](#)), et pour le lien entre les partages des deux éléments ([Douthitt, 1982](#)).

4.1 Partage de l'oxygène

4.1.1 Partages solide-solide

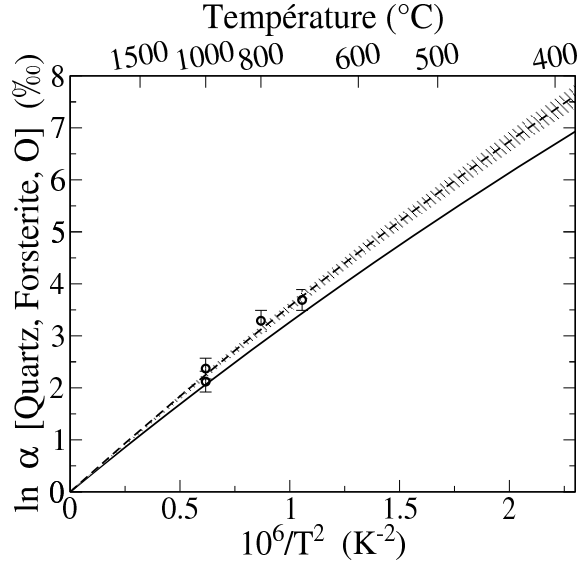


FIG. 4.1 – Partage isotopique de l'oxygène calculé entre le quartz et la forstérite (ligne continue). Cercles : combinaison des données forstérite/calcite de [Chiba et al. \(1989\)](#) et quartz/calcite de [Clayton et al. \(1989\)](#). Tirets : courbe semi-empirique proposée par [Clayton and Kieffer \(1991\)](#). Zone hachurée : enveloppe d'incertitude correspondante.

Partage quartz-forstérite Le partage calculé entre le quartz et la forstérite est montré sur la figure 4.1 . Il peut être comparé aux partages quartz-forstérite obtenus en combinant les mesures du partage quartz-calcite de [Clayton et al. \(1989\)](#) et celles du partage forstérite-calcite de [Chiba et al. \(1989\)](#), pour les températures communes aux deux expériences (à 700, 800, et 1000°C). La courbe semi-empirique de [Clayton and Kieffer \(1991\)](#), $\Delta_{\text{Qtz-Fo}} = 3.790x - 0.228x^2 + 0.0091x^3$, avec $x = \frac{10^6}{T^2}$, est reportée également. Les incertitudes sur les mesures quartz-forstérite obtenues sont déduits des incertitudes analytiques données par [Chiba et al. \(1989\)](#), considérées comme des déviations standard. Comme expliqué dans [Clayton and Kieffer \(1991\)](#), les erreurs sur le coefficient linéaire de la loi de partage (c'est-à-dire le terme 3.790 dans l'équation ci-dessus), sont de l'ordre de ± 0.10 (en standard deviation). L'enveloppe correspondante est reportée figure 4.1.

Le calcul sous-estime la courbe expérimentale obtenue avec une erreur relative très proche de 10%. Bien que les phénomènes anharmoniques soient susceptibles d'intervenir à ces températures (cf [Guyot et al., 1996](#)), et d'influer sur le partage isotopique, l'erreur observée est tout à fait explicable en considérant simplement l'erreur faite par la DFPT sur les fréquences harmoniques du quartz et de la forstérite. Une erreur systématique de 5% sur les fréquences entraîne en effet, à ces températures, une erreur de 10% sur les facteurs β (voir Annexe B). Les effets de la renormalisation de fréquence sur ce système ont déjà été évoqués en section 3.3.3.

Partage enstatite-forstérite Le pyroxène et l'olivine, deux minéraux dont l'enstatite et la forstérite sont des représentants, coexistent fréquemment dans des conditions

de haute température. Le partage entre ces deux minéraux pourrait servir à l'étude des nodules d'origine mantellique (Kyser et al., 1981). L'olivine, l'orthopyroxène et le clinopyroxène, interviennent également lors des processus d'altération de haute température des gabbros de la croûte océanique, au niveau des rifts océaniques (Bosch et al., 2004). Le partage enstatite-forstérite pourrait dans ce cas permettre de mieux contraindre les températures de ces processus.

La loi de partage dérivée pour l'équilibre enstatite-forstérite, représentée figure 4.2, peut être comparée aux mesures expérimentales de Rosenbaum et al. (1994) (en combinant les partages mesurés dans les systèmes enstatite-witherite et forstérite-witherite), ainsi que le calcul clinoenstatite-forstérite de Kieffer (1982). Du fait de l'addition des incertitudes des deux expériences, ainsi que de la faiblesse du partage entre les deux minéraux, les incertitudes portant sur la loi expérimentale sont importantes (voir Rosenbaum et al., 1994). On a aussi représenté l'équilibre diopside-forstérite issu des mesures de Chiba et al. (1989), ainsi que le calcul diopside-forstérite de Kieffer (1982), comme proposé par Rosenbaum et al. (1994) (figure 4.2, à droite). Le partage diopside-forstérite est en effet, d'après Kieffer (1982), assez proche du partage enstatite-forstérite, et bénéficie de mesures expérimentales plus précises.

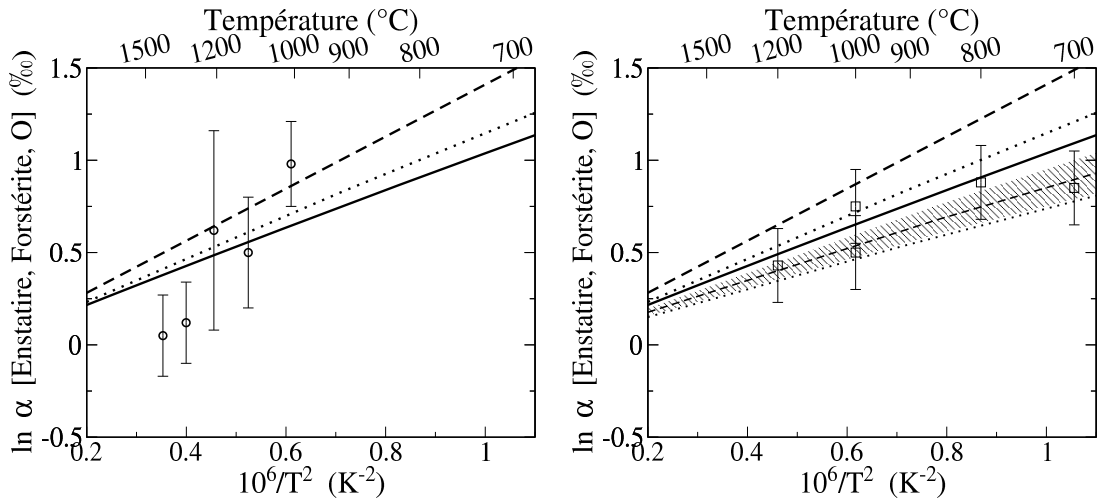


FIG. 4.2 – A gauche : partage isotopique de l'oxygène entre l'enstatite et la forstérite. Ligne continue : cette étude; Cercles : combinaison des données enstatite/witherite et forstérite/witherite de Rosenbaum et al. (1994); Tirets : courbe de calibration proposée par Rosenbaum et al. (1994); Pointillés : calculs de Kieffer (1982). A droite : comparaison au partage diopside-forstérite : Carrés : combinaison des données diopside/calcite et forstérite/calcite de Chiba et al. (1989). Tirets : courbe de calibration proposée par Clayton and Kieffer (1991) (diopside-forstérite), Zone hachurée : enveloppe d'incertitude correspondante. Pointillés : calculs de Kieffer (1982) (diopside-forstérite)

En considérant que l'erreur relative de notre calcul devrait être similaire dans les systèmes enstatite-forstérite et quartz-forstérite, nous remarquons que le calcul enstatite-forstérite de Kieffer (1982) donne un meilleur accord avec notre calcul que la régression linéaire proposée par Rosenbaum et al. (1994). Cependant, le plus important est que, étant donné l'importante incertitude de ces différents résultats, ce calcul réalisé de manière indépendante réduit l'enveloppe d'incertitude portant sur cette loi de partage.

Concernant le partage diopside-forstérite, le calcul de Kieffer (1982) sous-estime cette

fois le fit déduit de l'expérience, quoique très peu compte tenu de l'incertitude associée. Ceci suggère, soit que le calcul de Kieffer (1982) sous-estime dans ce cas la réalité, contrairement au cas précédent, soit que l'expérience surestime quelque peu la loi réelle.

Partage quartz-lizardite La lizardite est un matériau produit par altération hydrothermale des roches de la croûte océanique, ce qui en fait un minéral essentiel à l'étude de ces processus d'altération (voir par exemple Agrinier et al., 1996). La lizardite est en général associée à des minéraux tels le talc, la trémolite, et surtout la magnétite.

En conséquence, la loi de partage dérivée pour l'équilibre quartz-lizardite, montrée figure 4.3, ne peut pas être comparée à des mesures sur des systèmes naturels. Elle ne peut pas non plus être comparée à une loi issue d'expériences d'échange solide-solide (solide-calcite pour la plupart). On a cependant quelques mesures expérimentales de l'équilibre lizardite-eau (voir plus loin).

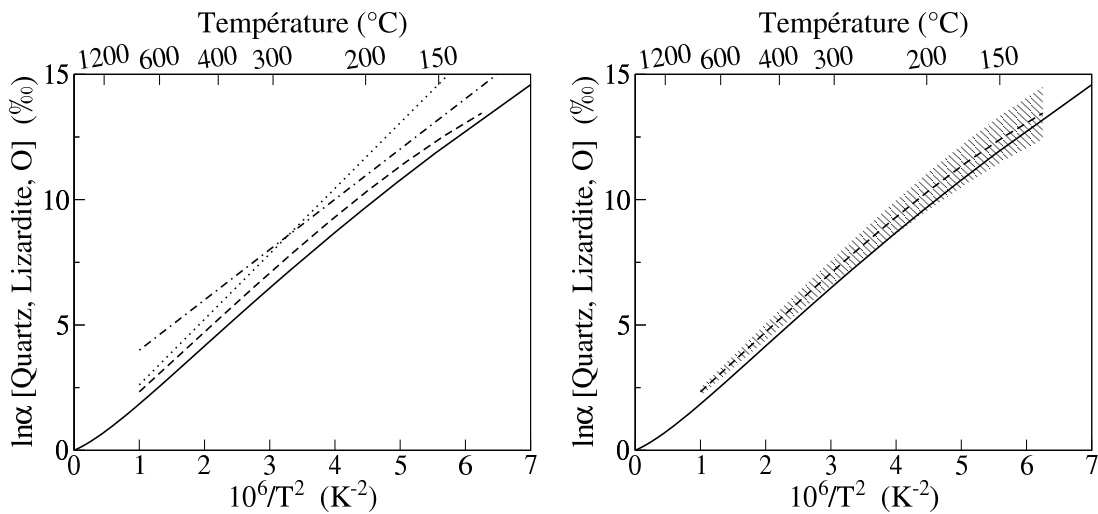


FIG. 4.3 – A gauche : partage isotopique de l'oxygène entre le quartz et la lizardite (ligne continue), et comparaison avec les lois obtenues à partir de différentes lois quartz/muscovite, et suivant l'approche de Wenner and Taylor (1971) (voir texte). Ligne tirets-points : loi proposée par Wenner and Taylor (1971). Ligne pointillée : la loi que nous avons obtenue à partir de la loi quartz-muscovite de Matthews and Schliestedt (1984). Tirets : la loi que nous avons obtenue à partir de la loi quartz-muscovite de Chacko et al. (1996). A droite : Tirets : loi obtenue à partir de Chacko et al. (1996). Zone hachurée : enveloppe d'incertitude correspondante.

Néanmoins, Wenner and Taylor (1971) ont proposé une méthodologie permettant de déduire une loi de partage quartz-serpentine à partir de la loi quartz-muscovite. Cette méthode est basée sur deux hypothèses. Premièrement, en comparant des facteurs de partage quartz-minéral dans des roches contenant du quartz, de la muscovite et de la chlorite cogenétiques, ils obtiennent la relation empirique $\frac{\Delta_{\text{quartz-chlorite}}}{\Delta_{\text{quartz-muscovite}}} = 1.6857$ ¹. Deuxièmement, ils supposent que le facteur de partage chlorite-lizardite doit être nul, sur la base de considérations sur les différentes liaisons chimiques présentes dans ces matériaux (bond-type models). Cette dernière hypothèse a par ailleurs été confirmée par les calculs plus

¹ $\Delta_{\text{quartz} - \text{mineral}} = \delta^{18}\text{O}(\text{quartz}) - \delta^{18}\text{O}(\text{mineral})$, où $\delta^{18}\text{O}$ est la composition isotopique en ‰ de la phase considérée.

récents de [Zheng \(1993\)](#), basés sur des méthodes de type "modified increment method". Supposant ces deux hypothèses exactes, on peut donc écrire :

$$\ln \alpha(\text{qtz}, \text{lizardite}, O) = 1.6857 \times \ln \alpha(\text{qtz}, \text{muscovite}, O)$$

Sur la figure 4.3, nous montrons la loi quartz-lizardite proposée selon ce raisonnement par [Wenner and Taylor \(1971\)](#). En suivant la même approche, nous avons calculé la loi quartz-lizardite à partir de différentes mesures de la loi quartz-muscovite. Une calibration du géothermomètre quartz-muscovite est proposé par [Matthews and Schliestedt \(1984\)](#) à partir de mesures isotopiques sur des échantillons naturels. La loi empirique quartz-lizardite correspondante est rapportée sur la figure 4.3. Plus récemment, [Chacko et al. \(1996\)](#) ont réalisé des expériences d'échange muscovite-calcite. Ils ont adopté l'approche combinant théorie et expérience de [Clayton and Kieffer \(1991\)](#), pour proposer une loi muscovite-calcite supposée valable jusqu'à 400K (alors que leurs mesures seules ne permettaient pas une extrapolation à aussi basse température). La loi quartz-calcite de [Clayton and Kieffer \(1991\)](#) peut ensuite être utilisée pour obtenir la loi quartz-muscovite, puis finalement la loi empirique quartz-lizardite correspondante, que nous reportons sur la figure 4.3. Les erreurs estimées sur le coefficient linéaire de la loi quartz-muscovite étant de l'ordre de ± 0.10 (1σ) ([Clayton and Kieffer, 1991](#)), l'erreur correspondante pour la loi quartz-lizardite sera de ± 0.17 , du fait du facteur multiplicatif. L'enveloppe d'erreur correspondant à cette incertitude est représentée figure 4.3. La loi déduite de ce partage quartz-muscovite s'écrit :

$$1000 \ln \alpha(\text{qtz}, \text{chlorite/lizardite}, O) = 2.276[\pm 0.17]x + 0.071x^2 - 0.0145x^3,$$

avec $x = \frac{10^6}{T^2}$.

Notre calcul est en excellent accord avec la loi quartz-lizardite déduite de l'estimation *a priori* la plus précise de l'équilibre quartz-muscovite, ce qui confirme l'intérêt de cette approche empirique. On note que la loi déduite de l'approche de [Clayton and Kieffer \(1991\)](#) s'éloigne de notre courbe en-dessous de 400K, confirmant la limite de validité prévue par [Clayton and Kieffer \(1991\)](#) pour ce type d'approche.

4.1.2 Partages minéral-vapeur et minéral-eau liquide

Par rapport au partage entre solides, le partage minéral-eau présente des difficultés supplémentaires : dans le cas de l'eau, les effets anharmoniques et l'état supercritique à haute température sont des facteurs d'erreur supplémentaires. Par ailleurs le calcul direct des propriétés thermodynamiques de l'eau liquide nécessite des capacités de calcul très grandes, et on a préféré dériver les lois minéral-eau liquide du partage minéral-vapeur calculé et du partage eau-vapeur expérimental, brisant ainsi la cohérence de la méthode.

Partage glace-vapeur La loi de partage glace-vapeur d'eau présentée figure 4.4 peut être comparée directement aux mesures expérimentales de [Majoube \(1970\)](#).

Le calcul reproduit très précisément la pente de la loi expérimentale, et la différence entre le calcul théorique et les données expérimentales est faible (+3.3‰). Ceci suggère, comme pour le partage quartz-eau (cf discussion page 93 et ci-dessous), que la différence entre le calcul et l'expérience est essentiellement due à la non prise en compte de l'anharmonicité. Dans ce cas, cela indiquerait que la contribution anharmonique au facteur β de la glace est de l'ordre de -5‰. On peut remarquer cependant que la surestimation

des données expérimentales est cohérente avec la surestimation observée des fréquences de libration et de flexion dans la glace, dues selon nous à la non prise en compte du désordre dans la glace, et à une sous-estimation de la longueur des liaisons hydrogène (cf 2.2.2). Ceci pourrait signifier que cette sous-estimation est à l'origine d'une partie de la différence entre théorie et expérience. Néanmoins, comme discuté en 3.3.3, une surestimation des fréquences devrait entraîner un changement significatif de la pente de la loi calculée, ce qui nous amène à penser que c'est bien l'anharmonicité dans la glace qui explique la différence théorie-expérience, en l'absence d'estimations plus précises de ces effets.

Partage quartz-eau liquide Considérant que les lois minéral-vapeur d'eau sont en bon accord avec l'expérience, on se permet ici d'utiliser une approche "hybride" en calculant le partage quartz/eau liquide (figure 4.5) à partir du partage théorique quartz/vapeur d'eau et du partage eau liquide/eau vapeur déterminé par [Horita and Wesolowski \(1994\)](#). On peut remarquer que l'amplitude du partage eau liquide/eau vapeur est faible devant celle du partage quartz/eau vapeur. Par exemple, à 300K, les deux valent respectivement 9.2 et 40.1 ‰, donnant un partage quartz/eau liquide de 30.9. L'erreur RMS (root mean square) rapportée par [Horita and Wesolowski \(1994\)](#) est de 0.11‰ pour la loi expérimentale, ce qui est bien inférieur à la précision théorique.

Le calcul PBE de l'équilibre quartz/eau liquide est en bon accord avec la courbe expérimentale dans l'ensemble du domaine de température. La différence avec l'expérience est de 3.5‰ à 300K (ce qui donne une erreur de 8% par rapport au partage quartz/vapeur = 42.1 ‰), ce qui est tout de même un peu supérieur à l'erreur que devrait entraîner l'erreur de la DFPT sur les fréquences harmoniques (cf 3.3 et Annexe B). Sur la figure 4.5, des calculs basés sur la fonctionnelle LDA sont aussi représentés. A basse température, les calculs LDA et PBE encadrent les résultats expérimentaux. La différence entre les deux calculs est de 5.5% à 300K. On remarque que le calcul LDA sous-estime les données à haute température et les surestime à basse température. On avait déjà observé ce comportement en section 3.3.3, lorsque l'on avait renormalisé les fréquences du quartz

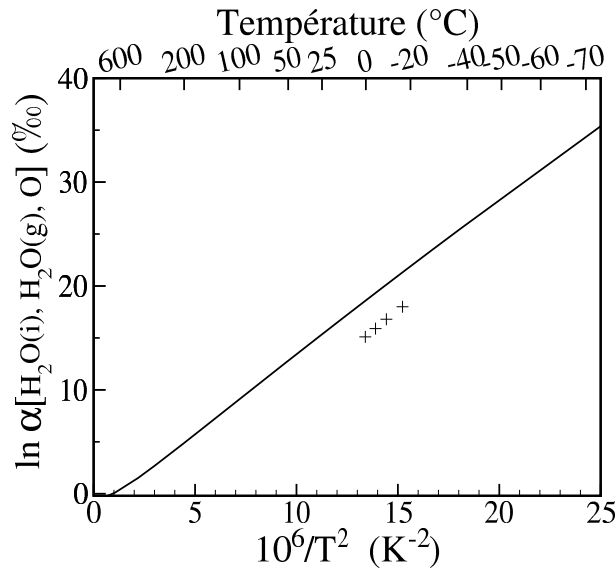


FIG. 4.4 – Partage isotopique de l'oxygène entre la glace et la vapeur d'eau (ligne continue). Croix : données expérimentales de [Majoube \(1970\)](#).

et de la vapeur d'eau. Ici, la LDA sous-estime les fréquences harmoniques de la vapeur d'eau de 5% (comme la PBE), mais sous-estime de seulement 1% celles du quartz (cf [Gonze et al., 1994](#)). Selon l'analyse menée en 3.3.3, il semblerait que ce comportement anormal puisse s'expliquer par la différence entre les erreurs de la DFPT/LDA sur les fréquences de l'eau et du quartz, alors que dans le cas de la DFPT/PBE les erreurs sont les mêmes. A basse température, le calcul PBE donne une pente très proche de la loi expérimentale, les deux courbe étant "décalées" de 3.5 ‰. A haute température, les deux lois sont aussi assez parallèles (voir figure 3.12 section 3.3.3), avec un décalage de 1‰.

En 3.3.3, on a pu remarquer que la majeure partie de la différence théorie(calcul PBE)-expérience pouvait s'expliquer par la contribution anharmonique au facteur β de la molécule d'eau. L'ajout d'une correction anharmonique pour l'eau vapeur, en considérant que l'anharmonicité contribue très faiblement au facteur β du quartz, ramène effectivement la courbe calculée à moins de 1‰ de la courbe expérimentale, et affecte très peu la pente de cette première à basse température.

Partage kaolinite-eau liquide Le bon accord obtenu entre notre calcul et l'expérience sur deux systèmes bien contraints (glace-vapeur d'eau et quartz-eau liquide), suggère que les partages isotopiques de l'oxygène peuvent être reproduits par notre méthode avec une précision de l'ordre de 3 à 4 ‰. Le partage calculé entre la kaolinite et l'eau (figure 4.6) est proche de l'expérience à haute température, et notamment avec les estimations expérimentales (synthèses) de [Kulla and Anderson \(1978\)](#) (cercles pleins figure 4.6).

Comme la kaolinite contient 44.5 % d'oxygène hydroxyle, de nature chimique similaire à ceux de la vapeur d'eau, on peut se demander si le meilleur accord entre notre calcul

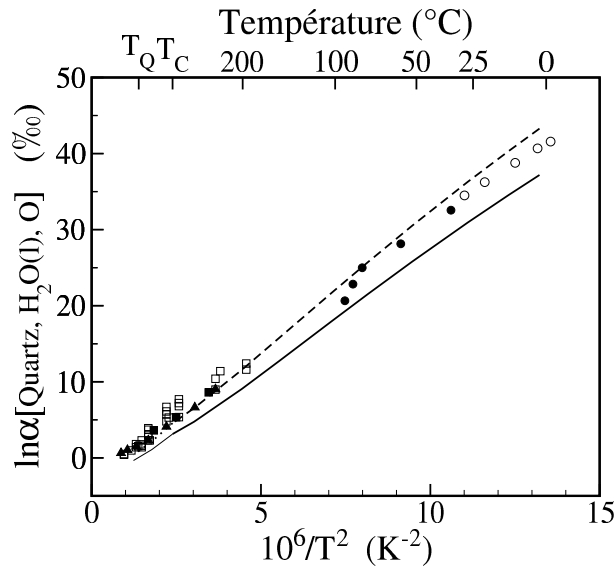


FIG. 4.5 – Partage isotopique de l'oxygène entre le quartz et l'eau liquide, $H_2O(l)$. Ligne continue : calcul PBE. Tirets : calcul LDA. Les symboles correspondent à des données expérimentales ou naturelles (cercles vides : [Labeyrie, 1974](#); cercles pleins : [Kita et al., 1985](#); carrés vides : [Clayton, 1972](#); carrés pleins : [Matthews and Beckinsale, 1979](#); triangles pleins : [Matsuhisa et al., 1979](#)). T_C correspond à la température critique de l'eau liquide. En-dessous de T_C nous avons représenté le partage quartz-vapeur. T_Q est la température limite de stabilité du quartz α à pression ambiante.

et l'expérience, par rapport au partage quartz-eau, ne peut pas provenir en partie d'une annulation des erreurs dues à la non prise en compte de l'anharmonicité dans les deux matériaux (voir 3.3). Ceci impliquerait que l'anharmonicité aurait un effet de même sens sur les facteurs β de ces deux phases. Cependant, d'une part les données expérimentales sont ici plus dispersées et moins nombreuses que dans le cas du quartz, d'autre part les seules mesures expérimentales sur ce système (cercles pleins figure 4.6), sont des expériences de synthèse à partir de gels. Ces mesures ne sont pas aussi fiables que des expériences d'échange, et le bon accord obtenu avec ces données est à prendre avec précaution. Par ailleurs, à 20°C, la différence entre notre calcul et l'expérience (Savin and Epstein, 1970 ; Lawrence and Taylor, 1972) devient significative (aux alentours de 5‰). Ceci suggère que les mesures basse température surestiment la valeur du partage à l'équilibre.

Partage gibbsite-eau Le partage calculé de l'oxygène entre la gibbsite et l'eau liquide peut être comparé à des données expérimentales par Vitali et al. (2000), pour lesquelles des échantillons ont été laissés parfois 10 ans s'équilibrer avec de l'eau.

De ce fait, on a peu de doute quant à la précision de ces mesures, ainsi que sur le fait qu'elles correspondent bien à une situation d'équilibre, bien qu'il s'agisse d'expériences de synthèse. On voit que l'accord est compris entre 5 et 6‰ entre notre calcul et ces données expérimentales. A 25°C on a 5.5 ‰ de différence pour une valeur du partage gibbsite-vapeur calculé de 18.7 ‰ (soit une erreur relative de 30%). Comme dans le cas du quartz, l'importance de cette erreur fait qu'il semble difficile de l'expliquer par la sous-estimation des fréquences par la DFPT. Les pentes des lois calculées et expérimentales à basse température sont en bon accord, et les lois calculées et expérimentales sont donc simplement "décalées" de 5.5‰ l'une par rapport à l'autre. Cette observation semble confirmer, suivant la discussion sur le cas du partage quartz-eau (section 3.3.3), que la majeure partie de la différence théorie-expérience soit due à la contribution anharmonique au facteur

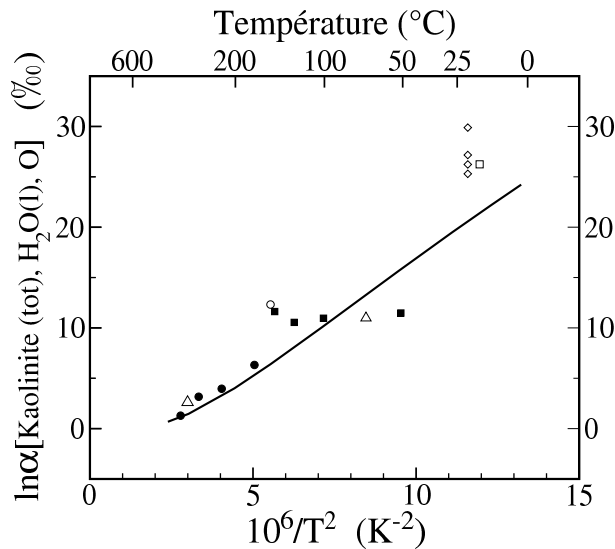


FIG. 4.6 – Partage isotopique de l'oxygène entre la kaolinite et l'eau liquide, H₂O(l) (ligne continue). Les symboles correspondent à des données expérimentales ou naturelles (cercles vides : Eslinger, 1971 ; cercles pleins : Kulla and Anderson, 1978 ; carrés vides : Lawrence and Taylor, 1972 ; carrés pleins : Marumo et al., 1982 ; losanges : Savin and Epstein, 1970 ; triangles : Sheppard et al., 1969).

β des deux phases. Par ailleurs, la gibbsite contient beaucoup de groupes hydroxyle, ce qui rend probable l'hypothèse d'une contribution anharmonique importante au partage isotopique. Si c'était bien l'anharmonicité qui expliquait cette différence, alors comme la différence sur le partage gibbsite-vapeur d'eau est de 5.5 ‰, et que la contribution de l'anharmonicité sur le facteur β de la vapeur d'eau est de -2.5‰ à 300K (cf figure 3.7), cette contribution devrait être de +3‰ environ pour le facteur β de la gibbsite, soit un effet de sens contraire à la molécule d'eau.

On remarque par ailleurs une similitude entre ces 5.5‰ d'erreur et la différence entre notre calcul pour le système kaolinite-eau et les mesures sur des échantillons naturels à 25°C, qu'on avait attribué aux incertitudes relatives aux mesures naturelles. Cependant, la gibbsite et la kaolinite sont des systèmes assez différents, et il est notamment peu probable que les effets anharmoniques soient aussi importants dans le cas de la kaolinite, qui ne contient que 44.5 % d'oxygènes hydroxyle, contre 100% dans la gibbsite.

Sur la figure 4.7, on a également reporté le partage gibbsite-vapeur, car ces données correspondent à des expériences de synthèse, et pour la lizardite comme pour la brucite, on constate que ces expériences donnent des mesures parfois plus proches du partage minéral-vapeur que du partage minéral-eau. La comparaison est cependant assez peu convaincante, surtout du fait de la différence entre les pentes des deux courbes.

Partage Lizardite-eau. Le partage calculé de l'oxygène entre la lizardite et l'eau liquide (déduit du calcul lizardite-vapeur et du partage expérimental vapeur-eau liquide, cf 4.1.2), est d'un intérêt particulier en raison de son emploi potentiel pour la compréhension des processus de serpentinisation, et de la difficulté des mesures expérimentales.

Les seules données expérimentales auxquelles peuvent être comparées notre calcul sont celles de [Saccocia et al., 2001](#), qui sont malheureusement assez loin de l'équilibre (échange

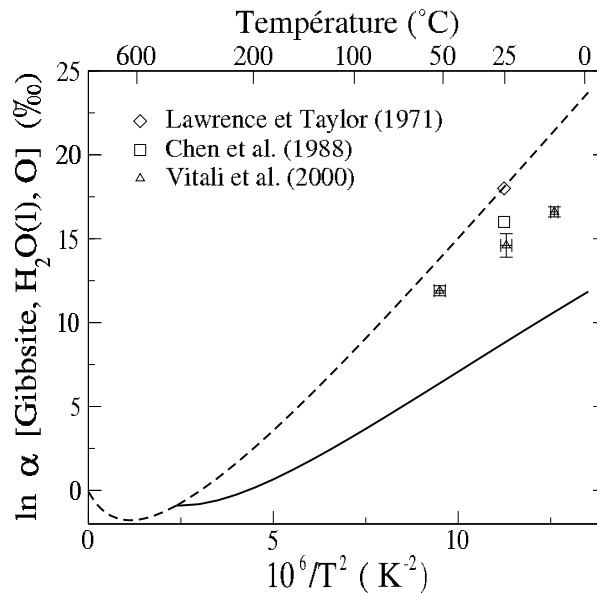


FIG. 4.7 – Partage isotopique de l'oxygène entre la gibbsite et l'eau liquide, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (ligne continue), ou la vapeur d'eau (tirets). Les symboles correspondent à des données expérimentales ou naturelles (triangles : [Vitali et al., 2000](#); losange : [Lawrence and Taylor, 1971](#); carré : [Chen et al., 1988](#)).

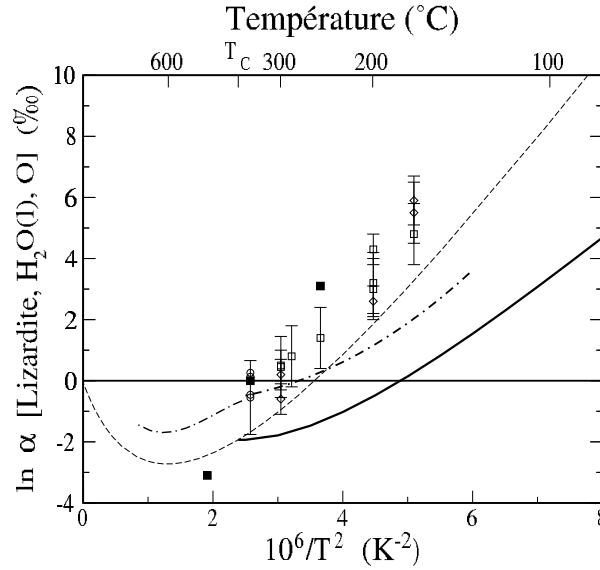


FIG. 4.8 – Partage isotopique de l’oxygène entre la lizardite et l’eau liquide, $\text{H}_2\text{O}(l)$ (ligne continue), ou la vapeur d’eau (tirets). Les symboles correspondent à des données expérimentales ou naturelles (carrés pleins : partage lizardite-eau de [Saccocia et al., 2001](#) ; losanges, cercles, carrés vides : partages chlorite-eau estimés par [Cole and Ripley, 1998](#), par échange partiel (ronds) ou "hydrothermal granite-fluid experiments" (carrés, losanges). Ligne tirets-points : estimation du partage chlorite/lizardite-eau suivant [Wenner and Taylor \(1971\)](#) (voir texte).

de 19% à 450°C). On peut cependant considérer comme [Wenner and Taylor \(1971\)](#) que le partage chlorite-lizardite est négligeable (cf 4.1.1), et comparer nos données au partage chlorite-eau estimé par [Cole and Ripley, 1998](#). Enfin, compte tenu du bon accord obtenu entre notre calcul quartz-lizardite et l’estimation empirique basée sur la méthode de [Wenner and Taylor \(1971\)](#) (cf 4.1.1), on peut estimer un partage lizardite-eau à partir de la loi quartz-lizardite obtenue empiriquement, ainsi que du fit du partage quartz-eau basé sur les données expérimentales (cf 3.3.3). On constate un accord entre notre calcul et la loi empirique du même type que pour le partage quartz-eau (les deux courbes sont parallèles et décalées de 1.5‰). On en déduit que les mesures de [Cole and Ripley, 1998](#) ne doivent pas correspondre à des valeurs d’équilibre, à part pour l’expérience d’échange partiel qui correspond très bien avec la loi déduite selon [Wenner and Taylor \(1971\)](#) .

On note un étonnant parallélisme (au sens propre) entre les données de [Cole and Ripley \(1998\)](#) et le partage lizardite-*vapeur* calculé. Cette caractéristique, qu’on retrouve pour certaines mesures expérimentales du partage de l’oxygène entre brucite et eau, s’explique assez difficilement.

On déduit aussi, de la similitude entre cette courbe et la courbe quartz-eau, que l’anharmonicité ne semble pas donner d’effets importants sur le facteur β de la lizardite, contrairement au cas de la gibbsite, de la kaolinite et de la brucite. Il convient cependant de considérer avec précaution la loi empirique lizardite-eau obtenue, car elle s’appuie sur plusieurs hypothèses qu’il faudrait pouvoir vérifier.

Partage brucite-eau. Le partage calculé entre la brucite et l’eau liquide est particulièrement faible par rapport à tous les autres. Il est en excellent accord, à haute température, avec les données de [Saccocia et al. \(1998\)](#), extraites d’expériences d’échange. L’accord est

tellement bon entre les deux qu'on peut se demander si les effets anharmoniques ne se compensent pas entre les facteur β des deux phases. L'accord est loin d'être aussi bon avec la gibbsite ou le quartz, et on a vu que pour le quartz, la prise en compte des effets anharmoniques de la molécule d'eau améliorerait grandement l'accord avec l'expérience (cf 3.3.3). Les données de [Xu and Zheng \(1999\)](#), extraites d'expériences de synthèse, sont par contre en très mauvais accord avec notre calcul. On observe, comme pour la lizardite, une similitude étonnante entre ces valeurs et le partage brucite-*vapeur*.

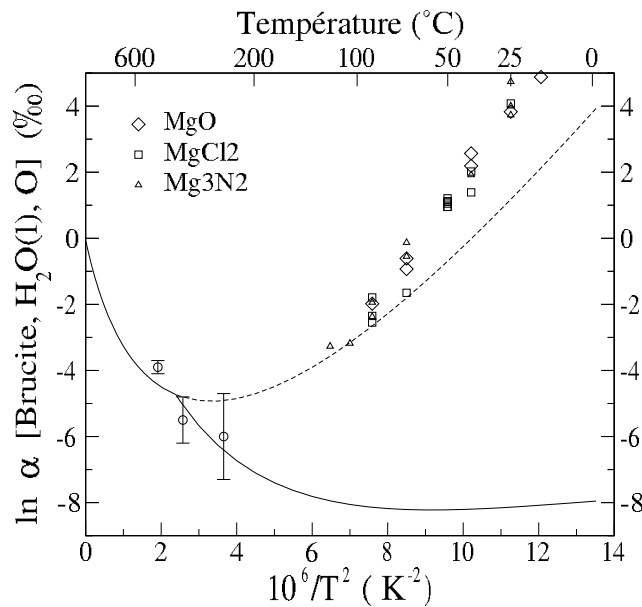


FIG. 4.9 – Partage isotopique de l'oxygène entre la brucite et l'eau liquide, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (ligne continue), ou la vapeur d'eau (tirets). Les symboles correspondent à des données expérimentales ou naturelles (cercles vides : expériences d'échange [Saccocia et al., 1998](#) ; losanges, carrés, triangles vides : expériences de synthèse par [Xu and Zheng, 1999](#). Losanges : à partir de MgO ; Carrés : à partir de MgCl₂ ; triangles : à partir de Mg₃N₂ .

4.1.3 Partage interne.

Le calcul du partage d'un isotope entre sites différents d'un même minéral dérive directement du calcul du facteur β "site par site" (équation (1.67)), et en constitue un de ses aspects pratiques les plus évidents. Dans le cas de la kaolinite, par exemple, on peut considérer deux types de sites pour l'oxygène (cf figure 2.1) : les sites hydroxyle (OH), correspondant aux oxygènes OH(1) à OH(4), et les sites non-hydroxyle (non-OH), correspondant aux oxygènes O(1) à O(5). A chaque site i correspond un facteur β_i relatif à ce site. Le partage entre les sites non-OH et OH sera le rapport des moyennes pondérées des facteurs β relatifs à un type de site, et s'écrira :

$$\ln \alpha(\text{non-OH}, \text{OH}, \text{O}) = \frac{\frac{1}{5}(\beta_{O(1)} + \beta_{O(2)} + \beta_{O(3)} + \beta_{O(4)} + \beta_{O(5)})}{\frac{1}{4}(\beta_{OH(1)} + \beta_{OH(2)} + \beta_{OH(3)} + \beta_{OH(4)})}.$$

Partage interne dans la kaolinite Comme expliqué par [Girard and Savin \(1996\)](#), le partage interne de l'oxygène dans la kaolinite, entre sites hydroxyle et non-hydroxyle, peut constituer un géothermomètre "in-situ" très intéressant. Il n'est en effet pas nécessaire de trouver deux phases en équilibre pour déterminer une température de formation de la kaolinite, pour peu que l'on sache que les sites ne se rééquilibrent pas *entre eux* après la formation de la kaolinite, ce qui est peu probable à basse température. On peut noter qu'*a priori*, le calcul entre sites d'un même minéral est plus cohérent dans le cadre de notre méthodologie, qu'entre des systèmes différents. En particulier, d'éventuelles erreurs systématiques provenant du choix des fonctionnelles, des pseudopotentiels ou des paramètres de convergence n'existent plus.

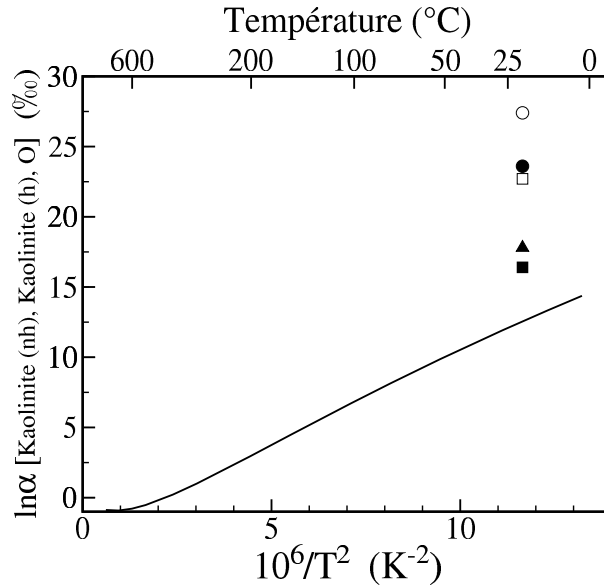


FIG. 4.10 – Partage isotopique interne calculé entre les oxygènes non-hydroxyle et hydroxyle de la kaolinite (ligne continue). Les symboles correspondent à des facteurs de partage calculés à partir de données expérimentales (cercles vides : [Girard and Savin, 1996](#) ; cercles pleins : [Bechtel and Hoernes, 1990](#) ; carrés vides : [Hamza and Epstein, 1980](#) ; carrés pleins : [Hamza and Epstein, 1980](#) à partir de la composition isotopique des oxygènes non-OH (voir texte) ; triangles pleins : [Savin, 1967](#)).

Nous nous attendons donc à ce que le calcul présenté figure 4.10 soit plus précis que les calculs impliquant deux minéraux différents. En conséquence, les données expérimentales proposées (Savin, 1967 ; Hamza and Epstein, 1980 ; Bechtel and Hoernes, 1990 ; Girard and Savin, 1996) surestiment probablement le partage interne de l'oxygène. Cette comparaison pourrait être en mesure de proposer des éclaircissements quant à l'interprétation des données expérimentales. Ces données sont obtenues à partir de la mesure du contenu isotopique $\delta^{18}\text{O}_{\text{blk}}$ du matériau ainsi que d'une des deux autres quantités $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{non-OH}}$, correspondant au contenu isotopique d'un des deux sites (pour une définition voir Girard and Savin, 1996). Les différents facteurs de partage obtenus sont résumés dans le tableau 4.1. Le meilleur accord avec notre calcul est obtenu en prenant $\delta^{18}\text{O}_{\text{blk}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{non-OH}}$ tels que mesurés par Hamza and Epstein (1980). Comme la mesure de $\delta^{18}\text{O}_{\text{blk}}$ est a priori très précise, le résultat présent suggère que les différentes mesures (que ce soit par fluorination partielle ou par déhydroxylation thermique) de $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$ sont systématiquement sous-estimées. L'origine probable de cette sous-estimation est la présence d'effets cinétiques. Ce résultat suggère donc que, suivant la méthodologie proposée par Hamza and Epstein (1980), une fluorination partielle à basse température, dans le but d'extraire les hydrogène hydroxyle, suivie d'une fluorination à haute température sur le résidu, permettrait d'aboutir à une mesure précise de $\delta^{18}\text{O}_{\text{non-OH}}$.

TAB. 4.1 – Mesures expérimentales du partage interne de l'oxygène dans la kaolinite

Source	Méthode*	$\delta^{18}\text{O}_{\text{blk}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{non-OH}}$	1000 ln α [<i>Kaolinite(nh)</i> , <i>Kaolinite(h)</i> , O]		
					(a)	(b)	(c)
Savin, 1967	PF	21.0	11.1		17.8		
Hamza and Epstein, 1980	PF [†]	21.2	< 13.7		> 13.5		
Hamza & Epstein, 1980	PF	21.2	8.6	28.5	22.7	16.4	19.9
Bechtel & Hoernes, 1990	PF,TD	18.4	5.3		23.6		
Girard & Savin 1996	TD	21.7	6.5		27		
Theory					12.5		

* technique analytique : PF=fluorination partielle, TD=déhydroxylation thermique.

[†] suivant la méthodologie de Savin (1967).

(a) calculé à partir de $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk}}$ et de $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$.

(b) calculé à partir de $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk}}$ et de $\delta^{18}\text{O}_{\text{non-OH}}$.

(c) calculé à partir de $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$ et de $\delta^{18}\text{O}_{\text{non-OH}}$.

Nous remarquons que la mesure de $\delta^{18}\text{O}_{\text{non-OH}}$ reportée par Hamza and Epstein (1980) est la seule de ce type reportée dans la littérature.

Remarque : Ici, l'anharmonicité des groupes hydroxyle pourrait ajouter à l'erreur de notre calcul une erreur supplémentaire de 1 à 2‰, comme dans le cas du partage quartz-vapeur (voir 3.3.3). Si elle est dans le même sens que dans la molécule d'eau (comme le suggère le bon accord à haute température du partage kaolinite-eau), la prise en compte de l'anharmonicité *augmenterait* le partage interne de l'oxygène, nous rapprochant des données expérimentales les plus proches.

4.2 Partage de l'hydrogène

4.2.1 Partages minéral-vapeur et minéral-eau

Partage glace-vapeur Le calcul du partage de l'hydrogène entre la glace et la vapeur d'eau (figure 4.11) peut être directement comparé aux mesures expérimentales de [Merlivat and Nief \(1967\)](#).

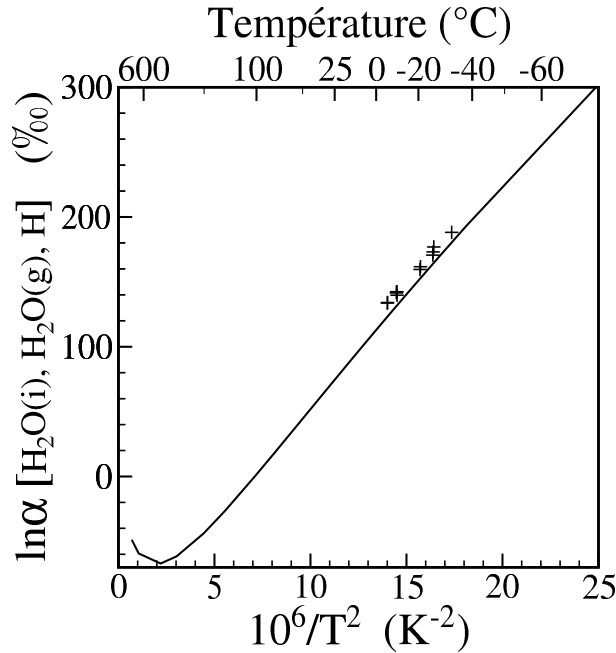


FIG. 4.11 – Partage de l'hydrogène calculé entre la glace et la vapeur d'eau (ligne continue). Croix : données expérimentales de [Merlivat and Nief \(1967\)](#).

La différence entre la pente théorique et celle de la loi expérimentale est négligeable, alors que la différence entre les mesures et le calcul est de 8-10‰, correspondant à une erreur relative de 6%. La dispersion des données expérimentales est typiquement de 2‰. Dans ce cas, la précision de notre méthode est significativement meilleure qu'on pourrait s'y attendre, à voir l'erreur estimée sur le facteur β de la molécule d'eau (150‰). Il semble donc que les erreurs sur le facteur β dues à l'erreur sur les fréquences harmoniques commise par la DFPT, comme celle due à la contribution de l'anharmonicité, se compensent entre les deux matériaux. Le fait que la différence entre le calcul et l'expérience peut se décrire essentiellement comme un décalage constant pour ces données de basse température, laisse à penser que, comme dans le cas des partages minéral-eau de l'oxygène, c'est la contribution non prise en compte de l'anharmonicité qui est le plus à même d'expliquer l'erreur commise, et non pas la sous-estimation des fréquences commise par la DFPT, qui aurait plutôt tendance à modifier la pente à basse température. Dans ce cas, cela indiquerait que la contribution de l'anharmonicité au facteur β de la glace est supérieure à celui de la vapeur d'eau (donc inférieure en valeur absolue), et que la différence entre cette contribution dans la glace et dans la vapeur d'eau est de 10‰.

On note cependant que contrairement aux résultats suivants (sur la kaolinite, la lizardite, la brucite ou la gibbsite), le calcul sous-estime le partage de l'hydrogène par rapport à l'expérience. Comme pour l'oxygène, mais en sens inverse, on peut remarquer que ceci est cohérent avec la sous-estimation anormale des fréquences d'élongation des O-H, attribuée à la non prise en compte du désordre de la glace. Celles-ci contribuent en effet beaucoup au facteur β (voir 2.2.2 et 5.1). Cette explication n'est cependant pas totalement satisfaisante dans la mesure où l'on montre en 5.1 que le modes de bending, dans ce cas

surévalués, contribuent aussi beaucoup au partage isotopique. Elle n'est pas satisfaisante aussi car, comme pour le partage de l'oxygène dans le système quartz-eau, on s'attend à ce qu'une erreur sur les fréquences change davantage la pente à basse température.

Partage Kaolinite-eau La loi de partage de l'hydrogène entre la kaolinite et l'eau liquide (figure 4.12) est obtenue à partir du partage kaolinite/vapeur calculé auquel on a soustrait le partage liquide/vapeur déterminé expérimentalement par [Horita and Wesolowski \(1994\)](#).

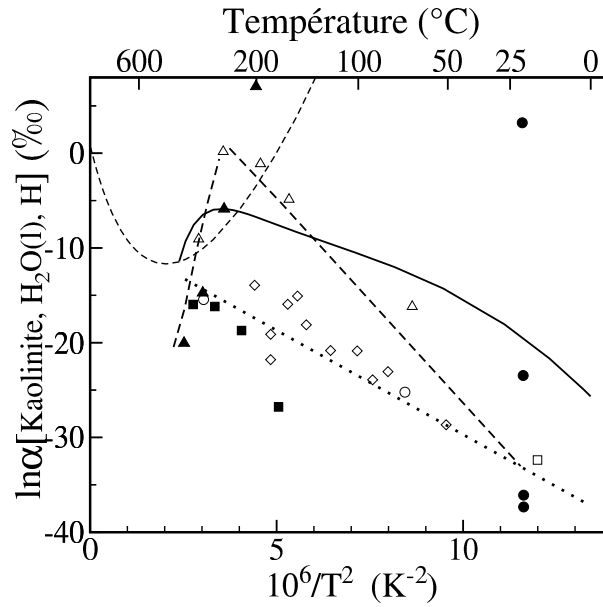


FIG. 4.12 – Partage de l'hydrogène calculé entre la kaolinite et l'eau liquide (ligne continue), et la vapeur d'eau (tirets). Les symboles correspondent à des données expérimentales ou naturelles (cercles vides : [Sheppard et al., 1969](#); cercles pleins : [Savin and Epstein, 1970](#); carrés vides : [Lawrence and Taylor, 1972](#); losanges : [Marumo et al., 1980](#); triangles vides : [Lambert and Epstein, 1980](#); triangles pleins : [Liu and Epstein, 1984](#)). Des fits expérimentaux proposés (Tirets : [Lambert and Epstein, 1980](#); ligne pointillée : [Gilg and Sheppard, 1996](#)) sont montrés pour comparer.

La contribution relative du partage liquide/vapeur est ici beaucoup plus importante que dans le cas de l'oxygène. Par exemple, à 300K, le partage kaolinite/vapeur calculé est de 56.3‰ quand le partage liquide/vapeur expérimental est de 74.0‰ (fit expérimental de [Horita and Wesolowski \(1994\)](#)), donnant un partage kaolinite/eau liquide de -17.7‰. En conséquence, l'incertitude expérimentale peut contribuer de manière significative à l'erreur finale. En effet, la déviation entre la loi de régression proposée par [Horita and Wesolowski \(1994\)](#), et ses points expérimentaux s'élève à $\pm 4\%$ ([Horita and Wesolowski, 1994](#)), avec $\sigma = 1.2\%$.

En particulier, du fait de cette incertitude, nous estimons que l'on ne peut pas considérer que la partie basse température de la courbe est différente d'une loi linéaire (d'une droite). L'écart entre cette courbe et une droite moyenne est en effet de l'ordre de 1-2‰.

Les mesures du partage kaolinite/eau présentent une dispersion importante. Cela étant dit, une comparaison peut être faite entre le calcul DFT et les deux fits expérimentaux proposés (figure 4.12). La partie basse température de la courbe calculée est cohérente avec le comportement monotone et linéaire proposé par [Gilg and Sheppard \(1996\)](#), avec

une pente similaire et un décalage de +13-14‰. A l’opposé cependant, le comportement de la loi est loin d’être monotone à haute température, confirmant l’hypothèse d’un comportement plus complexe faite par [Lambert and Epstein \(1980\)](#). Le sommet de la courbe se situe entre 250 et 270°C, à comparer à 230°C proposé par [Lambert and Epstein \(1980\)](#). On note que cet aspect "en cloche" de la courbe aux hautes températures est essentiellement dû au comportement complexe du partage eau-vapeur expérimental, qui passe de valeurs positives à négatives vers 200°C avant de s’annuler au point critique (cf [Horita and Wesolowski, 1994](#)). Notre partage kaolinite-vapeur n’est en effet pas aussi complexe à cette température (voir figure 4.12), bien qu’il présente un minimum vers 400°C. Ceci est observé pour toutes nos lois minéral-vapeur calculées (cf figure 3.2, page 75).

Partage gibbsite-eau Les données expérimentales ou naturelles pouvant être comparés à notre calcul du partage de l’hydrogène entre la gibbsite et l’eau sont moins nombreuses que pour la kaolinite (figure 4.13).

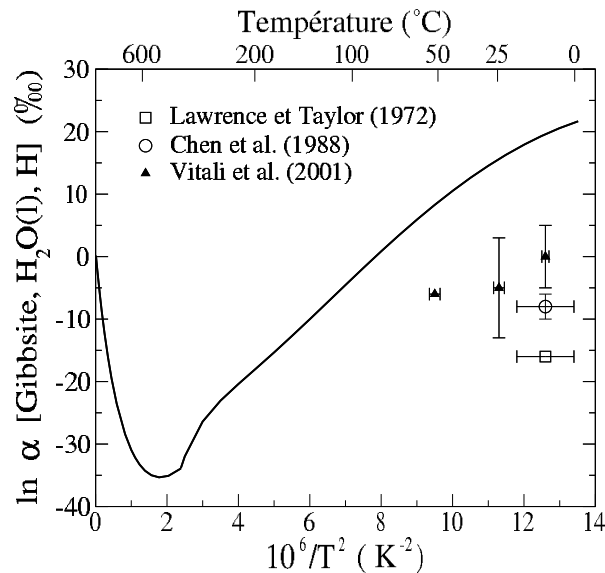


FIG. 4.13 – Partage de l’hydrogène calculé entre la gibbsite et l’eau liquide (ligne continue). Les symboles correspondent à des données expérimentales ou naturelles (triangles : [Vitali et al., 2001](#) ; cercles : [Chen et al., 1988](#) ; carrés : [Lawrence and Taylor, 1972](#)).

Les mesures expérimentales de [Vitali et al. \(2001\)](#) méritent qu’on s’y attarde. Globalement, celles-ci sont en accord avec l’erreur typique de +13-14‰ constatée précédemment (plus précisément, l’écart entre le calcul et l’expérience est de 19, 21 et 14‰ à 9, 24 et 51 °C). Cependant, notre conclusion quant à l’effet de la température sur le facteur de partage est en contradiction avec celle de l’auteur : celui-ci conclut en effet que celle-ci n’a qu’un effet très faible, ce qui est cohérent avec ses valeurs. Tout en étant en relativement bon accord avec ces données, compte tenu de leur incertitude importante, notre calcul prédit qu’entre 0 et 100°C, le facteur de partage varie entre -4 et 22‰. Le partage gibbsite-eau de l’hydrogène pourrait donc constituer un bon géothermomètre à basse température. Par ailleurs, la cohérence entre l’erreur à 51 °C ici et pour la kaolinite (14‰) pourrait suggérer que le partage à cette température correspond à une situation d’équilibre. Ceci suggère que l’équilibre gibbsite-eau est difficile à atteindre aux plus basses températures. Malheureusement, contrairement aux autres températures, le partage à 51 °C est déduit

d'une mesure sur un seul échantillon. La mesure sur plusieurs échantillons pourrait, si elle donne la même valeur, permettre de conclure que l'équilibre est bien établi.

Les valeurs de [Lawrence and Taylor \(1971\)](#) et [Chen et al. \(1988\)](#) proviennent d'échantillons naturels. Leur grande différence avec notre calcul nous permet de supposer que les conditions sont loin de l'équilibre ici.

Partage lizardite-eau Le partage lizardite-eau de l'hydrogène est essentiel pour l'étude des phénomènes d'altération hydrothermale de la croûte océanique, des processus dont la compréhension représente un enjeu très important en géochimie. Il permet de contraindre la température ainsi que l'intensité (le "water-rock ratio") de ces processus d'altération ([Agrinier et al., 1995](#)). Par ailleurs, les deux calibrations existantes pour ce partage sont en important désaccord, notamment à basse température. La loi lizardite-eau calculée est comparée figure 4.14, à la calibration proposée par [Wenner and Taylor \(1973\)](#), et basée essentiellement sur des données naturelles, et à celle proposée par [Sakai and Tsutsumi \(1978\)](#), qui se base sur des expériences d'échange.

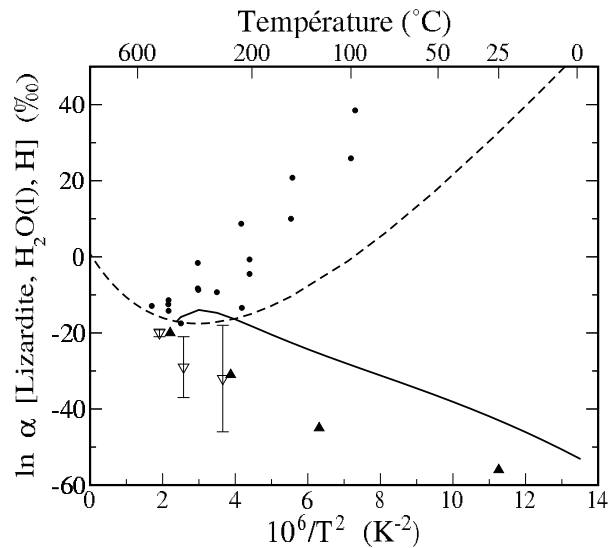


FIG. 4.14 – Partage de l'hydrogène calculé entre la Lizardite et la vapeur d'eau (tirets), ou l'eau liquide (ligne continue). Les symboles correspondent à des données expérimentales ou naturelles (triangles pleins : [Wenner and Taylor, 1973](#) et [Suzuoki and Epstein, 1976](#) ; triangles vides : [Saccocia et al., 2001](#) ; ronds : [Sakai and Tsutsumi, 1978](#)).

La courbe calculée semble en parfait accord avec les mesures sur des systèmes naturels de [Wenner and Taylor \(1973\)](#), notamment à basse température, les courbes calculées et expérimentales étant linéaires avec une pente similaire et un décalage de 15‰ environ, comme dans le cas de la kaolinite. Plus précisément, les valeurs estimées par Wenner à 25, 125 et 235 °C sont respectivement à 15, 20 et 15‰ des valeurs que nous avons calculé. Les données expérimentales de [Saccocia et al. \(2001\)](#), quoique présentant une incertitude importante, sont en bon accord avec ces points. Les données expérimentales de [Sakai and Tsutsumi \(1978\)](#), basées sur des expériences d'échange partiel, sont en important désaccord avec notre calcul. Parmi les facteurs permettant d'expliquer ce désaccord, on peut suggérer l'incertitude de ces mesures et un éventuel effet de la pression. Le degré d'échange permet de conclure à l'établissement ou non de l'équilibre. Si on ne peut pas

l'inférer des données naturelles, il est important d'en avoir une estimation dans le cas d'une expérience en laboratoire. L'expérience de [Suzuoki and Epstein \(1976\)](#), qui correspond au point à 400°C de [Wenner and Taylor \(1973\)](#), affiche un taux d'échange de 98%, celle de [Sakai and Tsutsumi \(1978\)](#) est à 92%, celle de [Saccocia et al. \(2001\)](#) varie entre 73 et 89% selon l'auteur (on a peu d'information cependant quant à cette expérience, qui n'a fait l'objet pour le moment, à notre connaissance, que d'une communication orale). Mais c'est à plus basse température que le problème se pose de manière plus aiguë : en effet, les taux d'échange de [Sakai and Tsutsumi \(1978\)](#) varient entre 18 et 70% entre 100 et 200°C, ce qui rend difficile l'estimation de la précision de ces mesures. Par ailleurs, la pression est suspectée avoir un effet non négligeable sur le partage de l'hydrogène, et des recherches importantes ont été menées ces derniers temps concernant ce problème ([Horita et al., 2002](#), voir le partage brucite-eau de l'hydrogène, ci-dessous). L'étude de [Horita et al. \(2002\)](#) estime l'effet de la pression dans le partage de l'hydrogène entre brucite et eau jusqu'à 800MPa (8kbar), et entre 200 et 600°C. Ils ont observé une variation de 4.4 à 12.4‰ du partage isotopique. L'expérience de [Sakai and Tsutsumi \(1978\)](#) a été réalisée à 2kbar, celle de [Saccocia et al. \(2001\)](#) à 0.5 kbar, et pour celle de [Suzuoki and Epstein \(1976\)](#), l'auteur ne donne pas de précision. Il serait donc possible que la pression soit l'origine du désaccord entre le calcul et l'expérience de [Sakai and Tsutsumi \(1978\)](#). On note que 2 kbar est une pression compatible avec celle susceptible de régner lors des processus de serpentinisation ([Mével, 2003](#)). Si c'était bien la pression qui expliquait la différence qu'on observe avec les données de [Sakai and Tsutsumi \(1978\)](#), alors cela suggère que les mesures naturelles de [Wenner and Taylor \(1973\)](#) correspondent à des partages à l'équilibre à pression ambiante. Enfin, on note que la courbe issue des expériences d'échange semble plus en accord, au niveau de sa forme générale, avec la loi lizardite-vapeur d'eau calculée, quoiqu'aucune explication de ce fait ne semble pouvoir être fournie.

Partage brucite-eau. Le partage calculé de l'hydrogène entre la brucite et l'eau peut être comparé à de nombreuses données expérimentales. En raison de l'effet supposé de la pression sur ces partages, on a comparé figure 4.15 notre calcul aux données correspondant à des pressions inférieures à 50 MPa . On peut tout d'abord constater l'excellent accord avec les partages estimés aux basses températures (figure de gauche) par [Xu and Zheng \(1999\)](#) (triangles) à partir d'expériences de synthèse. La différence entre les deux est comprise entre 12 et 16 ‰, ce qui est cohérent avec ce qui a pu être observé pour les précédents partages minéral-eau de l'hydrogène. Les données de [Satake and Matsuo \(1984\)](#) (cercles), à 144 et 100°C, bien qu'elles donnent une pente similaire, sont en contradiction avec les partages estimés par [Xu and Zheng \(1999\)](#) jusqu'à 95°C, ainsi qu'avec les expériences d'échange de [Horita et al. \(2002\)](#) (carrés) à 200°C. On ne voit pas d'explication à ces contradictions. Les autres points de cet auteur sont réalisés à une pression de 100MPa, et n'ont donc pas été reporté sur cette figure (voir plus loin). A plus haute température (200-600°C, figure 4.15, à droite), les données sont toutes issues d'expériences d'échange. Pour les données de [Horita et al. \(2002\)](#) à 15 et 50MPa, l'incertitude expérimentale estimée est très faible (1-2‰), du fait d'expériences ayant atteint des taux d'échange très importants, de l'ordre de 95%. A 15 MPa (carrés vides), l'écart entre notre calcul et les données expérimentales est du même ordre qu'à plus basse température, de l'ordre de 10‰. On note par ailleurs que ces dernières semblent compatibles avec une augmentation du partage avec K^{-2} , entre 400 et 300°C, et donc avec la forme "en cloche" de notre courbe brucite-eau, caractéristique due selon nous à la forme du partage eau-vapeur expérimental (voir discussion pour le partage kaolinite-eau de l'hydrogène). A 50MPa (carrés pleins),

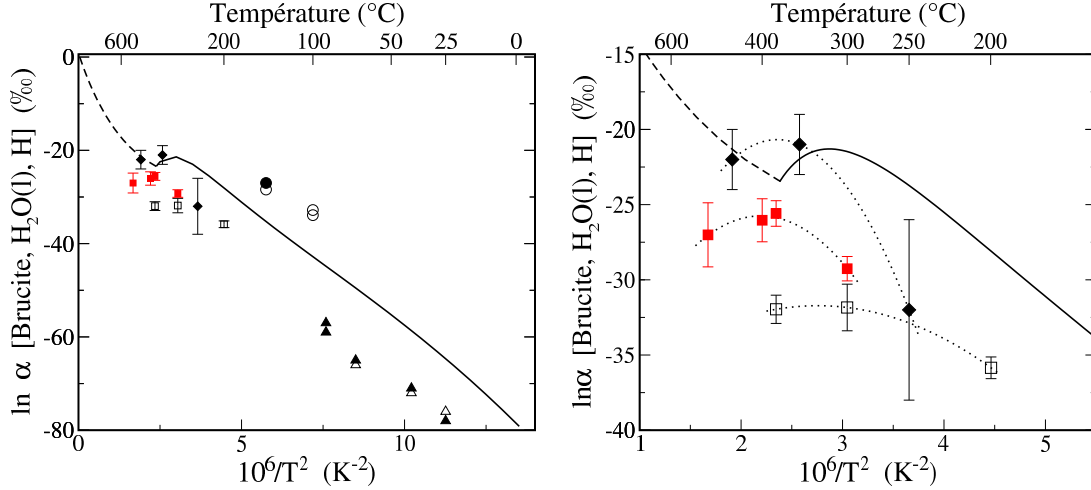


FIG. 4.15 – Partage de l’hydrogène calculé entre la brucite et la vapeur d’eau (tirets), ou l’eau liquide (ligne continue). Les symboles correspondent à des données expérimentales ou naturelles à basse pression : Losanges : [Saccocia et al. \(1998\)](#) (expériences d’échange, $P=50\text{MPa}$, quantités variables de NaCl, voir texte); triangles : expériences de synthèse à partir de Mg_3N_2 (triangles vides) ou MgCl_2 (triangles pleins) par [Xu and Zheng \(1999\)](#); carrés : expériences d’échange par [Horita et al. \(2002\)](#) pour $P < 15\text{MPa}$ (carrés vides), et $50 < P < 54\text{MPa}$ (carrés pleins); cercles vides et pleins : expériences d’échange à partir de deux types de brucites par [Satake and Matsuo \(1984\)](#). Pointillés : régression des trois séries de points avec une fonction $y = a + bx + cx^2$.

les données expérimentales de [Horita et al. \(2002\)](#) témoignent d’un important effet de la pression, de l’ordre de 5-10%, entre 15 et 50MPa. Cet effet rapproche les points de notre courbe. On note là aussi que les points ne semblent pas s’aligner le long d’une droite, et le partage semble augmenter avec K^{-2} , entre 600 et 400°C quoique leur maximum semble ici se situer à plus haute température que les 300°C de notre courbe (plutôt vers 400°C). On a aussi reporté les données de [Saccocia et al. \(1998\)](#), à 50MPa (losanges). Pour tester l’effet de la salinité sur le partage de l’hydrogène, cet auteur a fait varier cette dernière entre ses trois températures de mesure, à 250 (3.2 wt% NaCl), 350 (10 wt% NaCl) et 450°C (3.2 wt% NaCl), où wt% NaCl est le pourcentage massique de NaCl en solution. Les données de cet auteur donnent un partage supérieur à celles de [Horita et al. \(2002\)](#) à la même pression, la différence étant de 5-10 %. Il est difficile de dire si ceci peut être attribué à la salinité plus élevée de l’expérience ou à l’incertitude des mesures. Il semble encore une fois que les trois mesures puissent être compatible avec la forme "en cloche" de notre courbe minéral-eau, notamment du fait de l’augmentation du partage entre 450 et 350°C, bien que ceci puisse aussi être attribué à la plus forte salinité de l’expérience à 350°C.

On voit donc que l’effet de la pression rapproche les données expérimentales de notre calcul.

On a comparé notre calcul à des données à plus haute pression, entre 100 et 300MPa, figure 4.16. Les points expérimentaux de [Horita et al., 2002](#) (carrés pleins et vides) montrent qu’entre 200 et 300MPa, le partage varie beaucoup moins qu’entre 0 et 50MPa. Les partages mesurés par [Satake and Matsuo \(1984\)](#), à 100MPa, sont en accord avec les points de [Horita et al. \(2002\)](#) et donc avec cette faible dépendance en pression, entre 200 et 600°C. On constate que tous ces points entre 200 et 600°C, semblent s’aligner suivant une courbe

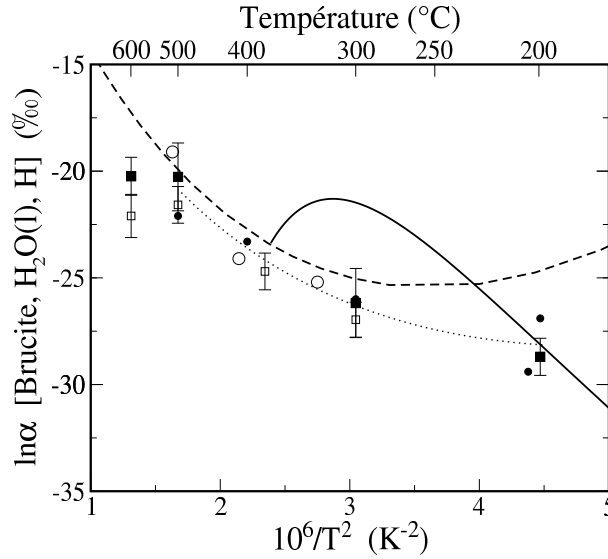


FIG. 4.16 – Comparaison du partage calculé entre la brucite et la vapeur d’eau (tirets), ou l’eau liquide (ligne continue), et des données expérimentales à $P > 100\text{MPa}$: cercles pleins et vides : expériences d’échange à partir de deux types de brucites par [Satake and Matsuo, 1984](#), à 100MPa . Carrés pleins et vides : expériences d’échange de [Horita et al. \(2002\)](#) à $200\pm 20\text{MPa}$ (carrés vides) et $300\pm 20\text{MPa}$ (carrés pleins). Pointillés : régression proposée par [Satake and Matsuo \(1984\)](#).

de forme plus proche du partage brucite-vapeur calculé que de notre courbe brucite-eau liquide. Notamment, on ne constate aucune augmentation du partage isotopique avec K^{-2} au voisinage du point critique (voir discussion plus haut et pour le partage kaolinite-eau de l’hydrogène). On constate cependant une légère augmentation avec K^{-2} sur les deux séries de données de [Horita et al. \(2002\)](#), entre 500 et 600°C . Entre 300 et 200°C , la courbe expérimentale semble s’éloigner de notre courbe solide-vapeur. Elle ne semble néanmoins pas suivre la courbe solide-liquide, qu’elle croise à cet endroit.

Nous reconnaissons que la discussion précédente concernant la forme de la courbe de partage est sujette à caution compte tenu des incertitudes expérimentales, cependant il nous a semblé intéressant de montrer que ces diverses données ne sont pas incompatibles avec l’observation, faite pour la lizardite, que l’effet de la pression sur le partage isotopique de l’hydrogène pourrait être de modifier considérablement la forme de la loi de partage minéral-eau, la faisant ressembler plus à un partage minéral-vapeur. Ce qui aurait des implications considérables, notamment sur la valeur du partage à basses températures et hautes pressions.

Sur la figure 4.16, on n’a pas reporté deux points de l’expérience de [Horita et al. \(2002\)](#), à 100MPa et 800MPa , car ces derniers ne correspondaient à chaque fois qu’à une seule température, et ne permettaient donc pas de considérer la forme de la courbe à cette pression. Par ailleurs, pour les expériences de synthèse de [Xu and Zheng \(1999\)](#) à basse température et basse pression (cf figure 4.15), les partages de l’hydrogène, qui sont ici en très bon accord avec notre calcul, sont extraits des mêmes expériences que les partages de l’oxygène dans le même système représentés figure 4.9, pour lesquels l’accord était beaucoup moins bon.

4.2.2 Partage interne.

Le partage interne de l'hydrogène entre les différents sites de la kaolinite ou de la lizardite n'a pas fait l'objet à notre connaissance de tentatives de mesure. Outre son utilisation potentielle comme géothermomètre, ce dernier pourrait être utile à l'interprétation des mesures de composition isotopique de l'hydrogène sur ces matériaux. En effet, ces deux matériaux possèdent deux types d'hydrogène très différents : des hydrogènes interfoliaires, accessibles pour un fluide environnant le minéral, ainsi que des hydrogènes internes, beaucoup moins accessibles. En termes de diffusion, on s'attend à ce que les hydrogènes interfoliaires diffusent en effet plus vite que les hydrogènes internes, notamment du fait de "l'ouverture" de l'espace interfoliaire. On peut donc supposer que, une fois formé, si le minéral interagit avec un fluide au cours de son histoire, différent de celui présent au moment de sa formation, la composition isotopique des hydrogènes interfoliaires est plus susceptible d'être modifiée que celle de l'hydrogène interne. On pourrait même avancer, de manière sans doute exagérée, que les hydrogènes interfoliaires pourraient se rééquilibrer sans que la composition isotopique des hydrogènes internes ne soit modifiée. Si c'était le cas, la composition isotopique des hydrogènes internes ne donnerait pas la même information que celle des hydrogènes interfoliaires, et la loi de partage à l'équilibre entre les deux sites permettrait de mieux contraindre les mesures isotopiques sur ce système.

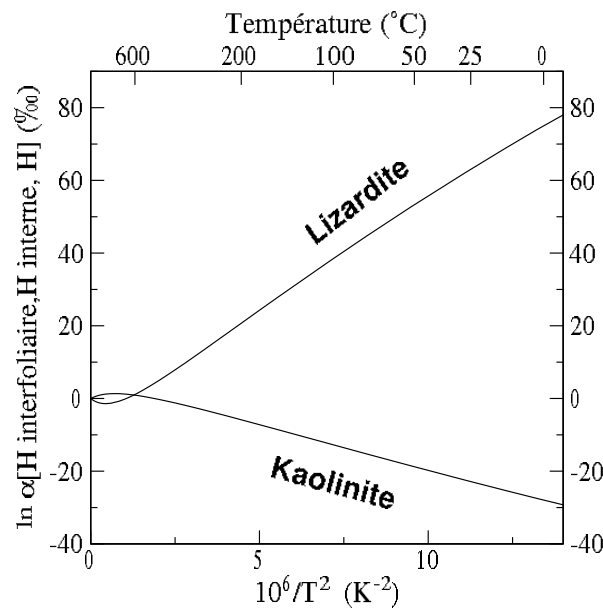


FIG. 4.17 – Partage interne de l'hydrogène entre les sites interfoliaires et l'hydrogène interne dans la lizardite et la kaolinite.

Les partages internes calculés pour la kaolinite et la lizardite sont de signe opposé et d'amplitudes très différentes. Plus particulièrement, il est exceptionnellement élevé dans le cas de la lizardite, surtout pour des hydrogènes de même nature chimique. Notre étude section 5.2.3, page 145, permet d'avoir une vision plus précise de l'origine structurale d'une telle différence.

4.3 Partage du silicium.

Les propriétés isotopiques du silicium dans les roches terrestres font l'objet d'études depuis plus d'un demi-siècle par des méthodes de spectroscopie de masse (Reynold and Verhoogen, 1953 ; Epstein and Taylor, 1970 ; Clayton et al., 1978 ; Douthitt, 1982 ; Ding et al., 1996 ; De la Rocha et al., 2000 ; Georg et al., 2007). Un grand nombre d'échantillons, tant d'origine terrestre qu'extraterrestre ont été étudiés, et une idée générale de la distribution des isotopes du silicium dans les roches naturelles a pu être dégagée.

Les plus importantes variations de composition isotopique sur des échantillons terrestres ont été constatées dans des environnements aux conditions de surface (donc à basse température) (Douthitt, 1982 ; Ding et al., 1996 ; De la Rocha et al., 2000). En conséquence, beaucoup d'études ont porté récemment sur ce champ. En particulier, l'étude du cycle continental du silicium a motivé dans les années récentes de nombreuses études basées sur les variations naturelles des isotopes du silicium dans les roches terrestres (Ding et al., 2004 ; Georg et al., 2007). La compréhension du partage isotopique du silicium est en conséquence un enjeu important pour appréhender ces problématiques. Dans ces processus de surface, l'échange isotopique à considérer est celui entre un minéral (quartz, argile, opale) et le silicium dissous sous forme d'acide silicique. En particulier, le partage du silicium se produisant lors de la précipitation des argiles intervenant après le lessivage des roches crustales² est soupçonnée de contribuer de manière importante à la composition isotopique en silicium des eaux marines et de rivière (De la Rocha et al., 2000 ; Ding et al., 2004 ; Georg et al., 2007). Il est cependant difficile de conclure quant à la nature (cinétique ou à l'équilibre) du processus de partage isotopique dans ces conditions (De la Rocha et al., 1997).

Les roches ignées quant à elles, possèdent des compositions $\delta^{30}\text{Si}$ de variation limitée mais mesurable (1.1‰, pour une précision analytique le plus souvent de l'ordre de 0.2 ‰, voir Douthitt, 1982), et présentant des tendances systématiques qui ont amené à postuler un type de partage à l'équilibre (Douthitt, 1982). Plusieurs tendances ont été proposées : suivant Douthitt (1982), certains minéraux coexistant dans des roches ignées présentent des partages du silicium faibles, mais systématiques et de grossièrement 1/3 de l'amplitude du partage de l'oxygène dans le même système, pour une température de 1150°C environ. De plus, $\delta^{30}\text{Si}$ est corrélé de façon positive avec le contenu en silicium des minéraux. Suivant Ding et al. (1996), le contenu en ^{30}Si devrait augmenter en fonction du degré de polymérisation des réseaux silicatés dans le minéral, de manière similaire à ce que l'on observe pour ^{18}O . En d'autres termes, le partage du silicium devrait être toujours positif entre un silicate et un autre de degré de polymérisation moins élevé. Cette dernière hypothèse s'appuie sur les calculs originaux de Grant (1954) portant sur le système inosilicate-tectosilicate. Ces calculs sont basés sur l'hypothèse que le partage du silicium est déterminé principalement par les fréquences d'élongation des liaisons Si-O, qui augmentent avec le nombre de ponts oxygène entre les tétraèdres SiO_4 du réseau silicaté. Cependant, si ces calculs donnent une prédiction qualitativement satisfaisante, l'étude

² Plus simplement, les eaux de pluie -d'origine météorique-, circulant en surface ou en profondeur -circulation hydrothermale-, dissolvent les éléments des roches primaires, notamment granitiques (et notamment le mica, dans ces roches granitiques), en particulier l'aluminium (ions Al^{3+}) et le silicium (acide silicique en solution). Lorsque le fluide rencontre des conditions différentes (refroidissement, variation du potentiel redox), ces éléments précipitent, essentiellement sous forme de kaolinite. C'est à ce moment que le partage isotopique a lieu. Pour une compréhension du cycle continental du silicium et de ses implications, voire Treguer et al. (1995).

de Grant surestime très largement l'amplitude du partage par rapport aux observations. C'est pourquoi, comme remarqué par [Ding et al. \(1996\)](#), obtenir une prédiction théorique fiable reliant la structure des silicates et leurs propriétés de partage du silicium est un important enjeu pour les études géochimiques des isotopes du silicium. De plus, la précision analytique des mesures a jusqu'à présent été insuffisante pour estimer une dépendance en température des partages isotopiques, rendant appréciable le recours aux méthodes théoriques afin de prédire cette dépendance. Des progrès récents en spectrométrie de masse devraient cependant offrir de nombreuses possibilités pour étudier, au-delà de la simple étude des variations naturelles de ces isotopes, ce qu'ils peuvent nous apprendre sur les processus géologiques de haute température ³.

Le but de cette étude est donc d'évaluer les relations possibles entre la structure des silicates, leur contenu en silicium, leurs propriétés de partage de l'oxygène et celles du silicium, d'un point de vue théorique. On s'appuiera sur le calcul des propriétés de partage de l'oxygène et du silicium entre plusieurs minéraux silicatés de degrés de polymérisation variables. Le degré de polymérisation est noté Q^n , où n est le nombre d'oxygènes pontants reliant deux tétraèdres pour une unité SiO_4 ([Engelhardt et al., 1975](#)). Les structures étudiées sont le quartz (phyllosilicate, Q^3), la lizardite et la kaolinite (phyllosilicates, Q^3), l'enstatite (inosilicate, Q^2), et la forstérite (nésosilicate, Q^0). Le système quartz-lizardite-enstatite-forstérite est un système de composition chimique similaire (système $MgO/SiO_2/H_2O$), qui nous permet d'évaluer l'influence du degré de polymérisation "à composition chimique constante", alors que la kaolinite est une structure très proche de la lizardite mais de composition chimique différente, ce qui nous permettra d'évaluer l'influence de cette dernière "à structure fixée". En s'appuyant sur la supposition, faite par [Douthitt \(1982\)](#), que le partage quartz-silicium dissous est égal à 0‰ pour des températures allant jusqu'à 50°C, nous pouvons aussi utiliser notre calcul entre le quartz et la kaolinite pour examiner le partage du silicium à l'équilibre entre argiles et silicium dissous, à basse température.

4.3.1 Partage de l'oxygène dans le système étudié, et relation avec différents paramètres.

Les partages quartz-minéral relatifs à l'oxygène ^{18}O , représentés Figure 4.18 pour des températures supérieures à 100°C, ont été déjà comparés aux données expérimentales (cf section 4.1.1). Ils sont en bon accord avec les mesures expérimentales, quoique dans le cas de la lizardite, l'accord soit meilleur avec partage quartz-lizardite dérivé empiriquement suivant la méthode de [Wenner and Taylor \(1971\)](#) qu'avec les mesures expérimentales lizardite-eau (voir section 4.1.2, page 106). On va voir dans quelle mesure ces partages peuvent se ramener à des paramètres structuraux simples des différents minéraux.

Tout d'abord, on observe que les deux minéraux contenant des groupes hydroxyle présentent une courbe de partage avec un point d'inflexion à environ 700°C, contrairement à la forstérite et l'enstatite, ce qui amènent les courbes de la lizardite et de l'enstatite à se croiser aux alentours de 400°C. De fait, en raison des fréquences de vibration élevées des groupes hydroxyle, on s'attend à ce que la dépendance en température du partage soit plus compliquée que pour les silicates anhydres ([Bottinga and Javoy, 1973](#)). Cet effet reste cependant limité, et n'affecte pas significativement la linéarité de la loi de partage

³Déjà, des applications à des problèmes géologiques importants ont été proposées ([Ding et al., 1996](#), [Georg, 2006](#)).

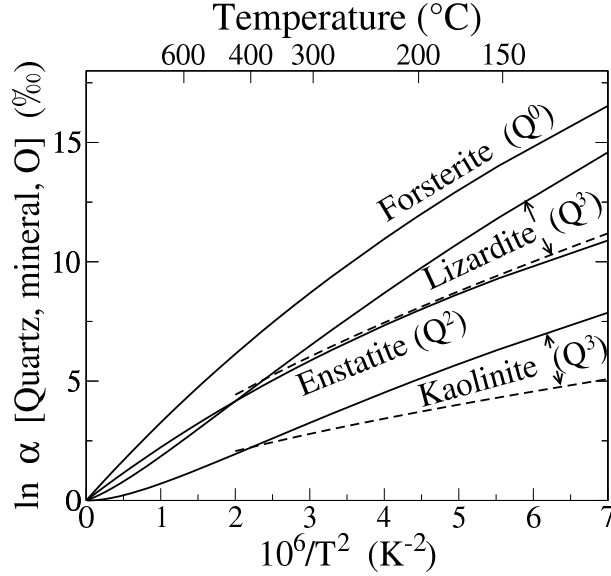


FIG. 4.18 – Partage de l’oxygène calculé entre le quartz et les autres silicates étudiés (lignes épaisses). Tirets : calculs de [Zheng \(1993\)](#) pour la lizardite et la kaolinite. Entre parenthèses : degré de polymérisation de chaque matériau.

à haute température (notamment, on n’a pas, comme pour les partages quartz-eau ou kaolinite-eau, une courbe prenant des valeurs négatives à haute température).

Ensuite, plusieurs études ont remarqué que la composition isotopique en oxygène de différent minéraux pouvait s’exprimer en fonction de leur contenu en silicium et en cations. D’un point de vue théorique, ces relations empiriques furent justifiées en termes des proportions relatives des liaisons de type Si-O-Si, Si-O-Al ou Si-O-M (M=Fe,Mg) dans leurs structures, les structures ayant le plus de liaisons "fortes" étant aussi celles dans lesquelles le contenu en ^{18}O est le plus important (par ordre décroissant de force, on a Si-O-Si > Si-O-Al > Si-O-M). Par exemple, [Garlick \(1966\)](#) fournit une relation empirique simple :

$$\delta^{18}\text{O} = KI + C,$$

où K et C sont des paramètres dépendant de la température et de la composition moyenne d’un minéral de référence, et

$$I = \frac{\text{équivalents Si} + 0.58\text{Al}}{\text{Somme des équivalents}},$$

où les équivalents Si, Mg et Al sont respectivement le nombre d’unités $\frac{1}{2}(\text{SiO}_2)$, $\frac{1}{3}(\text{Al}_2\text{O}_3)$, (MgO) dans une structure.

Dans le cas du système MgO/SiO₂, l’ordre décroissant de composition en ^{18}O devrait donc correspondre à l’ordre décroissant du contenu en silicium, et on devrait avoir, par ordre décroissant de $\delta^{18}\text{O}$: quartz > enstatite > lizardite > forstérite. En termes de partage quartz-minéral, cela donnerait : quartz-enstatite < quartz-lizardite < quartz-forstérite. Cet ordre correspond seulement partiellement à celui de degré de polymérisation décroissant, qui donnerait : quartz-lizardite < quartz-enstatite < quartz-forstérite. En fait, en-dessous de 400°C, la Figure 4.18 montre que l’ordre donné par la relation empirique

de Garlick est respecté, alors qu'au-delà de cette température, c'est l'ordre du degré de polymérisation décroissant qui est vérifié. En conséquence, ces deux relations sont assez approximatives dans le cas du partage de l'oxygène, mais correspondent cependant plus ou moins avec ce qui est observé. Enfin, concernant l'équilibre kaolinite-quartz, la relation empirique de Garlick (1966) prévoit que ce partage devrait être 2.5 fois plus faible que le partage quartz-lizardite, ce qui correspond à peu près aux observations. La kaolinite et la lizardite ont des structures très proches. Leur seule différence est leur couche d'octaèdres cationiques : il s'agit de groupes AlO_6 dans le cas de la kaolinite et MgO_6 dans celui de la lizardite. La différence entre les partages quartz-kaolinite et quartz-lizardite peut donc être vue comme l'effet d'une "substitution Mg-Al". Notons par ailleurs que les calculs plus récents de Zheng (1993), basés sur la "modified increment method", bien que donnant un résultat quantitativement différent, sur la kaolinite et la lizardite, reproduisent correctement l'effet de la substitution Mg-Al (voir Fig. 4.18).

4.3.2 Partage du silicium.

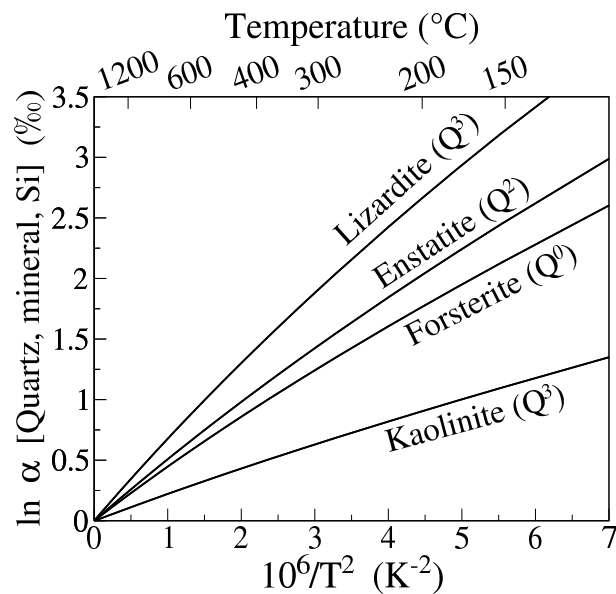


FIG. 4.19 – Partage du silicium calculé entre le quartz et les autres silicates étudiés (lignes épaisses). Entre parenthèses : degré de polymérisation de chaque matériau.

Les courbes de partage du silicium calculées sont reportées figure 4.19, pour des températures supérieures à 100°C . Les courbes montrent un comportement plus linéaire que pour l'oxygène, dans les cas de la kaolinite et de la lizardite en particulier. On pouvait s'y attendre, vu que la vibration des liaisons hydroxyles, à l'origine du comportement non linéaire des partages quartz-kaolinite et quartz-lizardite de l'oxygène (cf discussion page 120), ne contribue a priori pas au partage du silicium. Ceci est confirmé par l'analyse vibrationnelle (cf section 5.1). Les partages peuvent atteindre des valeurs importantes, jusque typiquement 3‰ pour environ 200°C . La kaolinite est le matériau ayant le plus faible partage par rapport au quartz. Il est néanmoins le plus intéressant car il permet une comparaison avec des données expérimentales de basse température (voir plus bas). La comparaison avec les données expérimentales existantes, ainsi que l'étude des diverses

relations reliant partage du silicium et degré de polymérisation, partage de l'oxygène ou composition cationique font l'objet des sections suivantes.

Partage silicium dissous-kaolinite à basse température.

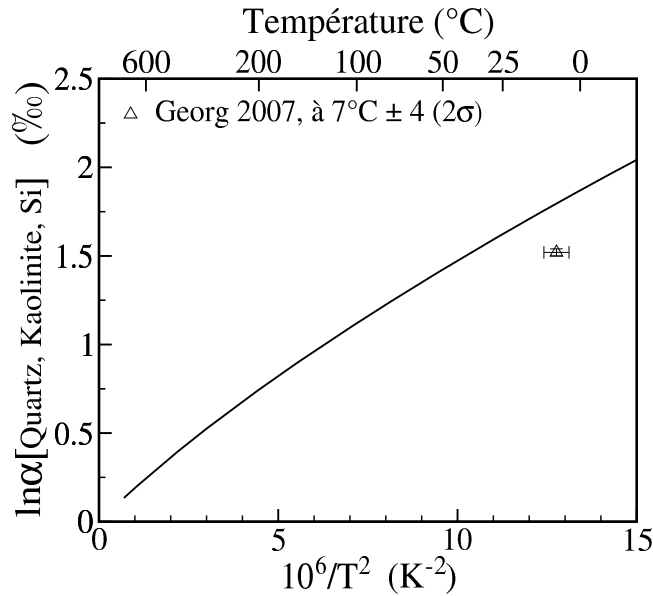


FIG. 4.20 – Partage du silicium calculé entre le quartz et la kaolinite, et comparaison avec la valeur du partage silicium dissous/kaolinite mesuré par [Georg et al. \(2007\)](#).

Sur la figure 4.20, on a représenté le partage calculé du silicium entre le quartz et la kaolinite. Selon [Douthitt \(1982\)](#), la valeur du partage du silicium entre le quartz et le silicium dissous vaut $0 \pm 0.2\text{‰}$ pour des températures allant de 50 à 250°C. Nous considérons que cette valeur peut être extrapolée pour n'importe quelle température, en particulier en-dessous de 50°C, de manière à pouvoir comparer notre calcul avec la valeur du partage entre le silicium dissous et les argiles rapporté par [Georg et al. \(2007\)](#). Ils rapportent une valeur de 1.5‰ correspondant à une température de $7 \pm 4^\circ\text{C}$ (2σ), qui est la température moyenne des échantillons étudiés. A cette température, notre partage calculé est de 1.8‰. L'incertitude de la valeur du partage silicium dissous-quartz, de même que l'erreur potentiellement due à notre extrapolation à plus basse température semblent être en mesure d'expliquer la plus grande partie de la différence entre les deux valeurs. En conséquence, l'accord obtenu entre les deux valeurs semble indiquer que le partage mesuré par [Georg et al. \(2007\)](#) correspond à une situation d'équilibre. Notre partage calculé varie entre 1.87‰ à 0°C et 1.58‰ à 30°C, ce qui correspond à une variation de 0.3‰. Nous notons qu'une telle dépendance en température devrait pouvoir être mesurable, étant donné le degré de précision analytique atteint ([Georg et al., 2007](#)).

Données à haute température.

A haute température (1400K est pris comme référence, voir [Douthitt, 1982](#)), les partages calculés du silicium (respectivement 0.11, 0.23, 0.26, 0.36 ‰ entre quartz et kaolinite, forstérite, enstatite, et lizardite), sont cohérents avec les partages estimés dans des

TAB. 4.2 – Données concernant le partage du silicium à l'équilibre entre solides (Ding et al., 1996), organisé en fonction du degré de polymérisation des silicates.

Type de roche	Silicates par degré décroissant de polymérisation				$\alpha(^{30}\text{Si})$
	tectosilicate	phyllosilicate	inosilicate	nésosilicate	
biotite granitique †	quartz	biotite			0.2-0.4 ‰
granite †	quartz	muscovite			0.3 ‰
biotite granitique †	feldspath	biotite			0.2‰
cette étude	quartz	lizardite			0.36‰ [‡]
cette étude	quartz	kaolinite			0.11‰ [‡]
schists à grenat-biotite †		biotite		grenat	0.6 ‰
cette étude		lizardite		forstérite	-0.13‰ [‡]
cette étude		kaolinite		forstérite	0.12‰ [‡]
gisement minier †	albite		riebekite		0.4‰
gisement minier †	albite		aegirine		0.9‰
cette étude	quartz		clinoenstatite		0.26‰ [‡]

† Ding et al. (1996)

‡ calculé à 1400K.

systèmes variés, reportés Tableau 4.2. Notre partage quartz-enstatite peut être plus précisément comparé avec les mesures sur des roches lunaires par Taylor and Epstein (1973) (Table 4.3). En effet, cet auteur donne une estimation de la température d'équilibration (à partir du partage de l'oxygène) pour le système cristobalite-pyroxène, un système similaire à quartz-enstatite. Cette similarité est confirmée par le bon accord obtenu entre les facteurs de partage de l'oxygène calculés et mesurés dans les deux systèmes (voir Tableau 4.3), ce qui permet a priori la comparaison des partages du silicium dans les deux systèmes. L'accord est moins bon pour le silicium, notre calcul sous-estimant de 50% la valeur mesurée. Les incertitudes portant sur la mesure ou sur notre calcul expliquent probablement ce désaccord sur des partages à haute température. Bien que cela ne puisse pas expliquer la sous-estimation du calcul, il est intéressant de noter que les températures enregistrées par les isotopes de l'oxygène et du silicium pourraient différer en raison des importantes différences de diffusivité entre les deux éléments (voir par exemple Bejina, 1995 ; Roma et al., 2001). De ce point de vue, les isotopes du silicium, diffusant lentement, pourraient enregistrer une équilibration à plus haute température que ceux de l'oxygène. Dans le même ordre d'idée, mais pour un système très différent, Ding et al. (1996) remarque que des roches siliceuses d'origine biogénique gardent leur composition initiale en ^{30}Si alors que leur composition en ^{18}O semble affectée par un métamorphisme post-sédimentaire (Ding et al. (1996), p 106).

4.3.3 Partage et degré de polymérisation

Selon Grant (1954), le contenu en ^{30}Si est censé augmenter avec le degré de polymérisation. Ceci peut se comprendre dans le cadre de considérations basées sur la force des liaisons. En effet, et contrairement à l'oxygène, le silicium forme uniquement des liaisons O-Si, et, en conséquence, les propriétés de partage du silicium ne peuvent être reliées qu'à la force des liaisons O-Si. Comme les fréquences d'élongation semblent augmenter avec le nombre des oxygènes pontants connectant les tétraèdres, le contenu en ^{30}Si devrait augmenter avec le degré de polymérisation du minéral.

Sur la figure 4.19, aucune corrélation claire n'est visible entre le partage du silicium et

TAB. 4.3 – Données concernant le partage du silicium à l'équilibre (Taylor and Epstein, 1973), avec une valeur pour le partage de l'oxygène et de la température correspondantes.

Type de roche	équilibre	$\alpha(^{30}\text{Si})$	$\alpha(^{18}\text{O})$	T (°C)
Roches lunaires *	plagioclase/pyroxène	0.2-0.3‰	0.3‰	1200 †
Roches lunaires *	crystalite/pyroxène	0.52‰	1.2‰	1200 †
cette étude	quartz/clinoenstatite	0.26‰	1.14‰	1200

* Taylor and Epstein (1973)

† estimé à partir de $\alpha(^{18}\text{O})$

le degré de polymérisation, à part le fait que tous les partages quartz-minéral sont positifs (voir discussion pour l'oxygène). Un fait très inattendu est que le partage forstérite-enstatite a le signe opposé de ce qui était prévisible à partir de leurs degrés de polymérisation. A cette étape de la discussion, un retour sur les données du Tableau 4.2 semble intéressant. A part l'équilibre biotite-grenat, toutes les données concernent des équilibres entre un tectosilicate et un autre silicate de degré de polymérisation inférieur. Dans le cadre de notre système, le fait que le partage quartz-silicate est toujours positif est donc cohérent avec ces observations. Par ailleurs, notre calcul suggère que le partage entre un phyllosilicate (Q^3) et un nésosilicate (Q^0), correspondant aux données biotite/grenat, peut être tantôt positive, (calcul kaolinite-forstérite), tantôt négative (calcul lizardite-forstérite). De même, la tendance proposée par Douthitt (1982) entre partage du silicium et contenu en silicium, qui donnerait ici l'ordre : $0 < \text{quartz-enstatite} < \text{quartz-kaolinite} \approx \text{quartz-lizardite} < \text{quartz-forstérite}$, ne semble pas pouvoir être généralisée à tous les cas.

4.3.4 Partage de l'oxygène et partage du silicium.

Pour tester l'hypothèse, proposée par Douthitt (1982), que les partages du silicium et de l'oxygène sont grossièrement proportionnels, nous avons représenté figure 4.21 le premier en fonction du second.

Plus précisément, Douthitt (1982) a remarqué que les partages du silicium avaient une amplitude à peu près égale à 1/3 de celle de l'oxygène entre les mêmes minéraux pour une température de 1150°C. Dans le cadre de cette étude, le rapport entre les partages quartz-minéral du silicium et de l'oxygène varie entre 0.12 (forstérite-quartz), et autour de 0.4 (équilibre lizardite-quartz). La forstérite et la lizardite sont donc les deux minéraux qui présentent les comportements les plus anormaux par rapport à l'oxygène. On a pu en effet constater que les partages enstatite-forstérite ont un signe opposé pour les partages du silicium et de l'oxygène, de même que le partage lizardite-forstérite, ce qui représente le plus important échec de la relation supposée entre partage de l'oxygène et du silicium.

4.3.5 Partage et contenu cationique.

Pour évaluer l'effet de la nature des cations associés au silicium dans les silicates sur les propriétés de partage, nous avons représenté figure 4.22 à la fois les partages de l'oxygène et du silicium pour les systèmes quartz-lizardite et quartz-kaolinite. La kaolinite et la lizardite ont des structures très similaires. Leur différence principale correspond à leurs

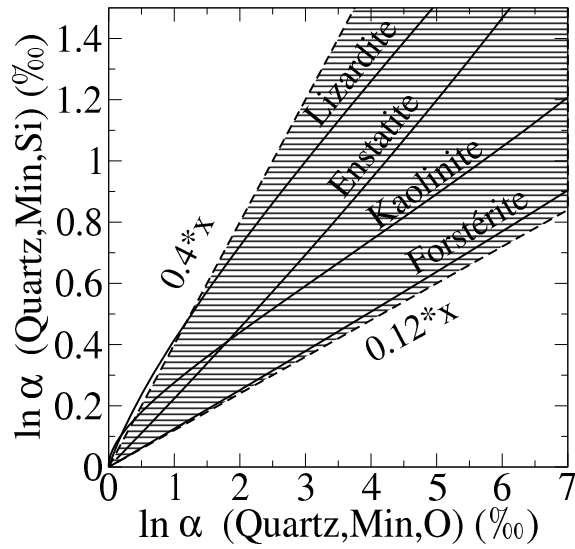


FIG. 4.21 – Comparaison entre les partages de l’oxygène et du silicium : le partage quartz-minéral de l’oxygène est représenté en fonction du partage quartz-minéral du silicium. Lignes horizontales : zone comprise entre les droites d’équation $y=0.4*x$ et $y=0.12*x$.

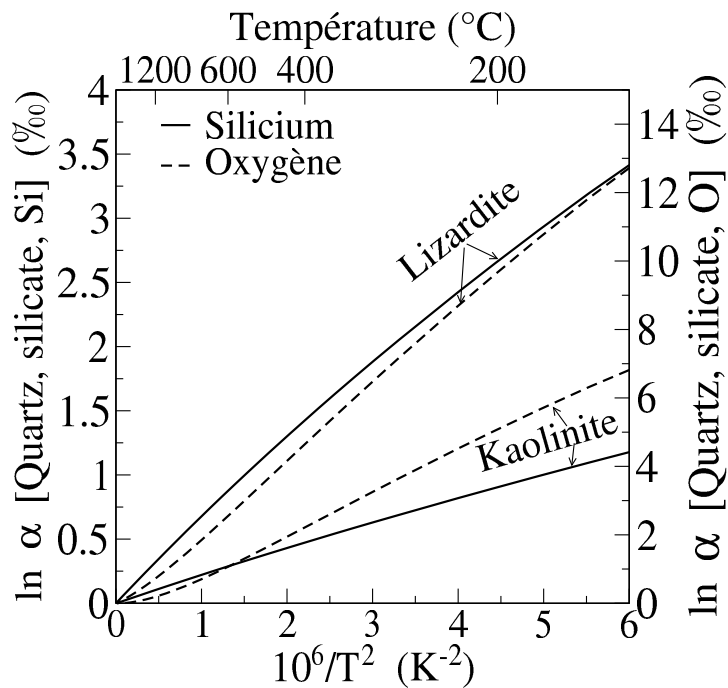


FIG. 4.22 – Étude de l’effet du contenu cationique sur les partages isotopiques de l’oxygène et du silicium à "structure égale" : comparaison entre les partages quartz-kaolinite et quartz-lizardite de l’oxygène (lignes pleines, échelle de droite) et du silicium (tirets, échelle de gauche). Noter les échelles différentes pour les deux éléments.

couches octaédriques, constituées d'octaèdres MgO_6 dans le cas de la lizardite, AlO_6 dans le cas de la kaolinite. La figure 4.22 montre que l'effet de la substitution Mg-Al semble similaire pour les partages isotopiques des deux éléments. Ceci suggère que le partage de l'oxygène, et plus précisément ses variations en fonction du contenu cationique, pourraient aider à comprendre ces variations dans le cas du partage du silicium.

4.4 Discussion.

Les partages solide-solide de l'oxygène qu'on a pu comparer à l'expérience présentent tous un bon accord, avec une erreur de 5-10% compatible avec nos précédentes estimations.

Les partages solide-eau du même élément, plus nombreux, présentent des situations plus contrastées. Des comparaisons à des mesures ont pu être faites pour de nombreux systèmes (glace, quartz, kaolinite, gibbsite, lizardite, brucite). Dans tous les cas, on constate un bon accord avec certaines données expérimentales, le plus souvent provenant d'expériences d'échange. On note qu'on n'a constaté pour aucun système de désaccord flagrant entre des données provenant d'expériences d'échange et nos calculs.

Dans les cas du quartz, de la gibbsite, et de la glace, à basse température, on a une pente en bon accord avec celle provenant d'expériences d'échange, ou, dans le cas de la gibbsite, d'expériences nous semblant suffisamment précises. Cependant, courbe calculée et expérimentale sont "décalées" de plusieurs ‰. Ceci semble pouvoir s'expliquer par un effet de l'anharmonicité, conformément à la discussion réalisée en section 3.3.3 (et conclusion du chapitre 3). Si on explique la différence théorie-expérience dans ces trois systèmes à partir des effets anharmoniques, alors ceux-ci doivent être différents dans chaque cas. Dans le partage quartz-eau, l'anharmonicité contribue pour +2‰ à basse température, correspondant essentiellement à sa contribution de -2‰ au facteur β de la vapeur d'eau (cf partie 3.3.3). Dans le cas du partage glace-vapeur, on aurait une contribution anharmonique de -3‰. Dans le partage gibbsite-eau, elle aurait un effet de +5‰. Dans le cas du partage brucite-eau, il semblerait que sa contribution soit négligeable, bien que ceci ne soit basé que sur des données à haute température, contrairement aux trois autres systèmes. Ceci semble indiquer que dans le cas de la gibbsite, l'anharmonicité contribue pour +3‰ au facteur β du minéral, ce qui correspond à une contribution de sens inverse au cas de la molécule d'eau, alors que dans le cas de la brucite, les contributions anharmoniques au facteur β du minéral et de la vapeur d'eau semblent proches. Dans le cas de la glace, on aurait une contribution anharmonique de -5‰ au facteur β , quoique la surestimation anormale des fréquences harmoniques pourrait aussi contribuer à cette erreur.

Restent à discuter les cas de la kaolinite et de la lizardite, auxquels on ajoutera les données basse température de la brucite, qui présentent des analogies avec celles de la lizardite (plus exactement de la chlorite qu'on a considéré analogue à la lizardite). Dans les deux cas, on ne dispose pas d'expériences d'échange suffisamment nombreuses ou précises pour comparer une pente issue exclusivement de ces expériences avec notre calcul. Il n'y a pas de données d'échange dans le cas de la kaolinite, et il n'y a qu'un point a priori correct dans le cas de la chlorite, qu'on a pris analogue à la lizardite. Dans le cas de la kaolinite, on a un bon accord avec les données issues des expériences de synthèse de [Kulla and Anderson \(1978\)](#), ce qui pourrait faire penser qu'il s'agit d'un cas similaire à la brucite, où l'anharmonicité des deux matériaux se compensent. Cependant, à basse température, on a une différence de -5‰ avec des données naturelles, qui font plus penser

à un cas similaire à la gibbsite. Dans les deux domaines de température, les données sur la kaolinite sont cependant a priori moins fiables que pour la brucite ou la gibbsite. Dans le cas de la lizardite, notre calcul est en bon accord avec la relation empirique obtenue suivant [Wenner and Taylor \(1971\)](#), avec une pente très similaire et un décalage entre les deux lois similaire au cas du partage quartz-eau. Cette loi empirique est par ailleurs en bon accord avec le partage chlorite-eau estimé à 400°C à partir d'expériences d'échange par [Cole and Ripley \(1998\)](#). Il y a cependant un désaccord très important avec les partages chlorite-eau tirés d'expériences de synthèse entre 150 et 300°C. On note une similitude troublante entre le résultat de ces expériences de synthèse et la loi lizardite-vapeur calculée, avec un décalage similaire à ce qui était observé entre la loi empirique et notre calcul lizardite-eau. Un accord similaire est obtenu entre la loi calculée pour la brucite et des expériences de synthèse, réalisées cependant à encore plus basse température (15-120°C). On ne voit pas d'explication susceptible d'expliquer ce fait.

Le partage interne calculé entre sites hydroxyle et non-hydroxyle dans la kaolinite semble en bon accord avec certaines mesures. On est donc en mesure de suggérer, suivant la méthodologie proposée par [Hamza and Epstein \(1980\)](#), qu'une fluorination partielle à basse température, dans le but d'extraire les hydrogène hydroxyle, suivie d'une fluorination à haute température sur le résidu, permettrait d'aboutir à une mesure précise de $\delta^{18}\text{O}_{\text{non-OH}}$.

Dans le cas des partages de l'hydrogène, on peut comparer nos calculs glace-vapeur directement à l'expérience, et nos calculs kaolinite-vapeur, gibbsite-vapeur, brucite-vapeur et lizardite-vapeur à des données expérimentales minéral-eau, en soustrayant le partage eau-vapeur de l'hydrogène. Dans ces derniers cas, contrairement à l'oxygène, l'incertitude sur le partage liquide-vapeur expérimental est non négligeable (de l'ordre de 2‰), ce qui pourrait être à l'origine de l'aspect "ondulé" de nos lois minéral-eau obtenues à basse température. Dans cette limite, nos lois sont, dans tous les cas sauf la gibbsite, cohérentes avec le comportement monotone et linéaire des lois obtenues expérimentalement ou sur des mesures naturelles, avec à chaque fois une pente similaire, pour des températures inférieures à 200°C. Au-dessus de cette température, nos courbes minéral-eau présentent une forme "en cloche" jusqu'au point critique, qui se traduit notamment par une augmentation du partage avec K^{-2} en-dessous du point critique, en contradiction avec ce qui se passe aux autres températures. Cette caractéristique semble provenir essentiellement de la forme du partage eau-vapeur expérimentale, nos partages minéral-vapeur ayant une forme plus simple près du point critique (voir discussion pour la kaolinite en 4.2.1, page 112). Dans les cas de la kaolinite et de la brucite, certaines données expérimentales ou naturelles suggèrent également cette augmentation du partage avec K^{-2} près du point critique.

Dans tous les partages minéral-eau de l'hydrogène, la courbe issue du calcul, si elle est en bon accord avec les pentes des lois expérimentales à basse température, est décalée d'environ + 15‰ par rapport à cette loi. Ce décalage semble, comme pour l'oxygène, pouvoir être expliqué par les effets anharmoniques, similaires ici dans tous les systèmes. La glace est encore une fois à part : la courbe glace-vapeur calculée sous-estime l'expérience, contrairement aux autres cas. On peut attribuer ceci, comme pour l'oxygène, à l'incertitude portant sur les fréquences de vibration de la glace. Dans le cas de la gibbsite, les données expérimentales à basse température, assez incertaines pour certaines d'entre elles, suggéraient une faible dépendance en température du partage. Ceci n'est pas confirmé par notre calcul, qui est néanmoins en bon accord avec les données expérimentales (avec l'habituelle surestimation de 15‰).

Dans les cas de la lizardite et de la brucite, il existe des données expérimentales nombreuses et parfois en important désaccord avec nos calculs. Les explications possibles, outre les incertitudes expérimentales, pourraient relever d'un effet éventuel de la pression sur le partage isotopique. Dans le cas de la lizardite, les données de [Sakai and Tsutsumi \(1978\)](#) sont réalisées à relativement haute pression (2kbar). Le désaccord avec notre calcul pourrait être dû à un effet éventuel de la pression, bien qu'on ne puisse pas exclure l'effet d'échanges incomplets. On note en particulier que la loi de [Sakai and Tsutsumi \(1978\)](#) pour la lizardite semble plus proches de notre courbe minéral-vapeur que minéral-eau, sans qu'aucune véritable explication convaincante puisse être fournie. Dans le cas de la brucite, l'effet de la pression a été étudié systématiquement ([Horita et al., 2002](#)). Une comparaison des données avec notre calcul à haute et basse pression n'est pas incompatible avec l'observation, faite sur la lizardite, que l'effet de la pression sur le partage isotopique de l'hydrogène pourrait être de modifier considérablement la forme de la loi de partage minéral-eau, la faisant ressembler plus à un partage minéral-vapeur.

Par ailleurs, on note que dans le cas de la brucite, la même expérience ([Xu and Zheng, 1999](#)) donne des partages de l'hydrogène en bon accord avec nos calculs et des partages de l'oxygène en important désaccord.

Dans le cas du partage du silicium, notre calcul est en bon accord avec le partage argile-silicium dissous proposé par [Georg et al. \(2007\)](#) pour une température de 7°C. L'amplitude des partages calculés à haute température correspond bien à ceux observés en ordre de grandeur, bien qu'on n'ait pas pu obtenir d'accord significatif entre un partage mesuré à haute température et un calcul pour un système équivalent au système naturel. On a cependant pu dégager des relations entre le partage isotopique et certaines caractéristique structurales des minéraux étudiés. Les relations précédemment proposées entre degré de polymérisation ou contenu en silicium et contenu en ^{30}Si n'ont pas été vérifiées : comme dans le cas de l'oxygène, ces dernières semblent assez approximatives, et à part le fait que dans les deux cas les partages quartz-minéral sont toujours positifs, elles ne semblent pas en mesure d'expliquer le sens des partages du silicium entre deux minéraux. Il semblerait cependant, contrairement à ce qu'on pensait jusqu'à présent, que la nature des cations présents dans la structure puisse avoir un effet important sur les propriétés de partage du silicium. Dans le cas des systèmes quartz-kaolinite et quartz-lizardite, cet effet du contenu cationique semble similaire pour les partages de l'oxygène et du silicium.

Chapitre 5

Perspectives : Méthodes d'analyse du partage isotopique

Le but de ce chapitre est de montrer comment la présente méthodologie peut permettre de mieux comprendre l'origine du partage isotopique, au travers de deux types d'analyse assez différentes : l'analyse vibrationnelle et l'analyse structurale. L'analyse vibrationnelle (qu'on pourrait aussi appeler analyse spectrale) du partage isotopique consiste à mesurer la contribution des différentes parties du spectre vibrationnel d'un matériau, dans le but de comprendre quels types de modes sont importants pour le partage isotopique. Cette approche s'inspire des méthodes de calcul du partage isotopique introduites par [Kieffer \(1982\)](#). Cet auteur s'appuyait en effet sur des modèles simplifiés de densité d'états vibrationnels (vdos), dont la construction était basée sur des règles empiriques, pour calculer ensuite le partage isotopique. L'analyse vibrationnelle qu'on va présenter maintenant peut se voir comme une validation de ce genre d'approches, ou une manière de les améliorer.

L'analyse structurale quant à elle repose sur la formulation "site par site" du facteur β (équation (1.67)), qui relie le facteur β total à celui de sites localisés, qu'on peut caractériser par les liaisons chimiques entre voisins, ou globalement par leur "environnement". Elle peut potentiellement expliquer dans quelle mesure le partage de l'oxygène et de l'hydrogène sur un site donné peuvent se ramener à des paramètres simples (type de liaison chimique, force des liaisons hydrogène, nature des cations présents dans la structure). L'enjeu est, si de tels principes sont dégagés, de pouvoir déterminer les facteurs β de matériaux à partir de leur structure. Cette approche s'inspire des méthodes de calcul de type "bond-type models" ou "modified increment method", et peut servir à la validation, et à l'amélioration de ces méthodes.

Ce chapitre se veut avant tout une présentation de perspectives possibles pour le calcul du partage isotopique dans le cadre des calculs électroniques.

5.1 Analyse vibrationnelle du partage isotopique.

5.1.1 Principe.

Les propriétés vibrationnelles d'un matériau sont souvent décrites par son spectre vibrationnel, ou densité d'états vibrationnels (vdos, pour Vibrational Density of States). Ce dernier est défini comme la densité de modes par unité de fréquence. Autrement dit,

si on le note $g(\nu)$, le nombre de modes dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + d\nu$ sera égale à $g(\nu)d\nu$.

Le spectre vibrationnel d'un matériau est accessible par diffusion incohérente inélastique de neutrons (voir la discussion en 2.2.1). Par ailleurs, ce dernier détermine entièrement les propriétés thermodynamiques d'origine vibrationnelle du matériau (capacité calorifique, énergie libre, entropie vibrationnelle), dans le cadre de l'approximation harmonique. L'énergie libre vibrationnelle s'écrit par exemple :

$$F = \int d\nu g(\nu) \ln\left(\frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}\right), \quad (5.1)$$

où $\ln\left(\frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}\right)$ est l'énergie libre d'un oscillateur de fréquence ν , et $d\nu g(\nu) \ln\left(\frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}\right)$ est la contribution de l'intervalle de fréquence $\nu, \nu + d\nu$ à l'énergie vibrationnelle totale du matériau.

Pour exprimer le facteur β d'un matériau relatif à un couple isotopique Y^a/Y^b en fonction des densités d'états vibrationnels de ces deux matériaux, on part de l'équation "site par site" dans le cadre de la "règle du produit de haute température" (équation (1.81)), car cette dernière met la contribution de chaque fréquence sous une forme qui tend vers 1 à l'infini :

$$\beta(AY_N, Y) = \left[\prod_{i=1}^{3N^{at}} \prod_{\{\mathbf{q}\}}^* \frac{\nu_{\mathbf{q},i}^*}{\nu_{\mathbf{q},i}} \frac{e^{-h\nu_{\mathbf{q},i}^*/(2kT)}}{1 - e^{-h\nu_{\mathbf{q},i}^*/(kT)}} \frac{1 - e^{-h\nu_{\mathbf{q},i}/(kT)}}{e^{-h\nu_{\mathbf{q},i}/(2kT)}} \right]^{1/(N_q N)} \quad (5.2)$$

$$= \left[\prod_{\mathbf{q},i}^* \frac{f(\nu_{\mathbf{q},i}^*)}{f(\nu_{\mathbf{q},i})} \right]^{1/(N_q N)} \quad (5.3)$$

où $\prod_{\mathbf{q},i}^* = \prod_{i=1}^{3N^{at}} \prod_{\{\mathbf{q}\}}^*$, et on a introduit une fonction $f(\nu)$,

$$f(\nu) = \nu \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}.$$

On a par ailleurs $\ln f(\nu) = \ln \nu + \ln\left(\frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}\right)$: à $\ln \nu$ près, $\ln f(\nu)$ est égal à l'énergie libre d'un oscillateur harmonique de fréquence ν . $f(\nu)$ tend vers 1 pour $T \rightarrow \infty$ ($\beta \rightarrow 0$), comme on a pu le voir en section 1.2.3. C'est pour cela qu'on part de l'équation (1.81) plutôt que de l'équation directement dérivée de la physique statistique (équation (1.79)). De cette manière, on s'assure que la contribution de chaque fréquence tend vers 1 pour $T \rightarrow \infty$.

On peut écrire :

$$\ln \beta(AY_N, Y) = \frac{1}{N_q N} \times \sum_{\mathbf{q},i} \ln(f(\nu_{\mathbf{q},i}^*)) - \ln(f(\nu_{\mathbf{q},i})) \quad (5.4)$$

Dans cette formulation, $\nu_{\mathbf{q},i}^*$ est la fréquence du matériau lourd "correspondant" à la fréquence $\nu_{\mathbf{q},i}$ du matériau léger. Concrètement, $\nu_{\mathbf{q},i}^*$ et $\nu_{\mathbf{q},i}$ correspondent à un mode impliquant le mouvement des mêmes atomes. De cette manière, on arrive à rattacher chaque fréquence du spectre vibrationnel de l'espèce "standard" à sa contribution au

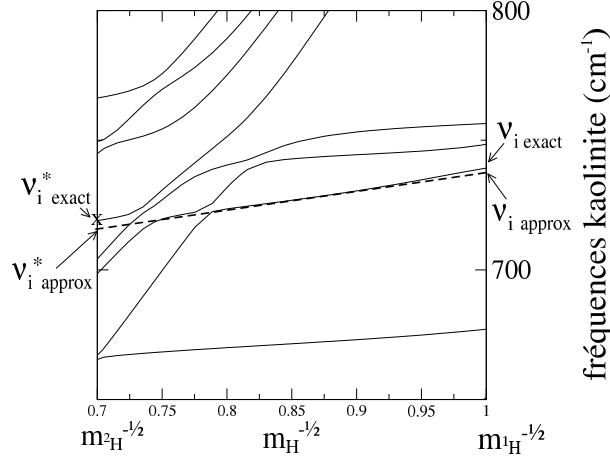


FIG. 5.1 – Illustration du principe du développement des fréquences en fonction de la masse : fréquences de la kaolinite calculées pour une masse variable de l’atome d’hydrogène, représentées en fonction de $\frac{1}{\sqrt{m_H}}$. On voit que dans cette zone du spectre où beaucoup de fréquences se croisent, il est difficile de relier la fréquence $\nu_{i \text{ exact}}$ du matériau léger à celle $\nu_{i \text{ exact}}^*$ correspondante du matériau lourd. $\nu_{i \text{ approx}}^*$ correspond à la fréquence du matériau lourd obtenue par extrapolation à partir du matériau léger.

partage isotopique. Cependant, si la correspondance entre ν et ν^* est assez simple à réaliser dans le cas des molécules ou des fréquences de centre de zone d’un solide, auxquelles on attribue un groupe de symétrie permettant de mettre en correspondance les fréquences des deux matériaux isotopiquement purs (voir cas du quartz, 2.2.2), dans le cas d’une fréquence pour un point quelconque de la zone de Brillouin, ceci n’est plus possible. Le programme calculant les fréquences par diagonalisation de la matrice dynamique classe simplement ces dernières par ordre croissant, ce qui encore une fois ne permet pas a priori de faire correspondre les fréquences issues des mêmes modes.

Pour mieux comprendre (cf figure 5.1), on définit ν_{qi}^μ , avec

$$\mu = \frac{1}{\sqrt{m_Y}} \quad (5.5)$$

la fréquence du matériau pour lequel l’élément Y a la masse m_Y , les masses des autres éléments ne variant pas. Dans ce cas on aura $\nu_{qi} = \nu_{qi}^{\mu_{Y^a}}$ et $\nu_{qi}^* = \nu_{qi}^{\mu_{Y^b}}$.

Sur la figure 5.1, on a représenté $\nu_{qi}^{\mu_H}$ en fonction de μ_H , pour la kaolinite. On voit que les branches correspondant à deux modes différents se croisent parfois, ce qui fait que l’on ne peut plus relier la fréquence $\nu_{i \text{ exact}}$ du matériau léger à celle $\nu_{i \text{ exact}}^*$ correspondante du matériau lourd. Pour y parvenir, on peut faire un développement en fonction de la masse. Dans ce cas, on peut définir les fréquences extrapolées :

$$\widetilde{\nu_{qi}^{\mu_{Y^a}}} = \nu_{qi}^{\bar{\mu}} + \left. \frac{\partial \nu_{qi}^\mu}{\partial \mu} \right|_{\mu=\bar{\mu}} (\mu_{Y^a} - \bar{\mu}), \quad (5.6)$$

où

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_{Y^b} + \mu_{Y^a}}{2}.$$

$\widetilde{\nu_{qi}^{\mu_{Y^a}}}$ (correspondant à $\nu_{i \text{ approx}}$, figure 5.1), est la fréquence extrapolée pour la masse μ_{Y^a} à partir d’un développement de Taylor en fonction de μ effectué en $\mu = \bar{\mu}$. On définit

de la même manière $\widetilde{\nu_{qi}^{\mu_{Y^b}}}$. On voit que les fréquences extrapolées sont très proches des fréquences réelles, et qu'ainsi, on peut bien relier les fréquences des deux modes équivalents dans les deux matériaux.

On réalise un développement similaire pour $\ln \beta(A Y_N, Y)$, remplaçant l'équation (5.4) par :

$$\ln \beta(A Y_N, Y) = \frac{1}{N_q N} \times \sum_{q,i} \left. \frac{\partial \ln(f(\nu_{qi}^\mu))}{\partial \mu} \right|_{\mu=\bar{\mu}} (\mu_{Y^b} - \mu_{Y^a}) \quad (5.7)$$

Enfin, on définit la fonction :

$$F(\nu) = \frac{1}{N_q N} \times \sum_{q,i} \left. \frac{\partial \ln(f(\nu_{qi}^\mu))}{\partial \mu} \right|_{\mu=\bar{\mu}} (\mu_{Y^b} - \mu_{Y^a}) \times \Theta(\nu - \widetilde{\nu_{qi}^{\mu_{Y^a}}}) \quad (5.8)$$

où $\Theta(t)$ (distribution de Heaviside), est une fonction nulle pour $t < 0$ et égale à 1 pour $t > 0$. La dérivée $\left. \frac{\partial \ln(f(\nu_{qi}^\mu))}{\partial \mu} \right|_{\mu=\bar{\mu}}$ est calculée par différence finie.

$F(\nu)$ représente la contribution à $\ln \beta(A Y_N, Y)$ de toutes les fréquences extrapolées au matériau réel ($\widetilde{\nu_{qi}^{\mu_{Y^a}}}$), inférieures à ν . La valeur finale de $F(\nu)$ (pour ν supérieur aux fréquences les plus élevées des spectres considérés) doit être égale à $\ln \beta(A Y_N, Y)$. Comme il s'agit d'un développement, elle est un peu différente. Dans le cas de l'oxygène et du silicium, la différence est négligeable (inférieure à 0.1‰). Dans le cas de l'hydrogène, on a une différence de 5 ‰ entre les deux valeurs.

On a donc introduit un outil qui nous permet de séparer les différentes contributions du spectre d'un minéral à $\ln \beta(A Y_N, Y)$. Dans la suite, on va comparer les fonctions $F(\nu)$ de différents matériaux, dont on expliquera les caractéristiques en comparant les densités d'états vibrationnels des matériaux isotopiquement purs (ne contenant que Y^a ou Y^b). Les densités d'états vibrationnels sont données par la formule :

$$g(\nu) = \frac{1}{N_q} \sum_{qi} \delta(\nu - \nu_{qi}).$$

Par ailleurs, les densités d'états vibrationnels calculées par la suite ont été élargies par convolution avec une Gaussienne de largeur $\sigma = 5 \text{ cm}^{-1}$ pour plus de lisibilité.

5.1.2 Exemples d'analyse vibrationnelle.

Le quartz.

Sur la figure 5.2, on montre les densités d'états vibrationnels des différentes espèces isotopiques du quartz, ainsi que la fonction $F(\nu)$.

On remarque tout d'abord que les spectres des différentes espèces isotopiques se ressemblent beaucoup, certains pics étant "shiftés" de manière importante dans un spectre par rapport à un autre. On peut décomposer le spectre en 5 grandes parties (cf figure 5.2) : tout d'abord un "continuum" basse fréquence (1), qui contribue peu au partage, et dans une proportion similaire dans les cas du silicium et de l'oxygène. Ensuite, on a deux pics importants vers 400 cm^{-1} (2). Ces derniers contribuent un peu au partage de l'oxygène mais très peu à celui du silicium. Les quatre pics suivants en revanche, entre 450 et 800 cm^{-1} , (3 et 4), sont ceux qui participent le plus au partage du silicium, alors qu'ils

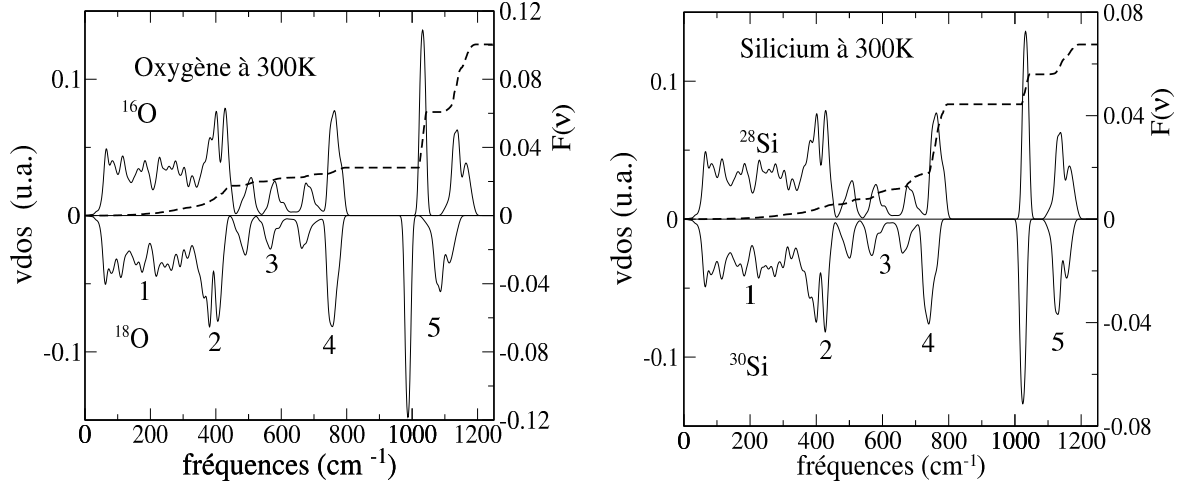


FIG. 5.2 – Analyse vibrationnelle du facteur β du quartz, pour les partages de l’oxygène et du silicium. Les densités d’états vibrationnels des différentes espèces isotopiquement pures sont reportées de part et d’autre de l’axe des abscisses (lignes pleines). Tirets : fonction $F(\nu)$. On observe que si les facteurs β du silicium et de l’oxygène (valeurs finales de $F(\nu)$) sont très similaires dans le cas du quartz, ce ne sont pas les mêmes fréquences qui contribuent au facteur β .

participent relativement peu à celui de l’oxygène. Leur contribution représente les deux tiers de la valeur finale de $\ln \beta$ pour le silicium, le pic 4 contribuant pour environ 40%. Enfin, les deux pics les plus élevés, entre 1000 et 1250 cm^{-1} (5), sont responsables de 75% de la valeur finale de $\ln \beta$ pour l’oxygène, et presque un tiers de celui du silicium. Les pics des parties 3 et 4 correspondent a priori à des modes d’élongation Si-O-Si symétriques, pour lesquels le silicium bouge beaucoup, les pics entre 1000 et 1250 cm^{-1} correspondent à des modes Si-O-Si antisymétriques, pour lesquels c’est surtout l’oxygène qui bouge.

On peut faire deux remarques très générales en s’appuyant sur cet exemple. Tout d’abord, la contribution d’un mode est bien sûr lié à l’importance de son shift entre les deux espèces isotopiques, mais aussi à la fréquence de ce mode. C’est pourquoi le groupe (5) participe beaucoup au partage du silicium malgré un shift relativement faible. Ceci s’explique assez bien : plus un mode a une fréquence élevée, plus la constante de force correspondant à la vibration est aussi élevée. Or on a vu en introduction que le partage pouvait se ramener dans un cas très simple directement à la constante de raideur des liaisons. Ensuite, les modes importants pour le partage des deux éléments ne sont pas les mêmes : ceux qui sont importants pour l’oxygène ne le sont pas pour le silicium, et vice-versa. Les modes pour lesquels la contribution sera importante sont ceux pour lesquels le mouvement de l’atome considéré est important : plus l’atome contribue au mode et plus la fréquence va être modifiée lorsqu’on changera sa masse. Les modes pour lesquels l’oxygène bouge beaucoup sont aussi des modes pour lesquels le silicium bouge peu.

Kaolinite et lizardite.

La Kaolinite et la lizardite sont deux matériaux de structure très similaire, mais de facteurs β assez différents. Les facteurs β logarithmiques sont, respectivement pour la kaolinite et la lizardite, de 89 et 79.3 ‰ pour l'oxygène, de 65.9 et 62.4‰ pour le silicium et de 2.4895 et 2.4702 pour l'hydrogène (soit 19‰ de différence). Le facteur β de la kaolinite est donc toujours le plus grand quelque soit l'élément considéré. On va essayer de voir ce qui, dans les spectres vibrationnels de ces deux éléments, justifie une telle différence.

Oxygène. Les spectres des espèces ^{16}O et ^{18}O de la kaolinite et de la lizardite, ainsi que le " $\ln \beta$ intégré" sur le spectre vibrationnel des deux matériaux est montré figure 5.3, page suivante. En haut de la figure, le spectre complet des deux matériaux montre que les modes d'élongation des groupes hydroxyle (vers 3500 cm^{-1}), les fréquences les plus élevées des deux spectres, donnent exactement la même contribution au facteur β final (11.3‰). La différence entre les deux matériaux est donc à aller chercher à plus basse fréquence. Le domaine $0\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ du spectre des deux matériaux est montré en bas de la figure 5.3. On peut y distinguer, à haute fréquence, des modes d'élongation Si-O (notés Si-O) , et des modes de bending O-H (notés O-H). Ces deux types de modes sont superposés dans la kaolinite. La substitution de l'hydrogène permet de bien les distinguer (voir plus loin). Les bending O-H participent très peu au facteur β de l'oxygène (comme on peut le voir dans la lizardite ou avec le premier pic de la kaolinite vers 850 cm^{-1}). La contribution du domaine de fréquences entre $800\text{ et }1200\text{ cm}^{-1}$ pour la kaolinite et entre $750\text{ et }1100\text{ cm}^{-1}$ pour la lizardite, correspondant aux Si-O et aux O-H (au moins en partie), est de 37‰ pour la kaolinite et 30‰ pour la lizardite. Comme il s'agit essentiellement de la contribution des Si-O, ces modes expliquent donc une partie importante de la différence entre la kaolinite et la lizardite. Leur plus grande participation dans le cas de la kaolinite peut être relié au fait que leur fréquence y est globalement plus élevée que dans le cas de la lizardite. Les autres modes qui contribuent au partage de l'oxygène sont plus difficiles à distinguer. Il s'agit a priori des vibrations des liaisons M-O, avec M=Mg,Al. On peut cependant, là aussi, observer que le spectre de la lizardite est constitué de modes à plus basse fréquence que celui de la kaolinite.

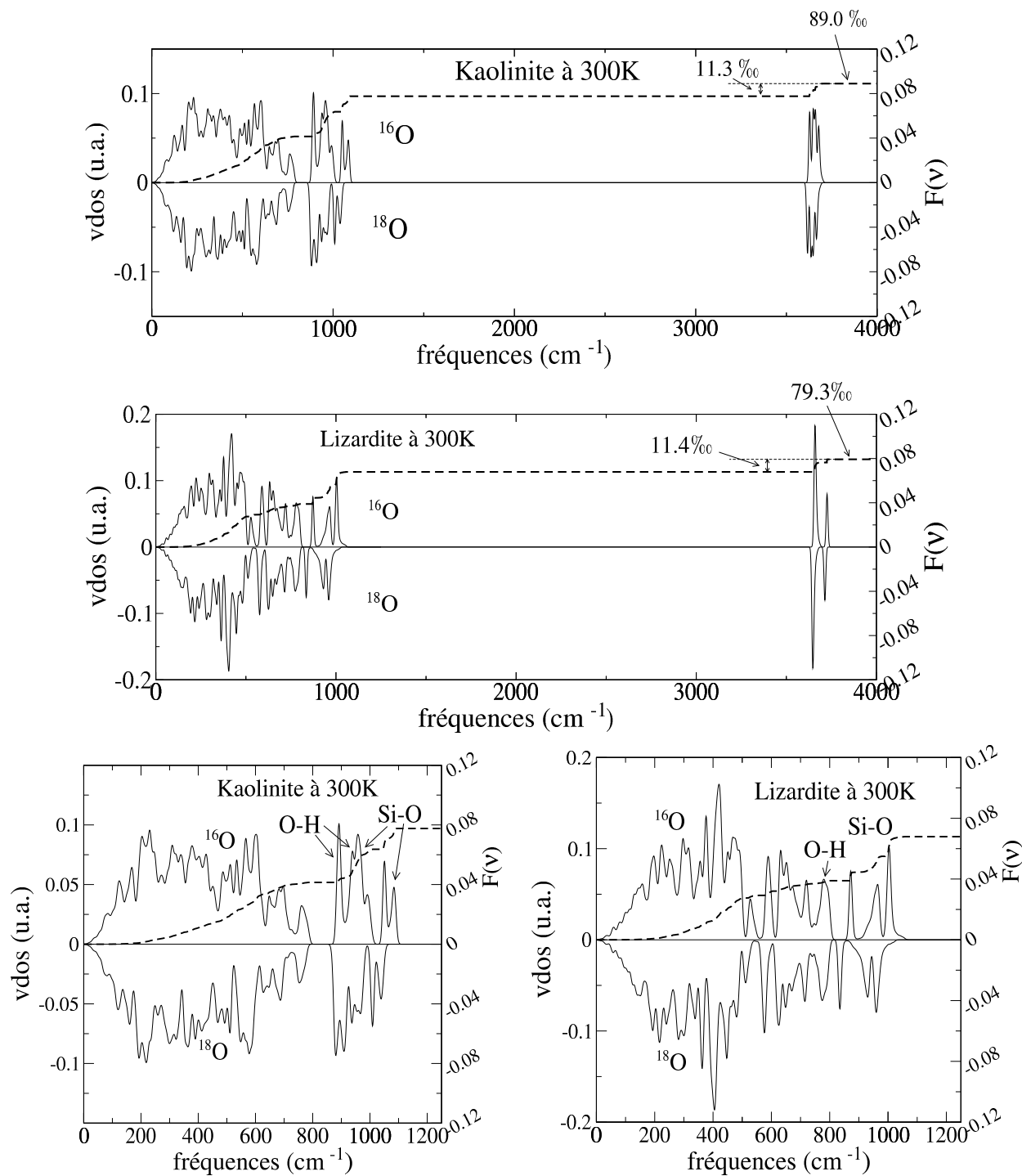


FIG. 5.3 – Analyse vibrationnelle des facteurs β de l'oxygène pour les structures lizardite et kaolinite. Lignes pleines : densités d'états vibrationnels des différentes espèces isotopiques. Tirets : fonction $F(\nu)$.

Silicium Pour le partage du silicium, les modes d'élongation des hydroxyles ont une contribution au facteur β virtuellement nulle (en fait, de l'ordre de 0.01‰). C'est pourquoi on a représenté le spectre des espèces ^{28}Si et ^{30}Si de la kaolinite et de la lizardite seulement dans le domaine 0-1250 cm^{-1} , figure 5.4. Comme le silicium est toujours présent sous forme de tétraèdres SiO_4 , les modes liés au silicium vont être a priori les mêmes que pour le quartz. Dans celui-ci, les deux composantes spectrales les plus importantes étaient un pic entre 700 et 800 cm^{-1} , correspondant à un mode Si-O-Si symétrique, et les modes Si-O-Si antisymétriques entre 1000 et 1200 cm^{-1} . Les modes Si-O présents dans le domaine 850-1200 cm^{-1} contribuent au facteur β pour 32.6 et 31.4 ‰ respectivement dans la kaolinite et la lizardite. Ils représentent donc la plus importante contribution spectrale au facteur β (à peu près la moitié), mais la différence entre les deux contributions n'est que de 1.2 ‰, ce qui ne permet pas d'expliquer la différence finale de 3.5 ‰ entre les deux facteurs β . Dans le domaine 600-800 cm^{-1} , dans les deux cas, on peut remarquer un mode dont la fréquence varie beaucoup entre les deux densités d'état, vers 700 cm^{-1} (indiqué par une flèche), et qui contribue beaucoup au facteur β , quoiqu'il soit difficile de séparer sa contribution des pics proches. On peut noter que ce pic est à plus basse fréquence dans la lizardite par rapport à la kaolinite, et sa contribution devrait donc être inférieure (cf remarques finales dans le cas du quartz). Ce mode correspond très vraisemblablement à un mode Si-O-Si antisymétrique, participant peu au partage de l'oxygène mais beaucoup à celui du silicium, comme dans le cas du quartz.

De manière générale, on peut donc ramener la différence entre les facteurs β de la kaolinite et de la lizardite au fait que les fréquences de la lizardite sont globalement plus basses que dans la kaolinite. Dans la mesure où le silicium ne représente que deux atomes sur 17 dans ces structures, il est cependant difficile de séparer les modes importants de ceux impliquant d'autres atomes.

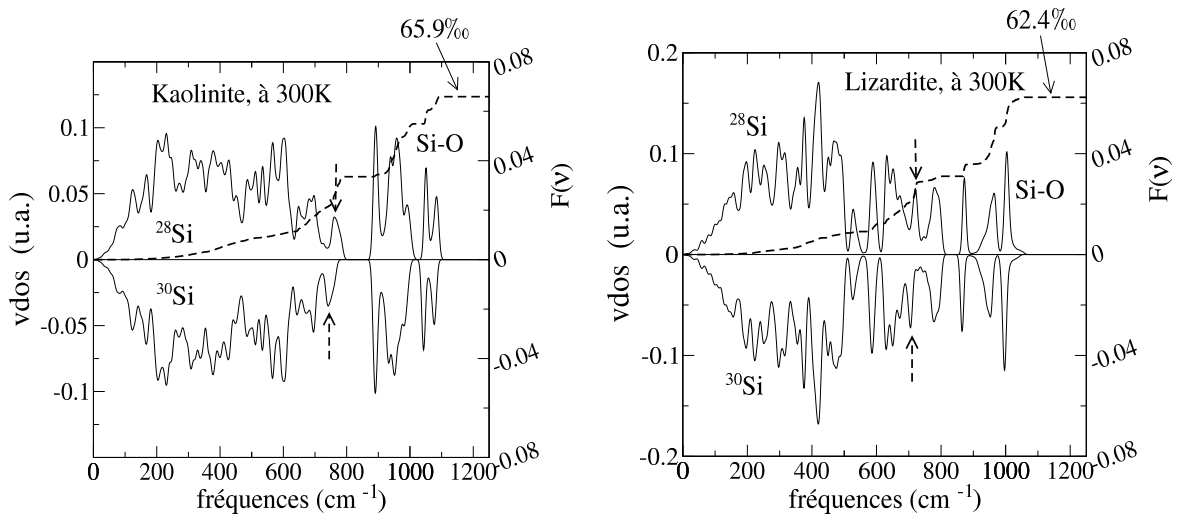


FIG. 5.4 – Analyse vibrationnelle des facteurs β du silicium pour les structures lizardite et kaolinite. Lignes pleines : densités d'états vibrationnels des différentes espèces isotopiques. Tirets : fonction $F(\nu)$.

Hydrogène. Dans le cas de l'hydrogène, $F(\nu)$ vaut pour ν grand une valeur un peu différente de $\ln \beta(AY_N, Y)$ calculé par ailleurs. La différence est de 5% environ (à 300K, cf figure 5.5), et similaire pour la kaolinite et la lizardite (on fait une erreur de +5% en développant, dans les deux cas). On peut donc comparer ces deux analyses (voir figure 5.5 page suivante). On voit tout d'abord que la principale contribution spectrale au facteur β est due aux modes d'élongation des groupes hydroxyle (cf figure 5.5, en haut). Cependant, cette contribution est plus importante pour la lizardite que pour la kaolinite, de 17%, alors que le facteur β final de cette dernière est plus important. Il faut donc encore aller chercher à basse fréquence (cf figure 5.5) l'origine vibrationnelle de la plus grande amplitude du facteur β de la kaolinite. Dans ce domaine, on voit très bien qu'un groupe de deux pics au moins, dans la région $850-950\text{cm}^{-1}$ pour la kaolinite, $700-850\text{cm}^{-1}$ pour la lizardite, correspondant a priori aux modes bending des O-H, donnent une contribution importante au facteur β , et que ces deux pics sont très shiftés. Ces derniers sont de fréquence beaucoup plus faible dans la lizardite que dans la kaolinite, ce qui explique leur plus faible contribution. On remarque aussi très bien les modes Si-O, qui ne contribuent pas du tout au facteur β , et qui correspondent aux modes d'élongation des liaisons Si-O. Il semblerait donc que bien que les facteurs β des deux matériaux sont dominés par la contribution due aux modes d'élongation, le partage kaolinite/lizardite est dominée par la contribution des modes de bending.

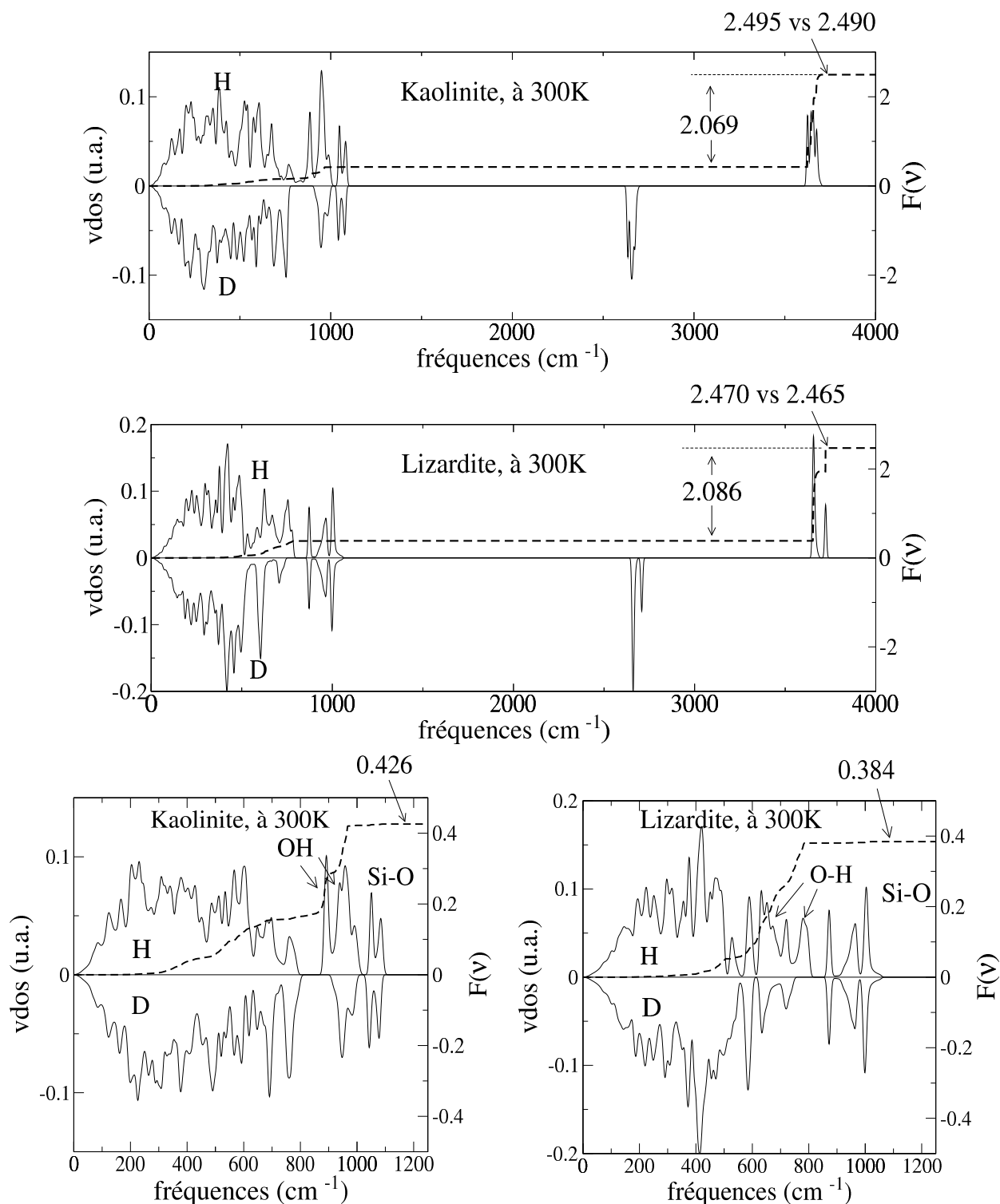


FIG. 5.5 – Analyse vibrationnelle des facteurs β de l'hydrogène pour les structures lizardite et kaolinite. Lignes pleines : densités d'états vibrationnels des différentes espèces isotopiques. Tirets : fonction $F(\nu)$. En haut : spectres complets des deux structures. On a reporté la contribution des modes d'élongation groupes hydroxyle, ainsi que la valeur finale de $F(\nu)$ vs. la valeur exacte calculée du facteur β . On voit que pour les deux matériaux, la différence est de +5%. En bas : domaine spectral basse fréquence.

Comparaison du partage des trois éléments. La figure 5.6 résume l'ensemble des courbes calculées dans cette étude. Dans le cas de l'oxygène, on peut voir que dans le domaine $500-900\text{cm}^{-1}$, la kaolinite et la lizardite présentent une importante contribution spectrale, contrairement au quartz. Ceci correspond a priori à la contribution des liaisons M-O, non présentes dans le quartz. La contribution des modes Si-O, entre 900 et 1200cm^{-1} , est visible pour les trois structures. Dans le cas du silicium, les trois courbes sont assez similaires, car les "unités vibrantes" dans les trois matériaux correspondent au même groupe SiO_4 . On remarque cependant que si les courbes de la kaolinite et de la lizardite sont très proches, avec des contributions spectrales à plutôt plus basse fréquence dans la lizardite par rapport à la kaolinite, celle du quartz est assez différente : d'une part les modes Si-O-Si symétriques vers 700cm^{-1} , qui contribuent beaucoup au facteur β , semblent à plus basse fréquence que dans les autres matériaux, d'autre part les modes Si-O-Si antisymétriques, vers 1000cm^{-1} , sont par contre à plus haute fréquence. Dans le cas de l'hydrogène, on voit bien que la contribution des bending O-H a lieu à plus haute fréquence dans le cas de la kaolinite, expliquant a priori son plus important facteur β final.

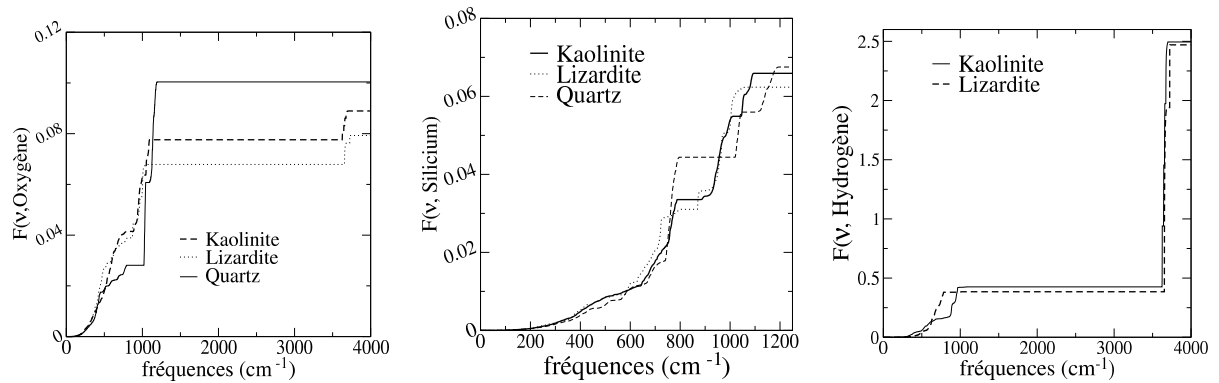


FIG. 5.6 – Fonctions $F(\nu)$ pour l'oxygène, le silicium et l'hydrogène dans les structures kaolinite, quartz et lizardite, calculés dans le cadre de cette étude.

5.1.3 Modèle vibrationnel simplifié.

Les analyses précédentes, qu'on a cherché à faire en se basant au mieux sur le spectre vibrationnel complet des différents matériaux, et de manière à calculer le plus précisément le facteur β , ont l'inconvénient qu'il est parfois difficile de séparer les différents modes afin de trouver ceux qui contribuent le plus au partage isotopique. Une solution consisterait à ne calculer le partage isotopique qu'à partir des fréquences de centre de zone des différents matériaux. On va montrer que, dans ce cas, on peut commettre une erreur importante dans le calcul du facteur β . Ceci revient à prendre, à la place de (1.79), la formule suivante pour le facteur β :

$$\beta_{\gamma}(AY_N, Y) = \left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} \left[\prod_{i=3,3N_{at}} \frac{e^{-(h\nu_i^*)/(2kT)} \times (1 - e^{-(h\nu_i)/(kT)})}{e^{-(h\nu_i)/(2kT)} \times (1 - e^{-(h\nu_i^*)/(kT)})} \right]^{1/N}. \quad (5.9)$$

Dans cette formule, les fréquences ν_i^* et ν_i sont les fréquences TO au centre de la zone de Brillouin. Utiliser cette formule revient à prendre un modèle simplifié de spectre vibrationnel, constitué de modèles d'Einstein pour les modes optiques (cf Kawabe (1978)), et de ne pas considérer les modes acoustiques. Ces derniers contribuent de toutes façons relativement peu au partage isotopique, comme on a pu le voir dans l'analyse précédente.

L'équation (5.9) a cependant un inconvénient important : contrairement à son équivalent utilisant toute la zone de Brillouin, cette dernière ne tend pas vers 1 pour T infini. Conformément à l'analyse réalisée section 1.2.3, ceci revient à dire que :

$$\left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} \left[\prod_{i=3,3N_{at}} \frac{\nu_i^*}{\nu_i} \right]^{1/N} \neq 1. \quad (5.10)$$

Comme on n'a pas pris toutes les fréquences du solide, on aura donc un problème à T infini. Pour y remédier, on peut "forcer" la formule pour qu'elle tende vers 1 à l'infini, en prenant l'équivalent de (1.81)¹ :

$$\beta_{\gamma,lht}(AY_N, Y) = \left[\prod_{i=3,3N_{at}} \frac{\nu_i^* e^{-(h\nu_i^*)/(2kT)} \times (1 - e^{-(h\nu_i)/(kT)})}{\nu_i e^{-(h\nu_i)/(2kT)} \times (1 - e^{-(h\nu_i^*)/(kT)})} \right]^{1/N}. \quad (5.11)$$

La figure 5.7 présente la différence entre le résultat de (5.11) ($\beta_{\gamma,lht}$) et de (1.79) (la formule "exacte"). On peut voir que la différence, pour l'oxygène comme pour le silicium, diminue avec la taille du système : on passe de 9 à 40 atomes par maille du quartz à l'enstatite. Ceci peut s'interpréter en termes de dimensions de la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque : plus le nombre d'atomes par maille est élevé, plus les paramètres de maille sont grands, plus les dimensions de la première zone de Brillouin sont réduites, donc moins les fréquences varieront d'un bout à l'autre de cette zone. En conséquence, la variation des fréquences dans le reste de la zone de Brillouin aura moins d'influence sur le résultat final.

Par ailleurs, le résultat de (5.11) ($\beta_{\gamma,lht}$) sous-estime systématiquement le résultat de (1.79) (β) (la différence est toujours négative). Ceci peut se comprendre car les fréquences LO sont le plus souvent plus élevées que les fréquences TO, donc entraînent une augmentation du facteur β , de même que les fréquences de bord de zone sont en moyenne plus élevées que celles de centre de zone. Donc les prendre en compte a plutôt tendance

¹Utiliser cette formule a donc l'inconvénient que l'on ne sait pas très bien ce que l'on fait.

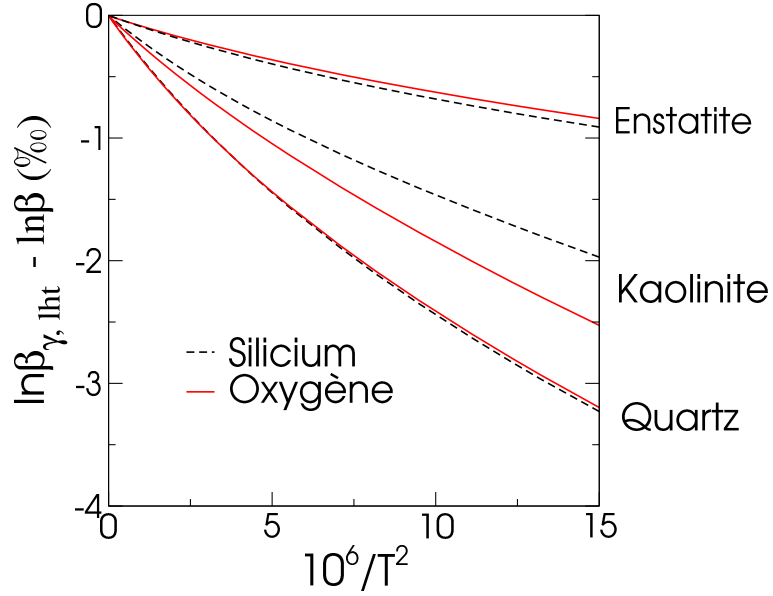


FIG. 5.7 – Différence des facteur β de l'oxygène et du silicium donnés par les équations (5.11) ($\beta_{\gamma, lht}$) et (1.79) (β) pour différents minéraux.

à élever facteur β . La conséquence importante est que, si $\beta_{\gamma, lht}$ donne une bonne idée du facteur β exact, l'employer à la place de (1.79) peut entraîner des erreurs variables sur le facteur β , et, ici, de l'ordre de 1.5 ‰ à 300K pour le partage quartz-enstatite, du silicium comme de l'oxygène. Ce qui est assez limité pour l'oxygène se révèle dramatique pour le partage du silicium : en effet, l'erreur de plus de 1‰ réalisé sur le partage quartz-kaolinite du silicium (1.04‰ à 300K) est à comparer à la valeur de 1.6‰ (toujours à 300K), valeur calculée du partage.

5.2 Analyse structurale du partage isotopique.

5.2.1 Principe.

Les partages de l'hydrogène et de l'oxygène ont fait l'objet d'études tentant de relier la nature chimique des atomes dans chaque structure aux propriétés de partage isotopique. L'oxygène est de loin l'élément pour lequel cette étude a été poussée le plus loin. Elle a abouti aux méthodes de type "modified increment method" (Zheng, 1991). Pour simplifier, cette méthode calcule le facteur β d'un minéral en supposant qu'il s'écrit comme la somme des facteurs β de chaque oxygène dans la structure, ces derniers ne dépendant que de paramètres simples comme la nature des liaisons que forme cet oxygène avec les autres atomes. Dans le cas de l'hydrogène, les travaux de Suzuoki and Epstein (1976) et Graham et al. (1980) ont essayé de relier le partage de l'hydrogène à la nature des cations métalliques présents dans la structure ainsi qu'à la nature des liaisons hydrogène formés par les atomes d'hydrogène.

Dans notre cas, le facteur β s'écrit naturellement comme la somme des facteurs β de chaque oxygène :

$$\beta(\text{Minéral}, Y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \beta(\text{Minéral}(i), Y),$$

où N est le nombre de sites et on note $\beta(\text{Minéral}(i), Y)$ le facteur β relatif au site i . Comme moyenne géométrique et arithmétique des $\beta(\text{Minéral}(i), Y)$ sont très proches, on peut aussi écrire sans commettre d'erreur notable :

$$\ln \beta(\text{Minéral}, Y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln \beta(\text{Minéral}(i), Y).$$

Si on prend un deuxième minéral de référence contenant l'atome Y , comme en section 3.1, afin de mieux observer les différences entre facteurs β sinon très proches, on aura :

$$\ln \alpha(\text{Minéral}, \text{Ref}, Y) = \ln \beta(\text{Minéral}, Y) - \ln \beta(\text{Ref}, Y),$$

soit encore :

$$\ln \alpha(\text{Minéral}, \text{Ref}, Y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln \alpha(\text{Minéral}(i), \text{Ref}, Y),$$

où $\ln \alpha(\text{Minéral}(i), \text{Ref}, Y)$ est maintenant le partage isotopique entre le site d'indice i du minéral et le minéral de référence (le quartz pour $Y=O$, la vapeur pour $Y=H$). Comparer deux partages site-minéral de référence ou deux facteurs β revient au même, si bien qu'on confondra parfois les deux termes dans la discussion, afin de simplifier le discours. C'est pour cela qu'on a préféré prendre le partage minéral-quartz plutôt que quartz-minéral (comme en section 3.1), qui entraînerait un changement de signe dans la comparaison entre les deux grandeurs.

On va donc calculer, pour différentes structures étudiées dans ce travail, les grandeurs $\ln \alpha(\text{Minéral}(i), \text{Ref}, Y)$ pour les différents sites d'un même minéral, et voir si ces derniers peuvent se ramener à des caractéristiques locales des sites considérés (nature des liaisons notamment).

5.2.2 Partage de l'oxygène.

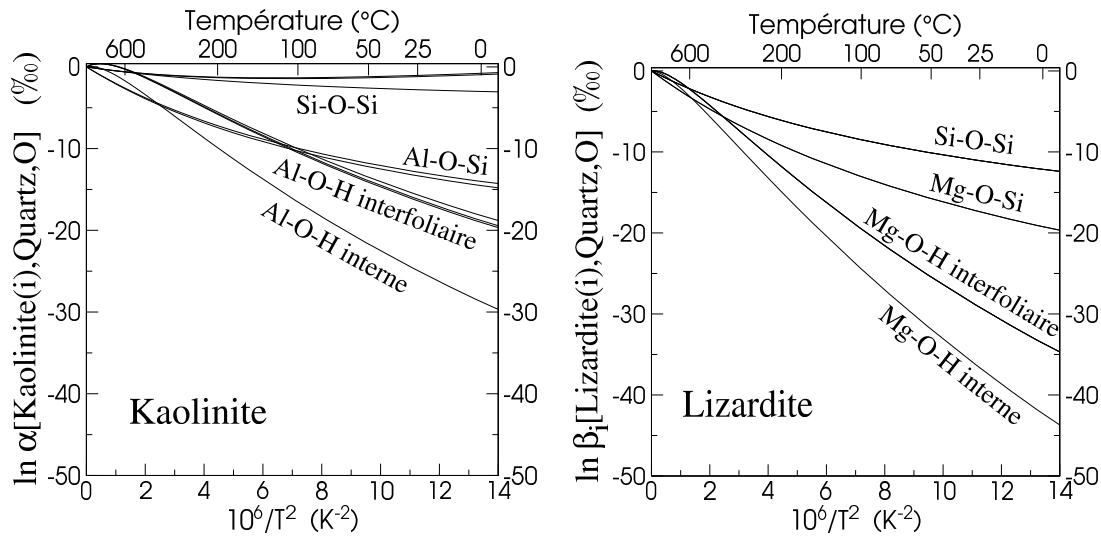


FIG. 5.8 – Partage isotopique calculé entre chaque site de la kaolinite et de la lizardite (notés kaolinite(i) et lizardite(i) où i est l'indice de l'atome d'oxygène concerné), et le quartz.

La figure 5.8 compare les partages site-quartz de l'oxygène calculés pour chaque site de la kaolinite et de la lizardite. Dans les deux matériaux, les sites de même type se classent de la même manière par facteurs β croissants : Si-O-Si > M-O-Si > M-O-H (où M=Al, Mg), confirmant l'importance de la liaison chimique sur le facteur β d'un site. On peut aussi remarquer que, dans les deux matériaux, les facteurs β des sites M-O-H sont très différents suivant qu'on a affaire à un groupe hydroxyle interfoliaire ou interne.

Entre les deux matériaux, globalement, les partages site-quartz dans la lizardite sont plus faibles que dans la kaolinite.

C'est particulièrement surprenant pour les Si-O-Si : dans la kaolinite, ces derniers ont un facteur β à peine différent de celui du quartz (constitué aussi de liaisons Si-O-Si). On serait donc tenté de dire que l'aluminium ne modifie pas le facteur β des Si-O-Si, contrairement au magnésium. Une explication possible pourrait se baser sur les caractéristiques des couches octaédriques dans les deux matériaux. La couche d'octaèdres MgO_6 dans la lizardite exerce en effet une contrainte interne importante sur la couche de tétraèdres, ce qui entraîne la formation dans certains cas de structures tubulaires (chrysotile), qui traduisent un écart dimensionnel entre la couche d'octaèdres, plus grands, et la couche de tétraèdres, plus petits, qui constituent la structure de la lizardite (cf par ex. [Wicks and Chatfield, 2005](#)). Cette contrainte pourrait avoir pour effet d'affaiblir les liaisons Si-O-Si, diminuant leurs fréquences de vibration, et donc leur facteur β (Balan E., 2007, communication personnelle).

Les facteurs β qui sont le plus semblable entre les deux structures sont les M-O-Si, qui ne changent que de 5‰ à 300K. Les facteurs β des sites M-O-H changent de 12 ‰ entre les deux minéraux, une valeur comparable aux 15‰ correspondant à ceux des Si-O-Si. Les M-O-H sont donc également très affectés par la substitution (Al \rightarrow Mg).

Dans les deux cas, on note une différence de 10‰ à 300K entre les M-O-H interfoliaires et internes. Dans le cas de la lizardite, la différence entre les deux groupes est que les O-H interfoliaires forment des liaisons hydrogène avec les oxygènes des feuillets silicatés, qu'on

notera $H \cdots O - Si$, alors que l'OH interne n'en forme pas.² Il semblerait donc que cet effet de 10% puisse être attribué à un effet des liaisons hydrogène. Dans le cas de la kaolinite, les O-H interfoliaires sont très similaires à ceux de la lizardite. Ils forment aussi des liaisons hydrogène $H \cdots O - Si$ avec les oxygènes des feuillets silicatés. Les distances $H \cdots O - Si$ valent environ 2.1Å pour les trois hydrogène³, contre 2.2Å pour la lizardite. L'hydrogène de l'O-H interne est quant à lui équidistant de deux oxygènes appartenant à la couche d'octaèdres, situés à $H \cdots O = 2.7\text{Å}$ et formant un angle $O - \widehat{H \cdots O} = 140^\circ$. Dans l'eau, on considère qu'une liaison hydrogène est rompue dès que la distance vaut environ 2.5Å ou que l'angle est plus petit que 150°. Selon ces critères, il ne devrait pas y avoir de liaison hydrogène sur l'hydrogène interne de la kaolinite. Les paramètres $H \cdots O$ et $O - \widehat{H \cdots O}$ de l'hydrogène interne de la kaolinite sont cependant à la limite des critères caractérisant une liaison hydrogène, d'autant qu'il s'agit d'une liaison double. On suppose donc que cette liaison hydrogène est suffisamment faible par rapport à celle des hydrogènes interfoliaires, pour que les différences M-O-H interne/interfoliaire dans la lizardite et la kaolinite soient similaires.

On voit que pour aller plus loin dans cette voie, il faudrait prendre en compte des effets plus complexes que celui des seuls atomes avec lesquels l'oxygène forme des liaisons. En particulier, le facteur β des oxygènes Si-O-Si dépend beaucoup des cations présents dans la structure, et on ne peut manquer de souligner le parallèle avec le cas du partage du silicium (cf "Partage et composition chimique", page 125). Par ailleurs, celui des oxygènes M-O-H semble dépendre des liaisons hydrogène dans lesquelles l'hydrogène est engagé.

5.2.3 Partage de l'hydrogène :

Suzuoki and Epstein (1976) a montré que, dans le cas de minéraux contenant des groupes hydroxyles mais ne contenant pas de liaisons hydrogène (micas et amphiboles en l'occurrence), le partage de l'hydrogène pouvait s'exprimer simplement en fonction de la composition cationique du matériau. Plus précisément, la relation donnée, qui concerne le partage minéral-eau dans le domaine 450-850°C s'écrit :

$$10^3 \ln \alpha(\text{mineral}, \text{water}, H) = -22.4 \frac{10^6}{T^2} + 28.2 + (2X_{\text{Al}} - 4X_{\text{Mg}} - 68X_{\text{Fe}}), \quad (5.12)$$

où X_M est la proportion de l'élément M sur le site cationique. Cependant, la relation précédente n'est plus suivie dès que des liaisons hydrogène existent dans les matériaux, comme remarqué par le même auteur sur l'exemple de la kaolinite ou de la boehmite. Graham et al. (1980) a étudié pour sa part des matériaux où les liaisons hydrogène sont importantes. Il en déduit une loi assez générale : plus courtes (donc plus "fortes") sont les liaisons hydrogène (quand il y en a), plus faible est le facteur β du matériau.

La présente méthodologie nous permet d'étudier le facteur β pour chaque site séparément. Or dans un même matériau, il peut y avoir à la fois des hydrogènes liés par une liaison hydrogène et d'autres non, ou bien des sites avec des liaisons hydrogène de longueurs différentes. On va étudier les facteurs β relatifs à chaque site pour deux systèmes : le système glace-gibbsite, deux matériaux dominés par les groupes hydroxyles, et le système kaolinite-lizardite, deux matériaux de structure très proche mais de composition chimique différente.

²Les hydrogènes interfoliaires forment des liaisons hydrogène de longueur $d(H \cdots O) = 2.198\text{Å}$, l'hydrogène interne de la lizardite est équidistant de 6 oxygènes avec $d(H \cdots O) = 3.064\text{Å}$.

³Plus précisément, $d(H \cdots O) = 2.198, 2.058, 2.100\text{Å}$, cf section 2.1

Système gibbsite-glace.

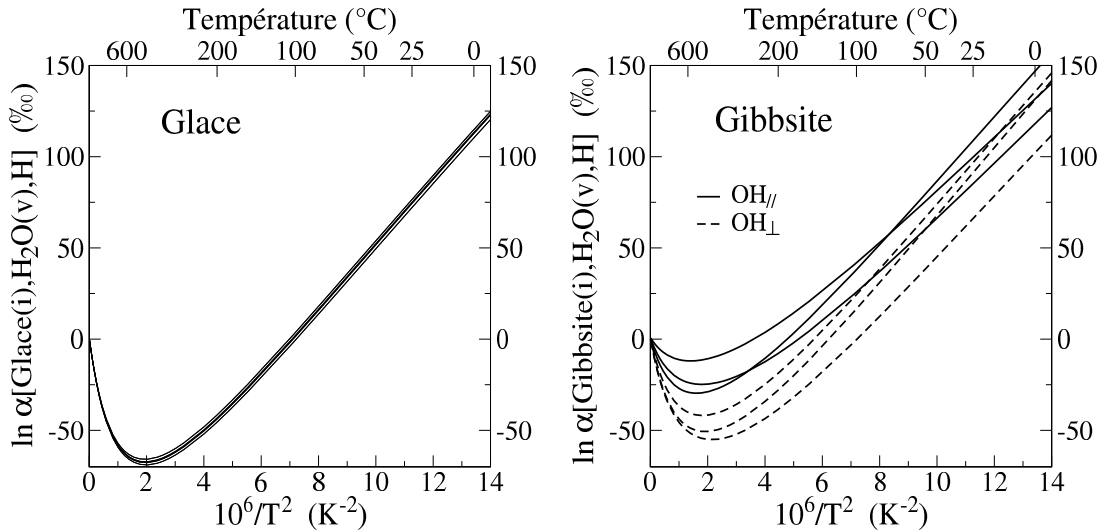


FIG. 5.9 – Partages site-vapeur de l’hydrogène relatifs aux différents sites de la glace (gauche) et de la gibbsite (droite). Pour la gibbsite, on a distingué les hydroxyles parallèles aux plans octaédriques (lignes pleines), et perpendiculaires (tirets).

La figure 5.9 montre les partages site-vapeur de l’hydrogène relatifs à chaque site dans la glace et la gibbsite. L’amplitude et la forme des courbes sont comparables entre les deux structures. On peut relier cette observation à la similitude chimique des deux structures : dans la glace (H_2O), comme dans la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH}_3)$), la structure est dominée par des groupes hydroxyles liés entre eux par des liaisons hydrogène. Bien que les géométries des groupes O-H soient différentes entre les deux structures, il s’agit toujours de groupes O-H liés à d’autres groupes O-H. On pourrait les noter, par analogie à la notation employée plus haut, des groupes $\text{O-H} \cdots \text{O-H}$. Les différentes courbes sont grossièrement parallèles à basse température.

Dans la glace, les facteurs β des différents sites sont cependant beaucoup plus proches les uns des autres que dans la gibbsite. Les sites de la gibbsite présentent des différences de plus de 40 % à 300K.

Ceci peut s’expliquer par le fait que la gibbsite contient des groupes hydroxyle qui forment des liaisons hydrogène de forces différentes (cf section 2.1.2). Selon [Graham et al. \(1980\)](#), plus une liaison hydrogène est forte, plus le partage minéral-eau est faible. La gibbsite possède deux types d’hydroxyles différents structuralement, ceux parallèles aux plans octaédriques (OH_{\parallel}), et ceux perpendiculaires (OH_{\perp}). On voit sur la figure 5.9 que les hydroxyles appartenant à un même groupe ont des comportements similaires : les OH_{\perp} ont un facteur β plus bas à haute température (cf figure 5.9). Les hydrogènes des OH_{\perp} forment des liaisons hydrogène $\text{H} \cdots \text{O}$ plus courtes (1.826, 1.761, 1.865Å) que les OH_{\parallel} (2.263, 2.219, 1.987Å), ce qui est cohérent avec les remarques de [Graham et al. \(1980\)](#).

On a représenté nos partages site-vapeur dans l’intervalle de températures considéré par [Graham et al. \(1980\)](#), entre 150 et 650°C, figure 5.10, et on a reporté également la longueur de la liaison hydrogène correspondant à chaque site. Tout d’abord, on remarque que même dans cet intervalle de températures assez hautes, les différents facteurs β varient de près de 50%, et on peut voir qu’en effet, le partage site-vapeur est d’autant plus élevé

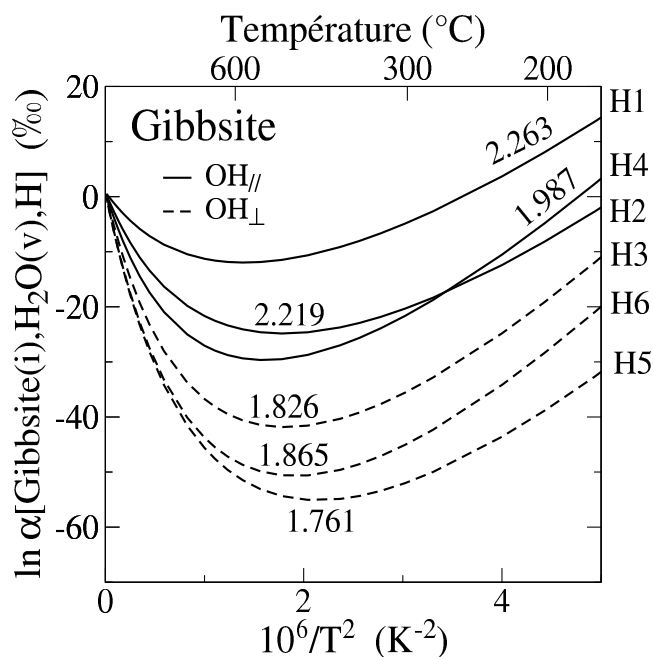


FIG. 5.10 – Partages site-vapeur de l’hydrogène relatifs aux différents sites de la gibbsite, en fonction de la longueur (en Å) de la liaison hydrogène formée par chaque hydrogène. On a distingué les hydroxyles parallèles aux plans octaédriques (lignes pleines), et perpendiculaires (tirets). Les notations des hydrogènes se rapportent à celles du Tableau 2.10, section 2.1.2.

que la liaison hydrogène est longue, donc faible. Cette règle souffre cependant quelques exceptions : l’hydrogène H4 (1.987), a un facteur β plus élevé que H2 (2.219), au-dessous de 250°C environ, et H3 (1.826) et H6 (1.865) ne respectent pas non plus l’ordre proposé. Pour ces deux derniers, on note que les courbes sont de forme très similaire, de même que les longueurs des liaisons sont très proches. Pour voir ce qui les distingue, il faudrait sans doute considérer des critères plus nombreux, tels l’angle de la liaison hydrogène.

Pour H4, on remarque que le comportement de la courbe à basse température est très différente de celle des deux autres hydrogènes OH_{\parallel} . Elle croît beaucoup plus vite avec K^{-2} , de façon similaire aux sites H3 et H6.

Toujours en ce qui concerne la pente à basse température, l’hydrogène H5 présente une courbe similaire à H1 et H2. Cette pente semble donc s’expliquer par un autre paramètre que la simple distance $\text{H} \cdots \text{O}$, malgré la similitude des trois autres hydrogènes.

L’effet de la liaison hydrogène semble donc plus complexe qu’escompté : si à haute température, on a bien à peu près la relation attendue, à basse température, la pente de la loi dépend d’un paramètre qui ne semble pas être relié simplement de la longueur de la liaison hydrogène. De ce dernier point de vue, les hydrogènes H4, H3 et H6 d’une part, H1, H2 et H5 d’autre part semblent similaires. Les facteurs β des hydrogènes H4, H3 et H6 croissent en effet plus vite avec K^{-2} , et avec une pente similaire. On peut concilier ces deux observations (partage plus ou moins faible à haute température, pente différente à basse température) par des arguments vibrationnels. Les deux modes qui semblent le plus contribuer au partage de l’hydrogène sont les modes d’élongation et de bending (cf analyse vibrationnelle page 138), qui ont des fréquences très différentes. Or, du fait de leur fréquence, ces modes ne vont pas contribuer de la même manière suivant la tempé-

rature. A haute température, les modes d'élongation, de fréquence plus élevée, vont être prédominants, alors qu'à basse température, les modes de bending vont aussi beaucoup contribuer, comme on a pu le voir dans l'analyse page 138. Les modes d'élongation ont une fréquence qui décroît avec la longueur de la liaison (Mikenda, 1986 ; Gale et al., 1999), et leur contribution, prédominante à haute température, décroît donc aussi avec ce paramètre. Mais à basse température, les modes de bending, dont on ne sait pas grand chose quant à leur lien avec les paramètres structuraux, contribueront aussi beaucoup au facteur β . On n'a pas fait d'analyse vibrationnelle à différentes températures, mais c'est ce qu'il faudrait pour s'en rendre compte. On pourrait faire une analyse vibrationnelle où l'on ne substituerait qu'un seul hydrogène de la gibbsite, de manière à dégager les contributions spectrales du facteur β relatif à cet hydrogène uniquement. En prenant H4 et H1 par exemple, on pourrait voir quelles sont les contributions des modes d'élongation et de bending pour ces deux hydrogènes, à différentes températures.

Système kaolinite-lizardite

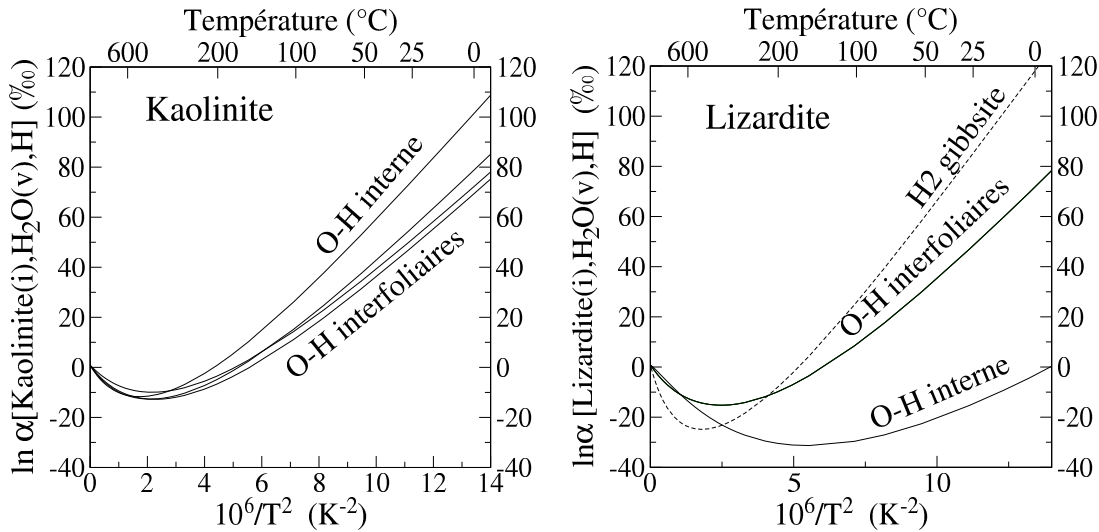


FIG. 5.11 – Partages site-vapeur de l'hydrogène relatifs aux différents sites de la kaolinite (gauche) et de la lizardite (droite). Dans chaque structure, on peut voir que les sites internes et interfoliaires se distinguent nettement. Tirets : partage site-vapeur de l'hydrogène H2 de la gibbsite, dont la longueur $\text{H2} \cdots \text{O} = 2.21 \text{ \AA}$ est proche de celle des hydroxyles interfoliaires ($\text{H} \cdots \text{O} = 2.1\text{-}2.2 \text{ \AA}$).

La figure 5.8 compare les partages site-vapeur de l'hydrogène calculés pour chaque site de la kaolinite et de la lizardite. Dans les deux matériaux, la caractéristique la plus évidente est la différence entre les partages des sites interfoliaires et celui du site interne. Plus précisément, les facteurs β des sites interfoliaires sont identiques à très peu de choses près dans les deux matériaux, les sites internes étant très différents. Dans le cas des sites interfoliaires, les liaisons hydrogène sont très similaires dans les deux matériaux, d'une part de par leur nature ($\text{H} \cdots \text{O} - \text{Si}$) d'autre part de par leurs distance $\text{H} \cdots \text{O}$ (de l'ordre de $2.1\text{-}2.2 \text{ \AA}$) et leurs angles $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ (de l'ordre de 160°). La nature de la liaison hydrogène ainsi que sa longueur semblent donc déterminer totalement le facteur β de l'hydrogène pour ces hydroxyles interfoliaires, conformément à ce qui a pu être

observé pour la gibbsite. En particulier, les cations reliés à l'oxygène de la liaison O-H, qui sont différents dans la lizardite (Mg), et dans la kaolinite (Al), semblent n'avoir aucune influence sur le partage, contrairement au cas du partage de l'oxygène. Par ailleurs, on remarque une différence important entre les facteurs β des sites interfoliaires de ces deux matériaux et ceux des sites de la gibbsite, pour une longueur de liaison hydrogène comparable. Par exemple, le site H2 de la gibbsite, pour lequel $H2 \cdots O = 2.21 \text{ \AA}$ (cf figure 5.11) a un facteur β assez différent des sites interfoliaires. Il semble donc que le facteur β dépende beaucoup du type de liaison hydrogène formé ($H \cdots O-Si$ pour lizardite/kaolinite, $H \cdots O-H$ pour la gibbsite/glace).

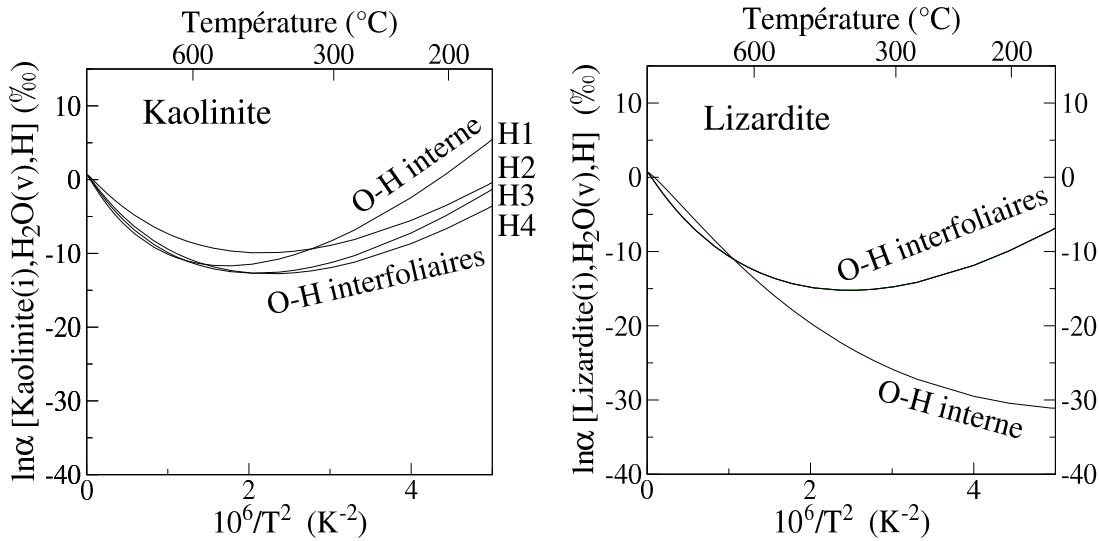


FIG. 5.12 – Partages site-vapeur de l'hydrogène relatifs aux différents sites de la kaolinite (gauche) et de la lizardite (droite), à haute température.

On a représenté ces partages site-vapeur à haute température, figure 5.12, dans le domaine dans lequel on avait, pour la gibbsite, relevé un lien entre longueur de la liaison hydrogène et facteur β (le facteur β augmentant avec la longueur $H \cdots O$). Dans la kaolinite, les sites interfoliaires suivent à peu près cette loi ($H2 \cdots O = 2.2 \text{ \AA}$; $H3/H4 \cdots O = 2.1 \text{ \AA}$), quoique les différences ne sont pas aussi nettes que dans la gibbsite. Le site interne suit cependant très mal la loi : compte tenu de la longueur de sa liaison hydrogène (2.7 \AA), son facteur β devrait être largement au-dessus de celui des OH interfoliaires à haute température, si ce cas était similaire à la gibbsite. Il faut noter cependant que si cet hydrogène forme une liaison hydrogène, celle-ci ($H \cdots O-Al$) serait de nature différente de celle des hydrogènes interfoliaires ($H \cdots O-Si$). Dans la lizardite, on remarque que l'hydrogène interne a un facteur β très différent des interfoliaires : non seulement il est très en-dessous, mais le minimum de la courbe se trouve vers le point d'abscisse 6, alors que dans tout ce qu'on avait vu jusqu'à présent, le minimum se situait vers 1-2. Cependant, cet hydrogène ne forme pas de liaison hydrogène, et de même, on s'attend à ce que l'hydrogène interne de la kaolinite forme une liaison hydrogène très faible, (cf discussion pour le partage de l'oxygène page 144). Or, d'après l'étude de [Suzuoki and Epstein \(1976\)](#), lorsqu'un matériau ne contient pas de liaison hydrogène, c'est la nature des cations reliés au groupe hydroxyle qui détermine principalement le partage minéral-eau de l'hydrogène (cf discussion plus haut). On peut donc essayer de voir si la relation proposée par [Suzuoki and Epstein \(1976\)](#) permet de prendre en compte la différence entre les sites internes des deux minéraux.

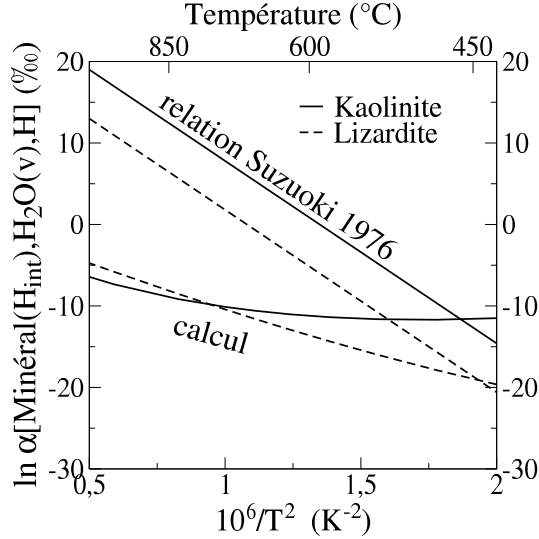


FIG. 5.13 – Partages site-vapeur de l’hydrogène relatifs aux hydroxyles internes de la kaolinite et de la lizardite, et comparaison avec la relation de [Suzuoki and Epstein \(1976\)](#) entre le partage de l’hydrogène et le contenu cationique du minéral (équation (5.12)). On voit que si les deux courbes sont assez différentes, la relation de [Suzuoki and Epstein \(1976\)](#) prédit bien l’effet cationique. La relation (5.12) repose sur des partages mesurés entre 450 et 850 °C, c’est pourquoi on ne reporte que cet intervalle de températures.

Selon [Suzuoki and Epstein \(1976\)](#), entre 400 et 850°C, le facteur de partage de l’hydrogène entre des minéraux hydratés sans liaison hydrogène (amphiboles, micas) et l’eau, est une fonction simple de la température et de la fraction molaire des cations en coordinence octaédrique, quelque soit la structure du minéral :

$$10^3 \ln \alpha(\text{minéral}, \text{eau}, \text{H}) = -22.4 \frac{10^6}{T^2} + 28.2 + (2X_{\text{Al}} - 4X_{\text{Mg}} - 68X_{\text{Fe}}), \quad (5.13)$$

où X est la fraction molaire des cations. On peut donc, avec cette équation, calculer quelle serait la loi de partage d’un minéral de même composition que la lizardite ($X_{\text{Mg}} = 1$), ou que la kaolinite ($X_{\text{Al}} = 1$), mais sans liaisons hydrogène. Sur la figure 5.13, on a reporté nos partages site-vapeur pour les sites internes de la kaolinite et de la lizardite, ainsi que la loi proposée par [Suzuoki and Epstein \(1976\)](#). On constate tout d’abord que la loi suivie par le site interne de la lizardite, dont on est sûr qu’il ne forme pas de liaisons hydrogène, est bien linéaire dans ce domaine de températures, comme prévu par [Suzuoki and Epstein \(1976\)](#). Cependant, sa pente est très différente de celle prévue par ces auteurs. On ne voit pas d’où peut provenir ce désaccord. Par ailleurs, la loi suivie par le site interne de la kaolinite, qui est loin d’être parallèle à celle de la kaolinite, est aussi assez loin d’être linéaire. En particulier, elle présente un minimum vers le point d’abscisse 2. On peut remarquer que ce minimum autour de $10^6/T^2 = 2$ est commun à tous les partages site-vapeur pour des sites engagés dans une liaison hydrogène. On pourrait donc voire dans cette non linéarité un effet de la liaison hydrogène. Celle-ci, bien que faible a priori ici, serait suffisamment forte pour que la relation proposée par [Suzuoki and Epstein \(1976\)](#) ne soit plus valide pour le site interne de la kaolinite. La linéarité de la loi de partage pourrait donc bien être une caractéristique des partages sans liaison hydrogène, mais pour pouvoir

conclure, il faudrait étudier d'autres systèmes ne contenant pas de liaison hydrogène, avec une composition cationique différente de celle de la lizardite.

Il faut cependant noter que [Suzuoki and Epstein \(1976\)](#) ne donnent pas d'estimation de la pression dans leur expérience. Ces expériences représentent les premières mesures expérimentales de partage de l'hydrogène, et on ne soupçonnait pas, à cette époque, que la pression pouvait avoir un effet important sur le partage de l'hydrogène, comme on a pu le rappeler dans notre étude du partage brucite-eau de l'hydrogène (cf page 115). Ceci pourrait expliquer en partie le désaccord entre la pente prévue par leur loi et celle calculée pour le partage entre le site interne de la lizardite et la vapeur.

5.3 Conclusions.

L'analyse vibrationnelle nous a permis d'identifier un certain nombre de modes importants pour le partage isotopique de l'oxygène, du silicium ou de l'hydrogène. Pour l'oxygène comme pour le silicium, on a une importante contribution des modes d'élongation des liaisons Si-O, bien que pour ces deux éléments, ce ne soient pas les mêmes parmi ces modes qui contribuent le plus au partage. Dans le cas de l'hydrogène, si les modes d'élongation des O-H (vers 3500 cm^{-1}) représentent la plus importante contribution au facteur β , les modes de bending sont ceux qui changent le plus de fréquence entre la lizardite et la kaolinite, et en conséquence, ce sont eux qui expliquent que le facteur β de la lizardite est plus faible de 19% à 300K. Pour aller plus loin dans ce type d'analyse, il faudrait pouvoir identifier plus précisément les modes responsables de chaque partie du spectre vibrationnel des minéraux. Différentes approches peuvent être tentées : on pourrait s'appuyer sur les fréquences de centre de zone, qu'on peut facilement attribuer aux différents mouvements atomiques. Ceci permettrait d'identifier en partie les contributions spectrales de chaque type de mode. Mais pour réellement séparer les différentes contributions spectrales, il faudrait sans doute s'appuyer sur les méthodes basées sur les fonctions de Wannier, qui permettent de calculer les fréquences d'un même type de mode dans toute la zone de Brillouin, et donc de véritablement séparer ces différentes contributions. L'implémentation de ces méthodes et leur application au calcul du facteur β reste à faire.

L'analyse structurale quant à elle s'est révélée particulièrement intéressante pour le partage de l'hydrogène. On a pu voir que lorsqu'un site possède une liaison hydrogène, le facteur β du site semble indépendant du cation relié au groupe hydroxyle. Il semble dépendre avant tout de la nature de la liaison hydrogène formée : $\text{H}\cdots\text{O-Si}$ pour la kaolinite et la lizardite, ou $\text{H}\cdots\text{O-H}$ pour la glace et la gibbsite. Par ailleurs, dans un même matériau contenant des liaisons hydrogène de même nature, mais de caractéristiques structurales (longueur et angle de la liaisons hydrogène) différentes, les facteurs β des différents sites peuvent varier de presque 50%. A haute température, leur valeur est reliée approximativement à la longueur de la liaison hydrogène, conformément aux conclusions de [Graham et al. \(1980\)](#), mais à basse température, la pente de la loi de partage semble déterminée par des paramètres différents de la simple longueur $\text{H}\cdots\text{O}$. On interprète ceci par une contribution importante des modes de bending à basse température, conformément aux conclusions de l'analyse vibrationnelle, pour lesquels le lien entre fréquences et propriétés structurales, et notamment caractéristiques de la liaison hydrogène, ne nous semble pas connue, contrairement aux modes d'élongation. Pour aller plus loin, il faudrait mieux caractériser les paramètres de la liaison hydrogène influant sur les fréquences des

modes de bending. Si le site ne forme pas de liaison hydrogène (hydrogène interne de la lizardite), on trouve que la loi site-vapeur est linéaire à haute température, conformément aux observations de [Suzuoki and Epstein \(1976\)](#), mais on est loin de retrouver la loi proposée par ces auteurs. Dans le cas du site interne de la kaolinite, il semble que la loi proposée par [Suzuoki and Epstein \(1976\)](#) ne s'applique pas. Cependant, comme c'est l'unique cas de liaison H...O-Al, on ne peut pas voire si la loi de [Graham et al. \(1980\)](#) s'applique comme dans le cas de la gibbsite.

Pour l'oxygène, on a pu voir que les facteurs β de tous les sites étaient affectés par la substitution Mg→Al entre la kaolinite et la lizardite, quoique de manières différentes. Pour les sites Si-O-Si, qui devraient être moins affectés par cette substitution, on propose que ceci soit dû à un effet de volume de la couche octaédrique. Par ailleurs, on constate que les sites M-O-H ont des facteurs β très différents suivant qu'il s'agit d'hydroxyles interfoliaires ou internes, et que cette différence se retrouve de manière très similaire dans les deux matériaux. On interprète cela par un effet de la liaison hydrogène sur le facteur β des hydroxyles interfoliaires, qui serait très faible (kaolinite) ou inexistante (lizardite) pour les hydrogènes internes. Pour aller plus loin, il faudrait faire le lien entre nos calculs et les méthodes de type "modified increment method", afin de voir si on ne pourrait pas vérifier les hypothèses sur lesquelles s'appuie ce type de méthode, ou affiner les paramètres relatifs aux différents types de sites.

Enfin, pour aller plus loin dans l'analyse, on pourrait réaliser des analyses vibrationnelles correspondant à une seule substitution, afin de calculer les contributions spectrales au facteur β d'un seul site, et étudier également l'influence de la température sur la contribution relative des différents modes.

Conclusion générale.

Dans ce travail, nous avons appliqué les méthodes de calcul électronique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et sur la réponse linéaire pour calculer les propriétés de partage isotopique à l'équilibre de l'hydrogène, de l'oxygène et du silicium entre divers matériaux d'intérêt pour les sciences de la Terre. Le calcul électronique permet la détermination des propriétés vibrationnelles complètes du matériau au niveau harmonique. Notre but est de valider une approche *ab initio*, c'est-à-dire libre de tout paramètre dérivé de l'expérience, permettant la prédiction du partage isotopique entre deux matériaux. On s'est intéressé aux propriétés de partage du quartz (Si,O), de la vapeur d'eau (O,H), de la glace (O,H), de la kaolinite (O,Si,H), de la lizardite (O,Si,H), de l'enstatite (O,Si), de la forstérite (O,Si), de la brucite (O,H) et de la gibbsite (O,H). Ces matériaux ont fait l'objet pour certains d'entre eux de nombreuses études expérimentales précises de leurs différentes propriétés physiques, ce qui nous permet de valider notre approche, et sont tous d'un grand intérêt pour les sciences de la Terre, ce qui nous permet de proposer de nouvelles lois de partage en fonction de la température, et de vérifier la validité de celles déjà proposées. C'est la première fois qu'une telle étude systématique est réalisée à partir d'une approche *ab initio*, et sur autant de systèmes différents. On a donc procédé à une étude la plus complète possible des sources d'erreur susceptibles d'influencer le résultat final. Par ailleurs, comme les méthodologies *ab initio* permettent une détermination complète des propriétés vibrationnelles harmoniques d'un matériau, cette approche nous offre la possibilité d'analyser de façon plus détaillée les processus physiques à l'origine du partage isotopique dans les différents matériaux étudiés.

En première partie, nous avons dérivé une formule pour le facteur β d'un matériau, qui exprime ce dernier en fonction des constantes d'échange d'un isotope sur un site donné. Nous avons montré que le choix de cette formule entraînait une erreur négligeable, d'au plus 0.2‰ dans le cas de la glace, et le plus souvent beaucoup plus faible. Elle permet donc de traiter tous les systèmes considérés dans cette étude. Dans le cas du partage de l'hydrogène, cette formule permet d'aller au-delà des limitations de la formule couramment employée dans la littérature, dite d'échange total, qui est susceptible d'entraîner une erreur importante sur le calcul du facteur de partage isotopique. En conséquence, le présent travail représente la première étude systématique du partage de l'hydrogène à partir d'une méthode de calcul unique et cohérente. Dans le cas des partages de l'oxygène et du silicium, la formule couramment employée, dite d'échange total, se montre d'une précision suffisante dans les cas considérés.

On a procédé ensuite à une comparaison systématique entre les structures d'équilibre obtenues par relaxation, ainsi que les propriétés vibrationnelles harmoniques calculées pour les différents matériaux étudiés, et les données expérimentales existantes. Ce, afin de pouvoir estimer les sources d'erreur éventuelles.

Les deux sources d'erreur principales dans notre calcul, susceptibles d'expliquer la ma-

jeune partie des différences entre théorie et courbes expérimentales, sont l'erreur commise par le calcul DFT sur les fréquences harmoniques, ainsi que les effets de l'anharmonicité du potentiel interatomique, dans le cas des structures contenant de l'hydrogène. Bien que la description de l'erreur DFT comme d'une erreur relative constante pour toutes les fréquences d'un même matériau, semble assez approximative, cette description donne approximativement l'erreur commise dans le cas d'un partage solide-solide de l'oxygène (partage quartz-forstérite), pour lequel on s'attend à ce que cette source d'erreur soit dominante. On propose donc d'expliquer par cet effet les erreurs commises par le calcul sur les partages solide-solide de l'oxygène, entre solides ne contenant pas d'hydrogène. Pour s'en assurer, une étude plus approfondie sur plusieurs systèmes solide-solide bien connus semble nécessaire. Dans cette étude, hormis le partage quartz-forstérite, seul le système forstérite-enstatite correspond à ce cas. Pour ce dernier système, la précision expérimentale des mesures est insuffisante pour estimer l'erreur du calcul. Il faudrait par ailleurs évaluer les effets de l'anharmonicité intervenant à haute température, qui devraient être importants dans ces systèmes (Guyot et al., 1996).

Par ailleurs, ce type d'erreurs a *a priori* un effet différent de l'anharmonicité sur la courbe de partage : en effet, dans le cas du partage quartz-eau, on montre que la correction des fréquences harmoniques change fortement la pente de la loi de partage à basse température, alors que la correction anharmonique provoque essentiellement un décalage de quelques % de cette loi. Ce décalage entre courbes calculées et expérimentales se retrouve dans d'autres cas (partages glace-vapeur, gibbsite-eau de l'oxygène). On propose donc d'expliquer les erreurs commises par le calcul pour les partages minéral-eau par un effet de l'anharmonicité non prise en compte dans le calcul. Dans le cas du partage de l'hydrogène, on observe un décalage presque constant entre notre calcul et plusieurs courbes expérimentales à basse température (systèmes brucite-eau, kaolinite-eau, lizardite-eau). Il est tentant d'expliquer cette erreur par un effet anharmonique, comme dans le cas de l'oxygène, bien que ceci ne soit pas appuyé dans ce cas sur un exemple précis. Par ailleurs, on constate que près du point critique de l'eau, les lois minéral-eau de l'hydrogène, obtenues en combinant nos lois minéral-vapeur et le partage eau-vapeur expérimentale, présentent une forme assez particulière, peu linéaire, avec notamment un maximum vers 400°C. Cette forme caractéristique se retrouve dans certaines données expérimentales (kaolinite-eau, brucite-eau à basse pression). Le cas du partage brucite-eau est de ce point de vue assez intéressant, car cette forme caractéristique semble dépendre fortement de la pression à laquelle on mesure le partage isotopique. Là aussi, d'autres études seraient nécessaires. Dans le cas du silicium, notre calcul est en bon accord avec le partage silicium dissous-kaolinite proposé par Georg et al. (2007) à basse température.

On s'est intéressé par ailleurs aux relations empiriques proposées dans la littérature, et reliant le partage d'un élément entre deux minéraux, aux caractéristiques structurales de ces minéraux. Dans le cas du silicium, la relation proposée entre partage et polymérisation du réseau silicaté semble insuffisante pour expliquer les lois calculées, à l'exception du fait que le partage quartz-minéral est toujours positif. La différence importante entre les partages quartz-lizardite et quartz-kaolinite laisse supposer un effet important de la composition cationique du minéral sur le partage du silicium. Ce type de problématique peut aussi être étudié par ce qu'on a appelé l'analyse structurale, qui consiste à calculer le facteur β relatif à un site donné dans une structure cristalline. Dans le cas du partage de l'oxygène, l'analyse des différents sites de la kaolinite et de la lizardite montre que leurs facteurs β , malgré leurs similarités entre les deux matériaux, semblent dépendre d'autres paramètres que des liaisons dans lesquelles ces différents sites sont engagés. C'est

notamment le cas des sites Si-O-Si, qui ne sont pas identiques dans les deux structures, en contradiction avec l'approche des modèles de type bond-type. Ici, des analyses structurales sur d'autres matériaux semblent nécessaires pour dégager des principes reliant le facteur β d'un site à ses caractéristiques structurales. Dans le cas de l'hydrogène, deux relations empiriques ont été proposées. L'une, par [Graham et al. \(1980\)](#), stipule que le partage de l'hydrogène entre des matériaux contenant des liaisons hydrogène est reliée à la longueur de ces liaisons dans chaque matériau. Cette relation s'est montrée relativement bien respectée pour les facteurs β de sites présentant des liaisons hydrogène différentes, dans la gibbsite. On a également pu montrer que le facteur β d'un site dépendait beaucoup du type de liaison hydrogène formé, et qu'il pouvait beaucoup varier d'un site à l'autre dans un même matériau. L'autre relation empirique, proposée par [Suzuoki and Epstein \(1976\)](#), stipule qu'à haute température, le partage minéral-eau pour un minéral sans liaison hydrogène suit une loi linéaire en fonction de T^{-2} . Le partage site-vapeur de l'hydrogène interne de la lizardite suit bien une loi linéaire à haute température, qui semble caractéristique des hydrogènes sans liaison hydrogène. On est cependant loin de retrouver la relation proposée par [Suzuoki and Epstein \(1976\)](#), et des études supplémentaires semblent nécessaires.

Dans ce travail, on propose par ailleurs un autre type d'analyse, baptisé analyse vibrationnelle, qui permet de relier le facteur β d'un matériau aux caractéristiques de son spectre vibrationnel. Cette analyse permet de mettre en évidence les modes vibrationnels importants pour le partage d'un élément donné. Quoique ce genre d'analyse nécessiterait des développements afin de permettre des conclusions plus précises, et notamment une attribution précise de la nature des modes impliqués, elle permet déjà de remarquer l'importance de la contribution de certains d'entre eux. On a notamment pu mettre en évidence l'importance des modes d'élongation des liaisons Si-O pour le partage de l'oxygène et du silicium dans le quartz, la kaolinite et la lizardite. Dans le cas du partage de l'hydrogène, on remarque la prédominance de la contribution des modes d'élongation des groupes hydroxyle et des modes de bending (flexion). Il faudrait cependant étudier la variation de cette contribution avec la température, car on s'attend à ce qu'à plus haute température, la contribution des modes d'élongation devienne prédominante.

En conclusion, cette étude portant sur de nombreux systèmes, très étudiés en sciences de la Terre, nous a permis à la fois de valider une approche *ab initio*, donc prédictive, du calcul du partage isotopique, et, en nous appuyant sur cette prédictivité, de proposer des interprétations nouvelles aux courbes dérivées expérimentalement. Elle offre par ailleurs une grande liberté qui permet notamment de juger les approches empiriques proposées dans la littérature.

Remerciements

Je remercie mon directeur de thèse, Francesco Mauri, pour toutes les idées qu'il a pu mettre dans cette thèse, Etienne Balan et Michele Lazzeri, mes deux co-directeurs, le premier pour son savoir des problématiques importantes en Sciences de la Terre, qui ont déterminé le choix des systèmes que j'ai pu étudié, le deuxième pour les nombreuses heures qu'il a consacré à m'aider à résoudre mes problèmes numériques et théoriques, et Bernard Capelle, directeur du laboratoire, pour avoir su permettre à des approches très "interdisciplinaires" d'être possibles. Je remercie également Pierre Agrinier et Sandro Scandolo, les rapporteurs de mon jury de thèse, Claude Delalande et Bruno Reynard, les examinateurs du même jury, pour avoir consacré une partie de leur temps à juger mon travail de thèse de leurs différents points de vue. Je remercie aussi Marco Saitta, Stephan Klotz, Bernard Roulet, Franck Poitrasson, Francois Guyot, Marc Javoy, avec qui j'ai eu (et aurais encore, très certainement) de fructueuses discussions. Je remercie Vincent Calvez et Martial Hue, mes "conseillers ès mathématiques". Je remercie aussi Angèle Ricolleau, Coralie Weigel, Marion Bardy, Agnès El Maleh, Chloé Fourdrin et Martine Méheut pour le soutien qu'elles ont su m'apporter, du début à la fin de cette thèse. Ainsi que Philippe, Farid, Nicolas², James, Guillaume, Jean-Claude et les autres... Mille fois merci à tous !

Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme.

Annexe A

Différentes formules pour le facteur de partage isotopique

A.1 Préliminaires

L'expression communément utilisée pour le facteur de partage isotopique est l'expression suivante :

$$\beta(\text{AY}_N, Y) = \left(\frac{m_a}{m_b}\right)^{3/2} \left(\frac{Q(\text{AY}_N^b)}{Q(\text{AY}_N^a)}\right)^{1/N}$$

Cette expression a été, à l'origine, dérivée pour des molécules simples ne contenant que des sites équivalents, et en faisant l'hypothèse d'une répartition aléatoire des isotopes parmi les différents sites.

Elle a été ensuite étendue à des systèmes plus complexes (quartz : Kawabe 78 ; Kieffer 82), pour lesquels elle marche plutôt bien, bien que les hypothèses de départ ne soient pas a priori vérifiées. La première ambition de ce chapitre est d'aller au-delà de ces hypothèses afin d'évaluer leurs limites de validité.

Cette approximation est par ailleurs insuffisante dans certains cas, essentiellement dans le cas du partage de l'hydrogène (facteurs β de H_2O , CH_4 , NH_3 par exemple). Les auteurs proposent alors un terme correctif, appelé le "facteur d'excès" (excess factor, Bottinga, 1968, Richet et al., 1977) faisant intervenir plusieurs constantes d'échange ainsi que le rapport isotopique naturel du deutérium.

La deuxième ambition de ce chapitre est d'établir une formule qui est valable même dans ces cas limites, sans avoir recours à un facteur correctif.

La formule trouvée repose dans un premier temps sur une décomposition du facteur β en une somme de facteurs β relatifs à chaque site pris séparément. Ce type de décomposition peut servir à envisager d'autres problèmes, comme la contribution des isotopes rares non échangés sur le facteur β , ou d'envisager le problème de la localité du facteur β . On va tout d'abord présenter les principes de ce type de décomposition.

Ensuite, on présentera comment calculer le facteur β relatif à un site. Afin de pouvoir dépasser l'hypothèse de la répartition aléatoire des isotopes parmi les différents sites possibles, on basera notre raisonnement sur l'énergie libre canonique des différentes espèces impliquées pour calculer le facteur β . Dans ce cadre, l'hypothèse de répartition aléatoire est équivalent à considérer que l'énergie libre de substitution d'un isotope sur un site donné ne dépend pas de la nature ce site, ni de son environnement isotopique.

On raisonnera d'abord sur une molécule ne contenant que deux sites de substitution

possibles, non équivalents. On généralisera ensuite au cas d'une molécule à n sites puis d'une "grosse molécule", ou d'un solide infini.

A.2 Décompositions, "site par site" et autres.

A.2.1 Décomposition site par site.

Pour calculer le facteur β d'un matériau (molécule ou solide) contenant plusieurs sites de nature différente, il est souhaitable de pouvoir considérer séparément la composition isotopique sur chaque site. Soit un gaz moléculaire constitué de n_m molécules AY_N , ou un solide constitué de n_m mailles de composition notée AY_N , chaque maille/molécule contenant N sites, identifiés par un indice i , pouvant contenir un isotope Y^a ou Y^b . On peut écrire :

$$n_{b,tot} = \sum_{i=1,N} n_{b,i}, \quad (\text{A.1})$$

où $n_{b,tot}$ est le nombre total d'isotopes Y^b , $n_{b,i}$ le nombre total d'isotopes Y^b sur le site i . Soit encore,

$$\frac{n_{b,tot}}{N \times n_m} = \frac{1}{N} \sum_{i=1,N} \frac{n_{b,i}}{n_m}, \quad (\text{A.2})$$

or $N \times n_m$ correspond au nombre total de sites dans le matériau, et n_m au nombre de sites du type i : on a autant de sites du type i que de mailles/molécules. Pour mieux faire apparaître les compositions isotopiques relatives à chaque site, on récrit (A.2) :

$$\left[\frac{n_b}{n_s} \right]_{tot} = \frac{1}{N} \sum_{i=1,N} \left[\frac{n_b}{n_s} \right]_i, \quad (\text{A.3})$$

où le membre de gauche correspond à la proportion globale d'isotopes Y^b (par rapport au nombre de sites), et le membre de droite la somme des proportions d'isotopes Y^b sur chaque site. Comme tous les sites sont occupés, $n_s = n_b + n_a$, que ce soit pour les quantités totales ou relatives à un site donné. Or, comme l'isotope Y^b est rare, on a $n_b \ll n_a$, et donc $n_s \approx n_a$, et la formule (A.3) est équivalente au premier ordre à :

$$\left[\frac{n_b}{n_a} \right]_{tot} = \frac{1}{N} \sum_{i=1,N} \left[\frac{n_b}{n_a} \right]_i, \quad (\text{A.4})$$

ce qui nous donne ce que l'on veut, à savoir que le rapport isotopique total est égal à la moyenne arithmétique des rapports isotopiques sur chaque site. En termes de facteurs β , on aura :

$$\beta_{tot} = \frac{1}{N} \sum_{i=1,N} \beta_i, \quad (\text{A.5})$$

avec :

$$\beta_i = \left[\frac{n_b}{n_a} \right]_i \left[\frac{n_a}{n_b} \right]_g,$$

où $\left[\frac{n_b}{n_a} \right]_g$ est le rapport isotopique "standard" de l'isotope concerné.

Il est cependant nécessaire d'avoir une idée de la précision de cette formule. Tout d'abord, si tous les sites sont équivalents, la formule (A.4) est exacte, car quelque soit i , on aura :

$$\left[\frac{n_b}{n_a} \right]_i = \left[\frac{n_b}{n_a} \right]_{\text{tot}} .$$

Pour deux sites non équivalents, on peut récrire (A.4) :

$$\frac{n_{b,1} + n_{b,2}}{n_{a,1} + n_{a,2}} = \frac{1}{2} \left(\frac{n_{b,1}}{n_{a,1}} + \frac{n_{b,2}}{n_{a,2}} \right), \quad (\text{A.6})$$

avec $n_{x,i}$ le nombre d'isotopes Y^x sur le site i , $x=a,b$, $i=1,2$. Par ailleurs, on peut écrire de manière exacte, en tenant compte du fait que $n_{a,1} - n_{a,2} = n_{b,2} - n_{b,1}$:

$$\frac{n_{b,1} + n_{b,2}}{n_{a,1} + n_{a,2}} - \frac{1}{2} \left(\frac{n_{b,1}}{n_{a,1}} + \frac{n_{b,2}}{n_{a,2}} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{n_{b,1}}{n_{a,1}} - \frac{n_{b,2}}{n_{a,2}} \right) \left(\frac{n_{b,2} - n_{b,1}}{n_{a,1} + n_{a,2}} \right). \quad (\text{A.7})$$

Si on considère que $n_{a,1} + n_{a,2} \approx 2n_{a,1} \approx 2n_{a,2}$, (A.7) se récrit, en reprenant les notations de (A.3) :

$$\left[\frac{n_b}{n_a} \right]_{\text{tot}} - \frac{1}{2} \left(\left[\frac{n_b}{n_a} \right]_1 + \left[\frac{n_b}{n_a} \right]_2 \right) \approx -\frac{1}{4} \left(\left[\frac{n_b}{n_a} \right]_1 - \left[\frac{n_b}{n_a} \right]_2 \right)^2 \quad (\text{A.8})$$

En termes de facteur β , cela donne :

$$\beta_{\text{tot}} - \frac{1}{2} (\beta_1 + \beta_2) \approx -\frac{1}{4} (\beta_1 - \beta_2)^2 \left[\frac{n_b}{n_a} \right]_g. \quad (\text{A.9})$$

La décomposition site par site est donc valide si les facteurs β des deux sites sont suffisamment peu différents. Pour prendre le cas le plus extrême qu'on a pu rencontrer dans cette étude, la lizardite (cf 5.2), pour laquelle le facteur β de l'hydroxyle interne $\beta_1 = 14.7459$ était très différent des trois autres : $\beta_2 = 15.8779$ (à 0°C), si on considère un matériau avec seulement deux sites aussi différents pour l'hydrogène, la différence (A.9) vaudra $-5.1 \cdot 10^{-5}$, pour un facteur β d'environ 15 (soit 0.003‰ d'erreur sur $\ln \beta$). En règle générale, les différences entre facteurs β relatifs à un site sont bien plus faibles, et l'erreur que l'on fait en décomposant site par site est totalement négligeable.

Une formule similaire à (A.9) peut être dérivée pour un nombre N quelconque de sites. On commence par écrire une formule généralisant (A.7) pour N sites :

$$\frac{\sum_i n_{b,i}}{\sum_i n_{a,i}} - \frac{1}{N} \left(\sum_i \frac{n_{b,i}}{n_{a,i}} \right) = \frac{1}{2N \sum_i n_{a,i}} \left(\sum_i \sum_j \left(\frac{n_{b,i}}{n_{a,i}} - \frac{n_{b,j}}{n_{a,j}} \right) (n_{b,j} - n_{b,i}) \right) \quad (\text{A.10})$$

avec $n_{x,i}$ le nombre d'isotopes Y^x sur le site i , $x=a,b$, $i,j=1,N$.

En considérant $\sum_i n_{a,i} \approx N \times n_{a,j}$ quelque soit j , on trouve :

$$\frac{\sum_i n_{b,i}}{\sum_i n_{a,i}} - \frac{1}{N} \left(\sum_i \frac{n_{b,i}}{n_{a,i}} \right) \approx -\frac{1}{2N^2} \sum_i \sum_j \left(\frac{n_{b,i}}{n_{a,i}} - \frac{n_{b,j}}{n_{a,j}} \right)^2 \quad (\text{A.11})$$

soit, en termes de facteurs β ,

$$\begin{aligned}
\beta_{tot} - \frac{1}{N} \left(\sum_i \beta_i \right) &\approx -\frac{1}{2N^2} \sum_i \sum_j (\beta_i - \beta_j)^2 \left[\frac{n_b}{n_a} \right]_g \\
&\approx -\frac{1}{2} \langle (\beta_i - \beta_j)^2 \rangle_{i,j \neq i} \left(1 - \frac{1}{N} \right) \left[\frac{n_b}{n_a} \right]_g, \quad (\text{A.12})
\end{aligned}$$

avec $\langle (\beta_i - \beta_j)^2 \rangle_{i,j \neq i}$ la valeur moyenne de $(\beta_i - \beta_j)^2$, le terme $1 - 1/N$ apparaissant du fait que la double somme $\sum_i \sum_j$ contient $N(N-1)$ termes. On retrouve donc une forme très proche de (A.9) (et égale à celle-ci pour $N=2$).

Dans le cas de la lizardite, où on avait en fait 4 sites et non deux, avec $\beta_1 = 14.7429$ et $\beta_{2,3,4} = 15.8779$ (à 0°C), la différence (A.12) va en fait valoir $-3.8 \cdot 10^{-5}$ au lieu de $-5.1 \cdot 10^{-5}$, ce qui ne change pas grand chose.

A.2.2 Décomposition "locale".

Pour traduire le fait que la composition isotopique sur le site i d'une molécule, ou d'un solide (noté $A(u_i)$, $u_i = Y^a, Y^b, i=1, N$) ne dépend pas de l'isotope présent sur un site "lointains" d'indice j , $|j - i| > p$, on peut écrire une formule similaire à (A.3) :

$$\left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_{i,tot} = P(u_j = Y^a) \left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_{i|_{u_j=Y^a}} + P(u_j = Y^b) \left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_{i|_{u_j=Y^b}}, \quad (\text{A.13})$$

où $P(u_j = Y^a/Y^b)$ est la proportion de molécules dont le site j est occupé par un isotope Y^a/Y^b , et

$$\left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_{i|_{u_j=Y^a}}$$

est la proportion d'isotopes Y^b sur le site i pour le sous-ensemble des molécules dont le site j est occupé par un isotope Y^a . On n'a fait que couper notre gaz de molécules en deux, en considérant séparément les molécules ayant un site j occupé par Y^a et celles ayant un site j occupé par Y^b .

Cette équation peut se voir de manière probabiliste : $P(u_j = Y^a)$ est la probabilité que la molécule ait un site j occupé par un isotope Y^a ,

$$\left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_{i|_{u_j=Y^a}}$$

étant la proportion d'isotopes Y^b sur le site i sachant que le site j est occupé par un isotope Y^a . Si la composition isotopique du site i ne dépend pas de l'état du site j , alors :

$$\left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_{i|_{u_j=Y^a}} = \left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_{i|_{u_j=Y^b}}, \quad (\text{A.14})$$

et (A.13) donne, sachant que $P(u_j = Y^a) + P(u_j = Y^b) = 1$:

$$\left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_{i,tot} = \left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_{i|_{u_j=Y^a}}. \quad (\text{A.15})$$

On peut refaire la même chose avec un autre site j' "lointain", pour le membre de droite de (A.15) :

$$\left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_i \Big|_{u_j=Y^a} = \left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_i \Big|_{u_j=Y^a} \Big|_{u_{j'}=Y^a} = \left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_i \Big|_{u_j, u_{j'}=Y^a} . \quad (\text{A.16})$$

Et donc, en considérant cette fois tous les sites j tels que $|j - i| > p$, on aura :

$$\left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_{i,tot} = \left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_i \Big|_{\{u_j=Y^a, |j-i|>p\}} . \quad (\text{A.17})$$

En refaisant la même chose avec Y^a , on a :

$$\left[\frac{n_{Y^a}}{n_s} \right]_{i,tot} = \left[\frac{n_{Y^a}}{n_s} \right]_i \Big|_{\{u_j=Y^a, |j-i|>p\}} . \quad (\text{A.18})$$

En combinant les deux équations (A.17) et (A.18), on trouve la formule exacte :

$$\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_{i,tot} = \left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_i \Big|_{\{u_j=Y^a, |j-i|>p\}} . \quad (\text{A.19})$$

En termes de facteurs β , on peut écrire, toujours de façon rigoureusement exacte :

$$\beta_{i,tot} = \beta_{i, \{u_j=Y^a, |j-i|>p\}} \quad (\text{A.20})$$

Cette formule signifie simplement que si la composition isotopique d'un site i ne dépend pas de l'état de la molécule sur des sites j à une certaine distance, on peut évaluer le facteur β en ne considérant que les molécules ayant des isotopes Y^a sur tous les sites j.

A.2.3 Décomposition sur différents isotopomères.

De même qu'on a décomposé notre rapport isotopique sur différents sites ou suivant la nature des isotopes présents sur un site donné (autre que celui du rapport isotopique), on peut décomposer le rapport isotopique suivant la nature de l'isotope d'un autre élément que Y. Supposant donc une molécule/ une maille AZY_N possédant N sites pouvant être occupés par Y^a ou Y^b , ainsi qu'un élément Z pouvant être sous deux formes isotopiques Z^a ou Z^b , tel que la nature de cet isotope est susceptible d'influencer la valeur de la constante d'échange sur un site, on peut décomposer la composition isotopique de l'élément Y, en considérant séparément les espèces portant un Z^a ou un Z^b :

$$\left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_{tot} = P(Z = Z^a) \left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right] \Big|_{Z=Z^a} + P(Z = Z^b) \left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right] \Big|_{Z=Z^b} , \quad (\text{A.21})$$

où $P(Z = Z^a)$ est la proportion de molécules ayant un isotope Z^a sur le site de l'élément Z, et

$$\left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right] \Big|_{Z=Z^a}$$

est la fraction de sites occupés par l'isotope Y^b sur l'ensemble des molécules/mailles ayant un isotope Z^a sur le site de l'élément Z.

En tenant compte du fait que $P(Z = Z^a) + P(Z = Z^b) = 1$, on peut remettre (A.21) sous la forme :

$$\left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_{tot} - \left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_{Z=Z^a} = P(Z = Z^b) \left(\left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_{Z=Z^b} - \left[\frac{n_{Y^b}}{n_s} \right]_{Z=Z^a} \right), \quad (\text{A.22})$$

où l'on a pris soin de mettre ensemble les termes de même ordre de grandeur ($P(Z = Z^b)$ est a priori petit).

En considérant que cette équation est aussi valable pour les facteurs β , comme on l'avait fait pour dériver (A.5), on aura :

$$\beta_{tot} - \beta_{Z=Z^a} = P(Z = Z^b) (\beta_{Z=Z^b} - \beta_{Z=Z^a}), \quad (\text{A.23})$$

Ce qui signifie que l'erreur que l'on fait en évaluant le facteur β en considérant seulement les molécules portant un Z^a est donné par le membre de droite de (A.23).

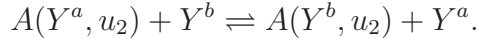
A.3 Cas d'une molécule à deux sites

On considère une molécule AY_1Y_2 avec deux sites de substitution pour l'élément Y présent sous deux formes isotopiques Y^a et Y^b . On veut calculer le facteur β de cette molécule, à savoir la grandeur (1.1). On notera $A(u_1, u_2)$ une espèce isotopique de cette molécule, avec u_i l'isotope présent sur le site d'indice $i=1,2$: $u_i = Y^a$ ou Y^b . On appellera $F(u_1, u_2)$ l'énergie libre et $Q(u_1, u_2)$ la fonction de partition de cette molécule.

On rappelle que les deux grandeurs sont reliées par la relation :

$$F(u_1, u_2) = -kT \ln Q(u_1, u_2).$$

On considère la réaction d'échange sur le site 1 :



On note $\Delta F_1(u_2)$ la variation d'énergie libre associée à cette réaction, qu'on appellera énergie libre d'échange, et $K_1(u_2)$ la constante de la réaction, appelée constante d'échange. D'après (1.64) et (1.65), on a :

$$\Delta F_1(u_2) = F(Y^b, u_2) - F(Y^a, u_2) + \frac{3}{2} \ln \frac{m_b}{m_a} \quad (\text{A.24})$$

$$K_1(u_2) = \left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y^b, u_2) - F(Y^a, u_2))} = \left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} \frac{Q(Y^b, u_2)}{Q(Y^a, u_2)} \quad (\text{A.25})$$

où $m_{a/b}$ est la masse de l'isotope $Y^{a/b}$.

On définit ensuite la moyenne K_1^o et l'écart entre les deux valeurs prises par $K_1(u_2)$, qu'on notera $2K_1^o \epsilon_1$:

$$K_1^o = \frac{1}{2} \left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} \left(e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y^b, Y^b) - F(Y^b, Y^a))} + e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y^a, Y^b) - F(Y^a, Y^a))} \right) \quad (\text{A.26})$$

$$2K_1^o \epsilon_1 = \left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} \left| e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y^b, Y^b) - F(Y^b, Y^a))} - e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y^a, Y^b) - F(Y^a, Y^a))} \right| \quad (\text{A.27})$$

ϵ_1 mesure donc la variation relative de la constante d'échange $K_1(u_2)$ sur le site 1, en fonction de la nature de l'isotope présent sur le deuxième site ¹. K_2° et ϵ_2 sont définis de la même manière pour le second site.

Loi 1 *Pour une molécule contenant deux sites, on peut écrire, pour le facteur β relatif au site 1,*

$$\left| \frac{\beta(\text{AY}_2(1), Y)}{K_1(Y^a)} - 1 \right| \lesssim 2 \frac{n_b}{n_a} K_2^\circ \epsilon_2, \quad (\text{A.28})$$

avec $\frac{n_b}{n_a}$ le rapport isotopique "standard" pour le couple Y^b/Y^a , $K_1(Y^a)$ la constante d'échange sur le site 1, le site 2 étant occupé par un Y^a (cf équation A.25), et K_2° , ϵ_2 définis par les équations (A.26) et (A.27).

Si de plus on considère la décomposition site par site du facteur β (équation (A.5)) comme exacte, on peut aussi écrire :

$$\left| \frac{\beta(\text{AY}_2, Y)}{1/2(K_1(Y^a) + K_2(Y^a))} - 1 \right| \lesssim 2 \frac{n_b}{n_a} \max_{i=1,2} \{K_i^\circ \epsilon_i\}, \quad (\text{A.29})$$

Ce qui peut aussi s'écrire :

$$\left| \ln \beta(\text{AY}_2, Y) - \ln \left(\frac{1}{2} \left(\frac{m_a}{m_b} \right)^{3/2} \left(\frac{Q(Y^b, Y^a)}{Q(Y^a, Y^a)} + \frac{Q(Y^a, Y^b)}{Q(Y^a, Y^a)} \right) \right) \right| \lesssim 2 \frac{n_b}{n_a} \max_{i=1,2} \{K_i^\circ \epsilon_i\}, \quad (\text{A.30})$$

Ce qui signifie qu'on peut écrire :

$$\beta(\text{AY}_2, Y) = \frac{1}{2} \left(\frac{m_a}{m_b} \right)^{3/2} \left(\frac{Q(Y^b, Y^a)}{Q(Y^a, Y^a)} + \frac{Q(Y^a, Y^b)}{Q(Y^a, Y^a)} \right), \quad (\text{A.31})$$

et que l'erreur qu'on commet en écrivant cela est de l'ordre de $2 \frac{n_b}{n_a} \max_{i=1,2} \{K_i^\circ \epsilon_i\}$, en termes de $\ln \beta$ (ou, ce qui revient au même, en termes d'erreur relative sur β).

Loi 2 *Dans le cas où l'on considère que l'énergie libre d'échange sur un site est indépendante de l'isotope présent sur l'autre site, on a :*

$$\beta(\text{AY}_2, Y) = \frac{1}{2} \left(\frac{m_a}{m_b} \right)^{3/2} \left(\frac{Q(Y^b, Y^a)}{Q(Y^a, Y^a)} + \frac{Q(Y^a, Y^b)}{Q(Y^a, Y^a)} \right), \quad (\text{A.32})$$

Loi 3 *Dans le cas où l'on considère que l'énergie libre d'échange sur un site est indépendante de l'isotope présent sur l'autre site, on a aussi :*

$$\frac{Q(Y^b, Y^b)}{Q(Y^a, Y^a)} = \frac{Q(Y^a, Y^b)}{Q(Y^a, Y^a)} \times \frac{Q(Y^b, Y^a)}{Q(Y^a, Y^a)}, \quad (\text{A.33})$$

Démonstration

Partant de (1.1), on peut exprimer le facteur β en fonction des concentrations des différentes espèces isotopiques possibles :

¹Comme la substitution sur un site donné entraîne une variation d'énergie libre qui dépend peu de l'environnement du site (i.e. de la nature des isotopes présents sur les sites entourant ce site) au premier ordre, on a a priori $\epsilon_1 \ll 1$.

$$\beta(\text{AY}_2, Y) = \frac{\frac{2[\text{AY}_1^b \text{Y}_2^b] + [\text{AY}_1^b \text{Y}_2^a] + [\text{AY}_1^a \text{Y}_2^b]}{2[\text{AY}_1^a \text{Y}_2^a] + [\text{AY}_1^b \text{Y}_2^a] + [\text{AY}_1^a \text{Y}_2^b]}}{\left(\frac{[\text{Y}^b]}{[\text{Y}^a]}\right)_g} \quad (\text{A.34})$$

Si l'on veut tenir compte de l'inéquivalence des deux sites, il vaut mieux traiter séparément le partage sur les deux sites, ce que l'on fait en considérant que le rapport isotopique est la moyenne arithmétique des rapports isotopiques relatifs à un site donné (cf A.2.1) :

$$\beta(\text{AY}_2, Y) = \frac{1}{2} \left[\frac{\left[\frac{n_{\text{Y}^b}}{n_{\text{Y}^a}}\right]_{\text{A},1}}{\left[\frac{n_{\text{Y}^b}}{n_{\text{Y}^a}}\right]_g} + \frac{\left[\frac{n_{\text{Y}^b}}{n_{\text{Y}^a}}\right]_{\text{A},2}}{\left[\frac{n_{\text{Y}^b}}{n_{\text{Y}^a}}\right]_g} \right] = \frac{1}{2} [\beta_1 + \beta_2] \quad (\text{A.35})$$

où $\left[\frac{n_{\text{Y}^b}}{n_{\text{Y}^a}}\right]_{\text{A},i}$ est le rapport isotopique sur le site i uniquement ($i=1,2$).

On a alors :

$$\beta_1 = \frac{\frac{[\text{AY}_1^b \text{Y}_2^b] + [\text{AY}_1^b \text{Y}_2^a]}{[\text{AY}_1^a \text{Y}_2^a] + [\text{AY}_1^a \text{Y}_2^b]}}{\left(\frac{[\text{Y}^b]}{[\text{Y}^a]}\right)_g} \quad (\text{A.36})$$

On considère, dans la représentation grand-canonique, l'équilibre de la molécule avec deux réservoirs de gaz monoatomique : un de Y^a à la densité n_a , et l'autre de Y^b à la densité n_b .

La probabilité $P(u_1, u_2)$ pour la molécule d'être dans l'état $\text{A}(u_1, u_2)$ ($u_i \in \{\text{Y}^a, \text{Y}^b\}$) lors du contact avec les réservoirs vérifie :

$$P(u_1, u_2) \propto e^{-\frac{1}{\tau}(F(u_1, u_2) - \mu_b N_b - \mu_a N_a)}, \quad (\text{A.37})$$

où $F(u_1, u_2)$ est l'énergie libre de la molécule $\text{A}(u_1, u_2)$, N_x est le nombre d'atomes Y^x dans la molécule, μ_x est le potentiel du réservoir et $\tau = kT$.

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.

On peut donc récrire (A.37) :

$$P(u_1, u_2) \propto \left(\frac{n_b}{m_b^{3/2}}\right)^{N_b} \left(\frac{n_a}{m_a^{3/2}}\right)^{N_a} e^{-\frac{1}{\tau}F(u_1, u_2)}, \quad (\text{A.38})$$

où on note $m_{a/b}$ la masse de l'isotope $\text{Y}^{a/b}$. Prenant l'exemple de $P(\text{Y}^b, \text{Y}^a)$, pour laquelle $N_b = 1, N_a = 1$, on a :

$$P(\text{Y}^b, \text{Y}^a) \propto \frac{n_a n_b}{(m_a m_b)^{3/2}} e^{-\frac{1}{\tau}(F(\text{Y}^b, \text{Y}^a))}. \quad (\text{A.39})$$

Les formules (A.34) et (A.36) précédemment dérivées sont bien évidemment toujours valides si l'on remplace les concentrations des différentes espèces par la probabilité que la molécule soit dans cet état.

Si les deux sites ne sont pas équivalents, Eq.(A.36) donne :

$$\beta_1 = \frac{P(Y^b, Y^a) + P(Y^b, Y^b)}{P(Y^a, Y^b) + P(Y^a, Y^a)} \times \frac{n_a}{n_b} \quad (\text{A.40})$$

d'où :

$$\beta_1 = \frac{\frac{n_a n_b}{(m_a m_b)^{3/2}} e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^b, Y^a)} + \frac{n_b^2}{m_b^3} e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^b, Y^b)}}{\frac{n_a n_b}{(m_a m_b)^{3/2}} e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^a, Y^b)} + \frac{n_a^2}{m_a^3} e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^a, Y^a)}} \times \frac{n_a}{n_b}, \quad (\text{A.41})$$

Loi 1

Partant de Eq.(A.41), en factorisant $\frac{n_a n_b}{(m_a m_b)^{3/2}} e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^b, Y^a)}$ au numérateur et $\frac{n_a^2}{m_a^3} e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^a, Y^a)}$ au dénominateur, on trouve :

$$\beta_1 = \underbrace{\left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y^b, Y^a) - F(Y^a, Y^a))}}_{K_1(Y^a)} \times \frac{1 + \left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} \frac{n_b}{n_a} e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y^b, Y^b) - F(Y^b, Y^a))}}{1 + \left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} \frac{n_b}{n_a} e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y^a, Y^b) - F(Y^a, Y^a))}}, \quad (\text{A.42})$$

où $K_1(Y^a)$ est la constante d'échange sur le site 1, le site 2 étant occupé par Y^a (cf (A.25)). On veut simplifier cette expression pour savoir à quelle condition $\beta_1 \approx K_1(Y^a)$.

Le plus simple pour ce faire est d'encadrer les termes $e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y^b, Y^b) - F(Y^b, Y^a))}$ et $e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y^a, Y^b) - F(Y^a, Y^a))}$, ce qui nous permettra ensuite d'encadrer $\frac{\beta_1}{K_1(Y^a)}$. Ces termes correspondent à des constantes d'échange sur le site 2. ²

On peut écrire :

$$K_2^o(1 - \epsilon_2) \leq \left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{\tau} (F(u_1, Y^b) - F(u_1, Y^a))} \leq K_2^o(1 + \epsilon_2), \text{ pour } u_1 \in \{Y^a, Y^b\} \quad (\text{A.43})$$

où K_2^o et ϵ_2 ont été définis précédemment (équations (A.26) et (A.27)).

On obtient donc l'encadrement :

$$\frac{1 + \frac{n_b}{n_a} K_2^o(1 - \epsilon_2)}{1 + \frac{n_b}{n_a} K_2^o(1 + \epsilon_2)} \leq \frac{\beta_1}{K_1(Y^a)} \leq \frac{1 + \frac{n_b}{n_a} K_2^o(1 + \epsilon_2)}{1 + \frac{n_b}{n_a} K_2^o(1 - \epsilon_2)} \quad (\text{A.44})$$

On peut développer au premier ordre en $\frac{n_b}{n_a} K_2^o(1 - \epsilon_2)$ car $\frac{n_b}{n_a} \ll 1$, mais il est en fait beaucoup plus intéressant de factoriser $1 + \frac{n_b}{n_a} K_2^o$, car cela nous permet de nous servir du fait que $\epsilon_2 \ll 1$ a priori. On a donc :

$$\frac{1 - \frac{n_b}{n_a} K_2^o \epsilon_2}{1 + \frac{n_b}{n_a} K_2^o \epsilon_2} \leq \frac{\beta_1}{K_1(Y^a)} \leq \frac{1 + \frac{n_b}{n_a} K_2^o \epsilon_2}{1 - \frac{n_b}{n_a} K_2^o \epsilon_2}, \quad (\text{A.45})$$

avec :

$$K_2^o = \frac{K_2^o}{1 + \frac{n_b}{n_a} K_2^o} \quad (\text{A.46})$$

²On pourrait bien évidemment se contenter de simplifier par les termes contenant n_b/n_a au numérateur et au dénominateur de (A.42), mais ceci pose de nombreux problèmes pour généraliser à une molécule à n sites ou à un solide infini. On a donc choisi un encadrement plus "serré", et plus facilement généralisable

soit, en faisant un développement limité au premier ordre en $\frac{n_b}{n_a} K'_2 \epsilon_2$:

$$1 - 2K'_2 \frac{n_b}{n_a} \epsilon_2 \leq \frac{\beta_1}{K_1(Y^a)} \leq 1 + 2K'_2 \frac{n_b}{n_a} \epsilon_2, \quad (\text{A.47})$$

En ne gardant que les termes du premier ordre en $\frac{n_b}{n_a}$ on peut écrire $K'_2 \approx K_2^o$, afin de mettre (A.47) sous la forme recherchée :

$$\left| \frac{\beta_1}{K_1(Y^a)} - 1 \right| \lesssim 2K_2^o \frac{n_b}{n_a} \epsilon_2, \quad (\text{A.48})$$

ce qui démontre (A.28).

Pour β_2 , on a la même équation en inversant les indices. Pour exprimer une relation similaire pour le facteur β total, on écrit un encadrement, similaire à (A.47), mais valable quelque soit le site :

$$1 - 2 \frac{n_b}{n_a} \max_{i=1,2} \{K'_i \epsilon_i\} \leq \frac{\beta_i}{K_i(Y^a)} \leq 1 + 2 \frac{n_b}{n_a} \max_{i=1,2} \{K'_i \epsilon_i\}, \quad (\text{A.49})$$

où K'_i est défini comme K'_2 (équation (A.46)). On peut alors écrire :

$$(\dots) \leq \frac{1}{2} (\beta_1 + \beta_2) \leq \left(\frac{1}{2} (K_1(Y^a) + K_2(Y^a)) \right) \left(1 + 2 \frac{n_b}{n_a} \max_{i=1,2} \{K'_i \epsilon_i\} \right) \quad (\text{A.50})$$

et en supposant la décomposition site par site (A.35) exacte, en prenant $K'_i \approx K_i^o$ de manière à ne garder que les termes du premier ordre en $\frac{n_b}{n_a}$, on peut écrire :

$$\left| \frac{\beta(AY_2, Y)}{1/2(K_1(Y^a) + K_2(Y^a))} - 1 \right| \lesssim 2 \frac{n_b}{n_a} \max_{i=1,2} \{K_o^i \epsilon_i\}, \quad (\text{A.51})$$

ce qui démontre (A.29).

Comme pour une quantité a proche de 1 on a : $a - 1 \approx \ln a$, (A.51) peut se récrire :

$$\left| \ln \beta(AY_2, Y) - \ln \left(\frac{1}{2} (K_1(Y^a) + K_2(Y^a)) \right) \right| \lesssim 2 \frac{n_b}{n_a} \max_{i=1,2} \{K_o^i \epsilon_i\}, \quad (\text{A.52})$$

ce qui, en tenant compte de l'expression des constantes d'échange $K_1(Y^a)$ et $K_2(Y^a)$ en fonction des fonctions de partition des différentes espèces (équation (A.25)), démontre (A.30).

Loi 2

Si on suppose que l'énergie libre d'échange sur un site est indépendante de l'isotope présent sur l'autre site, on aura :

$$\epsilon_1 = 0, \quad \epsilon_2 = 0,$$

où ϵ_1, ϵ_2 sont définis par (A.27). On a donc $\epsilon_1 = 0$ et l'équation (A.47) permet d'écrire :

$$\beta_1 = K_1(Y^a) = \left(\frac{m_a}{m_b} \right)^{3/2} \frac{e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^b, Y^a)}}{e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^a, Y^a)}},$$

et donc :

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{m_a}{m_b} \right)^{3/2} \left(\frac{e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^b, Y^a)}}{e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^a, Y^a)}} + \frac{e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^a, Y^b)}}{e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^a, Y^a)}} \right). \quad (\text{A.53})$$

En termes de fonction de partition, cela donne :

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{m_a}{m_b} \right)^{3/2} \left(\frac{Q(Y^b, Y^a)}{Q(Y^a, Y^a)} + \frac{Q(Y^a, Y^b)}{Q(Y^a, Y^a)} \right)$$

Loi 3

Si l'énergie libre d'échange ne dépend pas de la nature - Y^a ou Y^b - de l'isotope sur l'autre site, on a $\Delta F_1(Y^a) = \Delta F_1(Y^b)$ et $\Delta F_2(Y^a) = \Delta F_2(Y^b)$, soit, compte tenu de l'équation (A.24) pour les énergies libres d'échange :

$$\begin{aligned} F(Y^a, Y^b) - F(Y^a, Y^a) &= F(Y^b, Y^b) - F(Y^b, Y^a) \\ \text{et } F(Y^b, Y^a) - F(Y^a, Y^a) &= F(Y^b, Y^b) - F(Y^a, Y^b) \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

Des relations (A.54) on tire : $F(Y^b, Y^b) = F(Y^b, Y^a) + F(Y^a, Y^b) - F(Y^a, Y^a)$. On a alors :

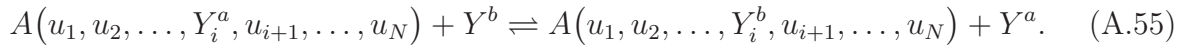
$$\frac{Q(Y^b, Y^b)}{Q(Y^a, Y^a)} \equiv \left(\frac{e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^b, Y^b)}}{e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^a, Y^a)}} \right) = \frac{e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^b, Y^a)}}{e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^a, Y^a)}} \times \frac{e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^a, Y^b)}}{e^{-\frac{1}{\tau} F(Y^a, Y^a)}} \equiv \frac{Q(Y^a, Y^b)}{Q(Y^a, Y^a)} \times \frac{Q(Y^b, Y^a)}{Q(Y^a, Y^a)}.$$

A.4 Cas d'une molécule possédant N sites de substitution

Soit une molécule AY_N avec N sites de substitution pour l'élément Y présent sous deux formes isotopiques distinctes Y^a et Y^b . On considère que tous les sites sont discernables. On notera $A((u_i)_{i=1, N})$, ou $A((u))$ une espèce isotopique de cette molécule, avec u_i l'isotope présent sur le site d'indice i : $u_i = Y^a$ ou Y^b . Et (u) est la suite des u_i . On notera $F((u))$ l'énergie libre de cette molécule et $Q((u))$ sa fonction de partition. On rappelle que les deux grandeurs sont reliées par la relation :

$$F((u)) = -kT \ln Q((u)).$$

On considère la réaction d'échange sur le site i :



Pour simplifier, on note :

$$A(u_1, u_2, \dots, Y_i^a, u_{i+1}, \dots, u_N) = A(Y_i^a, (\tilde{u})),$$

(\tilde{u}) étant la suite (u) privée de son $i^{\text{ème}}$ élément : $(\tilde{u}) = (u_j)_{j \neq i}$.

Et (A.55) peut se récrire de manière plus compacte :

$$A(Y_i^a, (\tilde{u})) + Y^b \rightleftharpoons A(Y_i^b, (\tilde{u})) + Y^a. \quad (\text{A.56})$$

On note $\Delta F_i(\check{u})$ la variation d'énergie libre associée à cette réaction, qu'on appellera énergie libre d'échange, et $K_i(\check{u})$ la constante de la réaction, appelée constante d'échange. D'après (1.64) et (1.65), on a :

$$\Delta F_i(\check{u}) = F(Y_i^b, (\check{u})) - F(Y_i^a, (\check{u})) + \frac{3}{2} \ln \frac{m_b}{m_a} \quad (\text{A.57})$$

et :

$$K_i(\check{u}) \equiv e^{-\frac{1}{\tau} \Delta F_i(\check{u})} = \left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y_i^b, (\check{u})) - F(Y_i^a, (\check{u})))} = \left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} \frac{Q(Y_i^b, (\check{u}))}{Q(Y_i^a, (\check{u}))}, \quad (\text{A.58})$$

où $F(Y_i^b, (\check{u}))$, $F(Y_i^a, (\check{u}))$, $Q(Y_i^b, (\check{u}))$, $Q(Y_i^a, (\check{u}))$ sont les énergies libres et les fonctions de partition de $A(Y_i^b, (\check{u}))$ et de $A(Y_i^a, (\check{u}))$, et m_x est la masse de l'isotope Y^x , $x=a,b$, et $\tau = kT$.

Pour un même site i , on définit la moyenne K_i^o de l'ensemble $\{K_i(\check{u})\}$, ainsi que l'étendue de $\{K_i(\check{u})\}$, c'est-à-dire la différence entre les valeur minimale et maximale, et qu'on note $2K_i^o \epsilon_i$, de manière à ce que ϵ_i mesure la variation relative des $K_i(\check{u})$:

$$K_i^o = \langle K_i(\check{u}) \rangle_{\{\check{u}\}} = \frac{1}{2^{N-1}} \left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} \sum_{\{\check{u}\}} e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y_i^b, (\check{u})) - F(Y_i^a, (\check{u})))}, \quad (\text{A.59})$$

$$2K_i^o \epsilon_i = \max_{\{\check{u}\}} \{K_i(\check{u})\} - \min_{\{\check{u}\}} \{K_i(\check{u})\}. \quad (\text{A.60})$$

Loi 4 Soit une molécule AY_N possédant N sites de substitution pour le couple Y^a/Y^b . On peut alors écrire :

$$\forall i \in \{1, N\}, \quad \left| \frac{\beta_i}{K_i(\check{Y}^a)} - 1 \right| \lesssim 2(N-1) \frac{n_b}{n_a} \times \max_j (K_j^o \epsilon_j) \quad (\text{A.61})$$

où β_i est le facteur β relatif au site i , $K_i(\check{Y}^a)$, défini par (A.58), est la constante d'échange sur le site i , tous les autres sites portant un isotope Y^a , K_i^o et ϵ_i sont définis par (A.59) et (A.60) et $\frac{n_b}{n_a}$ est le rapport isotopique "standard" pour le couple Y^a/Y^b . Si de plus on considère la décomposition site par site du facteur β (équation (A.5)) comme exacte, on peut aussi écrire :

$$\left| \frac{\beta(AY_N, Y)}{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N K_j(\check{Y}^a)} - 1 \right| \lesssim 2(N-1) \frac{n_b}{n_a} \times \max_j (K_j^o \epsilon_j) \quad (\text{A.62})$$

où $\beta(AY_N, Y)$ le facteur β de l'élément Y pour la molécule AY_N .

Autrement dit, à la condition que :

$$2(N-1) \frac{n_b}{n_a} \times \max_i (K_i^o \epsilon_i) \ll 1,$$

on peut écrire :

$$\beta(AY_N, Y) \approx \frac{1}{N} \left(\frac{m_a}{m_b} \right)^{3/2} \left(\sum_{j=1}^N \frac{Q(Y_j^b, (\check{Y}^a))}{Q((Y^a))} \right). \quad (\text{A.63})$$

$m_{a/b}$ est la masse de l'isotope $Y^{a/b}$, $Q(Y_i^b, (\check{Y}^a))$ est la fonction de partition de la molécule n'ayant que des Y^a sauf sur le site i contenant un Y^b , et $Q((Y^a))$ celle de la molécule ne contenant que des Y^a .

Loi 5 Dans le cas où l'on considère que l'énergie libre d'échange sur un site i $\Delta F_i(\check{u})$ est indépendante de l'environnement de ce site, donc de la suite (\check{u}) , on a :

$$\beta(AY_N, Y) = \frac{1}{N} \left(\frac{m_a}{m_b} \right)^{3/2} \left(\sum_{i=1}^N \frac{Q(Y_i^b, (Y^a))}{Q((Y^a))} \right), \quad (\text{A.64})$$

Loi 6 Dans le cas où $\Delta F_i(\check{u})$ ne dépend pas de (\check{u}) , on peut aussi écrire :

$$\frac{Q((Y^b))}{Q((Y^a))} = \prod_{j=1}^N \frac{Q(Y_j^b, (Y^a))}{Q((Y^a))}. \quad (\text{A.65})$$

avec $Q((Y^b))$ la fonction de partition de la molécule ne contenant que Y^b .

Démonstration

Le facteur β se décompose site par site (cf A.2.1) :

$$\beta = \frac{1}{N} \sum_{j=1, N} \frac{\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_{A,j}}{\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_g} = \frac{1}{N} \sum_{j=1, N} \beta_j, \quad (\text{A.66})$$

où $\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_{A,j}$ est le rapport isotopique sur le site j ($j=1, N$) de la molécule AY_N , et β_i le facteur β relatif au site i .

On considère, dans la représentation grand-canonique, l'équilibre de la molécule avec deux réservoirs de gaz monoatomique : un de Y^a à la densité n_a , et l'autre de Y^b à la densité n_b .

On peut écrire β_1 , facteur β relatif au site 1, en fonction des probabilités $P((u))$ que la molécule soit dans l'état $A((u))$, comme en (A.40) pour deux sites :

$$\beta_1 = \frac{\sum_{\{\check{u}\}} P(Y_1^b, (\check{u}))}{\sum_{\{\check{u}\}} P(Y_1^a, (\check{u}))}. \quad (\text{A.67})$$

Les probabilités $P(Y_1^b, (\check{u}))$, $P(Y_1^a, (\check{u}))$ pour que la molécule soit dans l'état $A(Y_1^b, (\check{u}))$, $A(Y_1^a, (\check{u}))$ s'écrivent comme en (A.38) :

$$P(Y_1^b, (\check{u})) \propto \left(\frac{n_b}{m_b^{3/2}} \right)^{N-N_a(\check{u})} \left(\frac{n_a}{m_a^{3/2}} \right)^{N_a(\check{u})} e^{-\frac{1}{\tau} F(Y_1^b, (\check{u}))}, \quad (\text{A.68})$$

où $N_a(\check{u})$ est le nombre de sites occupés par un isotope Y^a dans la configuration (\check{u}) .

$$P(Y_1^a, (\check{u})) \propto \left(\frac{n_b}{m_b^{3/2}} \right)^{N_b(\check{u})} \left(\frac{n_a}{m_a^{3/2}} \right)^{N-N_b(\check{u})} e^{-\frac{1}{\tau} F(Y_1^a, (\check{u}))}, \quad (\text{A.69})$$

où $N_b(\check{u})$ est le nombre de sites occupés par un isotope Y^b dans la configuration (\check{u}) .
Finalement, à la place de (A.41), on aura :

$$\beta_1 = \frac{\sum_{p=0}^{N-1} \frac{n_b n_a^p n_b^{N-p-1}}{(m_a^p m_b^{N-p})^{3/2}} \sum_{\{(\tilde{u})|N_a(\tilde{u})=p\}} e^{-\frac{1}{\tau} F(Y_1^b, (\tilde{u}))}}{\sum_{p=0}^{N-1} \frac{n_a n_b^p n_a^{N-p-1}}{(m_b^p m_a^{N-p})^{3/2}} \sum_{\{(\tilde{u})|N_b(\tilde{u})=p\}} e^{-\frac{1}{\tau} F(Y_1^a, (\tilde{u}))}} \times \frac{n_a}{n_b}, \quad (\text{A.70})$$

où $\sum_{\{(\tilde{u})|N_a(\tilde{u})=p\}} e^{-\frac{1}{\tau} F(Y_1^b, (\tilde{u}))}$, par exemple, désigne une somme sur toutes les configurations possédant un isotope Y^b sur le site 1 et p isotopes Y^a sur les N-1 sites restants.

Loi 4

On peut récrire Eq. (A.70) comme Eq. (A.42), en divisant en haut et en bas par $(\frac{n_a}{m_a^{3/2}})^{N-1}$ et en factorisant $K_1(Y^a) = \left(\frac{m_a}{m_b}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y_1^b, (Y^a)) - F(Y_1^a, (Y^a)))}$:

$$\beta_1 = K_1(Y^a) \times \frac{\sum_{p=0}^{N-1} \left(\frac{n_b}{n_a} \left[\frac{m_a}{m_b}\right]^{3/2}\right)^{N-p-1} \sum_{\{(\tilde{u})|N_a(\tilde{u})=p\}} e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y_1^b, (\tilde{u})) - F(Y_1^b, (Y^a)))}}{\sum_{p=0}^{N-1} \left(\frac{n_b}{n_a} \left[\frac{m_a}{m_b}\right]^{3/2}\right)^p \sum_{\{(\tilde{u})|N_b(\tilde{u})=p\}} e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y_1^a, (\tilde{u})) - F(Y_1^a, (Y^a)))}}, \quad (\text{A.71})$$

Afin d'encadrer ce résultat, il faut encadrer les termes du type :

$$e^{-\frac{1}{\tau} (F(u_1, (\tilde{u})) - F(u_1, (Y^a)))} \Big|_{N_b(\tilde{u})=p}. \quad (\text{A.72})$$

Ces termes correspondent à p substitutions sur des sites autres que le site 1. On peut les écrire comme un produit de p termes correspondant à une substitution, car on peut écrire $F(u_1, (\tilde{u})) - F(u_1, (Y^a)) \Big|_{N_b(\tilde{u})=p}$ comme la somme de p différences correspondant à une seule substitution. Par exemple, pour 3 sites et 2 substitutions ³ :

$$F(Y_1^a, Y_2^b, Y_3^b) - F(Y_1^a, Y_2^a, Y_3^a) = (F(Y_1^a, Y_2^b, Y_3^b) - F(Y_1^a, Y_2^a, Y_3^b)) + (F(Y_1^a, Y_2^a, Y_3^b) - F(Y_1^a, Y_2^a, Y_3^a)) \quad (\text{A.73})$$

Afin de se servir de l'hypothèse que pour un site donné, l'énergie libre de substitution dépend peu de l'environnement, on peut écrire, pour un terme correspondant à une substitution sur un site i donné :

$$K_i^o(1 - \epsilon_i) \leq \left[\frac{m_a}{m_b}\right]^{3/2} e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y_i^b, (\tilde{u})) - F(Y_i^a, (\tilde{u})))} \leq K_i^o(1 + \epsilon_i), \quad \forall (\tilde{u}) \quad (\text{A.74})$$

où K_i^o et ϵ_i ont été définis précédemment (équations (A.59) et (A.60)).

Dans ce cas, on aura, pour un terme correspondant à un nombre quelconque de substitutions sur les sites autres que le site j :

$$\prod_{\{i|u_i=b, i \neq j\}} K_i^o(1 - \epsilon_i) \leq \left[\frac{m_a}{m_b}\right]^{3N_b(\tilde{u})/2} e^{-\frac{1}{\tau} (F(u_j, (\tilde{u})) - F(u_j, (Y^a)))} \Big|_{i \neq j} \leq \prod_{\{i|u_i=b, i \neq j\}} K_i^o(1 + \epsilon_i), \quad \forall (u_j, (\tilde{u})) \quad (\text{A.75})$$

³Cette relation, quoiqu'assez évidente, est difficile à écrire de manière explicite dans le cas général, c'est pourquoi on ne l'écrira que pour certains cas particuliers

où les produits comportent donc $N_b(\check{u})$ termes. Et donc en particulier pour les termes qui nous intéressent ((A.72)), on prend $j = 1$ ⁴.

Dans ce cas, de Eq. (A.71) on déduit l'encadrement :

$$(\dots) \leq \frac{\beta_1}{K_1(\check{Y}^a)} \leq \frac{\sum_{p=0}^{N-1} \left(\frac{n_b}{n_a}\right)^{N-p-1} \sum_{\{(\check{u})_{(\neq 1)} | N_a(\check{u})=p\}} \prod_{\{i|u_i=b, i \neq 1\}} K_i^o(1 + \epsilon_i)}{\sum_{p=0}^{N-1} \left(\frac{n_b}{n_a}\right)^p \sum_{\{(\check{u})_{(\neq 1)} | N_b(\check{u})=p\}} \prod_{\{i|u_i=b, i \neq 1\}} K_i^o(1 - \epsilon_i)}, \quad (\text{A.76})$$

On reconnaît l'identité :

$$\prod_{i=1}^N (1 + a_i) = 1 + \sum_i a_i + \sum_{i,j \neq i} a_i a_j + \sum_{i,j \neq i, k \neq i,j} a_i a_j a_k \dots$$

Ici, le numérateur et le dénominateur du terme de droite peuvent donc se récrire :

$$(\dots) \leq \frac{\beta_1}{K_1(\check{Y}^a)} \leq \frac{\prod_{\{i \in \{1, N\}, i \neq 1\}} \left(1 + \frac{n_b}{n_a} K_i^o(1 + \epsilon_i)\right)}{\prod_{\{i \in \{1, N\}, i \neq 1\}} \left(1 + \frac{n_b}{n_a} K_i^o(1 - \epsilon_i)\right)}, \quad (\text{A.77})$$

soit encore, comme en (A.45) :

$$(\dots) \leq \frac{\beta_1}{K_1(\check{Y}^a)} \leq \prod_{\{i \in \{1, N\}, i \neq 1\}} \frac{\left(1 + \frac{n_b}{n_a} K_i' \epsilon_i\right)}{\left(1 - \frac{n_b}{n_a} K_i' \epsilon_i\right)}, \quad (\text{A.78})$$

Avec :

$$K_i' = \frac{K_i^o}{1 + \frac{n_b}{n_a} K_i^o}$$

On peut encore écrire, pourvu qu'on puisse développer au premier ordre en $K_i' \frac{n_b}{n_a} \epsilon_i$:

$$\begin{aligned} (\dots) \leq \frac{\beta_1}{K_1(\check{Y}^a)} &\lesssim \prod_{\{i \in \{1, N\}, i \neq 1\}} \left(1 + 2 \frac{n_b}{n_a} K_i' \epsilon_i\right) \\ &\lesssim \left(1 + 2 \frac{n_b}{n_a} \times \max_i (K_i' \epsilon_i)\right)^{N-1} \\ &\lesssim 1 + 2(N-1) \frac{n_b}{n_a} \times \max_i (K_i' \epsilon_i) \\ &\lesssim 1 + 2(N-1) \frac{n_b}{n_a} \times \max_i (K_i^o \epsilon_i), \end{aligned} \quad (\text{A.79})$$

où on a fini par poser $K_i' \approx K_i^o$ afin de ne garder que les termes du premier ordre en $\frac{n_b}{n_a}$. On peut récrire (A.79) :

⁴ On a écrit la relation (A.75) pour j quelconque de manière à pouvoir généraliser le raisonnement à β_j pour j quelconque.

$$\left| \frac{\beta_1}{K_1(\check{Y}^a)} - 1 \right| \lesssim 2(N-1) \frac{n_b}{n_a} \times \max_i (K_i^o \epsilon_i) \quad (\text{A.80})$$

Cette inégalité est valable pour n'importe quel autre site, puisqu'elle ne dépend pas du site 1, donc on a :

$$\forall i, \left| \frac{\beta_i}{K_i(\check{Y}^a)} - 1 \right| \lesssim 2(N-1) \frac{n_b}{n_a} \times \max_j (K_j^o \epsilon_j) \quad (\text{A.81})$$

ce qui démontre (A.61).

Pour $\beta(A Y_N, Y)$, en supposant la décomposition site par site (équation (A.66)) valide, on peut écrire, en se servant de (A.79) :

$$\begin{aligned} \beta(A Y_N, Y) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \beta_i \\ &\lesssim \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K_i(\check{Y}^a) \left(1 + 2(N-1) \frac{n_b}{n_a} \times \max_i (K_i^o \epsilon_i) \right) \\ &\lesssim \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K_i(\check{Y}^a) \right) \left(1 + 2(N-1) \frac{n_b}{n_a} \times \max_i (K_i^o \epsilon_i) \right), \end{aligned} \quad (\text{A.82})$$

soit :

$$\left| \frac{\beta(A Y_N, Y)}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K_i(\check{Y}^a)} - 1 \right| \lesssim 2(N-1) \frac{n_b}{n_a} \times \max_j (K_j^o \epsilon_j) \quad (\text{A.83})$$

ce qui donne (A.62).

Loi 5

Si la substitution est indépendante de l'environnement du site, on a : $\epsilon_i = 0 \forall i \in \{1, N\}$, et l'équation (A.78) donne $\beta_i = K_i(\check{Y}^a) \forall i \in \{1, N\}$, et donc (A.64).

Loi 6

Pour N quelconque, on écrit $(F((Y^b)) - F((Y^a)))$ comme la somme de N différences correspondant à une seule substitution, comme en (A.73). Dans ce cas précis, on peut l'écrire explicitement :

$$\begin{aligned} (F((Y^b)) - F((Y^a))) &= (F((Y^b)) - F((Y^a))) \\ &+ \sum_{j=1}^{N-1} [F(Y_1^a, \dots, Y_{j-1}^a, Y_j^b, Y_{j+1}^b, \dots, Y_N^b) - F(Y_1^a, \dots, Y_{j-1}^a, Y_j^b, Y_{j+1}^b, \dots, Y_N^b)] \\ &= \sum_{j=1}^N [F(Y_1^a, \dots, Y_{j-1}^a, Y_j^b, Y_{j+1}^b, \dots, Y_N^b) - F(Y_1^a, \dots, Y_{j-1}^a, Y_j^a, Y_{j+1}^b, \dots, Y_N^b)], \end{aligned} \quad (\text{A.84})$$

où le j^{me} terme de la somme correspond à une substitution sur le site j. Si on considère que l'énergie libre d'une substitution ne dépend pas de l'environnement du site j, le terme d'indice j de la somme est égal à $[F(Y_j^b, (\check{Y}^a)) - F((Y^a))]$, et on peut récrire (A.84) :

$$(F((Y^b)) - F((Y^a))) = \sum_{j=1}^N [F(Y_j^b, (\check{Y}^a)) - F((Y^a))] \quad (\text{A.85})$$

ce qui, en passant aux exponentielles puis aux fonctions de partition, donne (A.65).

A.5 Grosse molécule, solide périodique infini.

Soit une grosse molécule ou un solide contenant N_{tot} sites en tout, et on considère que la composition isotopique d'un site i ne dépend pas de l'isotope présent sur un site distant de quelques liaisons. On classe les indices j de manière à ce que les sites j tels que $|j - i| \leq N_v/2$ soient les seuls sites qui influent sur la constante d'échange sur le site i , N_v étant le nombre de "proches voisins" du site i . Les sites j tels que $|j - i| > N_v/2$ n'ont aucune influence sur la constante d'échange. On pourra noter $A(u_i, (\check{u})_v, (\check{u}))$ une espèce moléculaire, avec u_i l'isotope présent sur le site i , $(\check{u})_v$ la suite des isotopes présents sur les voisins du site i , d'indices j tels que $|j - i| \leq N_v/2$, et (\check{u}) la suite des isotopes présents sur les autres sites, qui n'influent pas sur la composition isotopique du site i .

Loi 7 Soit une molécule AY_N possédant N sites de substitution pour le couple Y^a/Y^b .

Si on suppose que les sites j tels que $|j - i| > N_v/2$ n'ont aucune influence sur la composition isotopique du site i , alors on peut écrire :

$$\left| \frac{\beta_i}{K_i(\check{Y}^a)} - 1 \right| \lesssim 2N_v \frac{n_b}{n_a} \times \max_j (K_j^o \epsilon_j) \quad (\text{A.86})$$

où β_i est le facteur β relatif au site i , $K_i(\check{Y}^a)$, défini par (A.58), est la constante d'échange sur le site i , tous les autres sites portant un isotope Y^a , K_i^o est la moyenne des $K_i(\check{u})$ (équation (A.59)), ϵ_j mesure la variation de la constante d'échange sur le site j en fonction de son environnement (équation (A.60)), et $\frac{n_b}{n_a}$ est le rapport isotopique "standard" pour le couple Y^a/Y^b . Par ailleurs, si on prend le même nombre de voisins N_v pour chaque site, et qu'on considère la décomposition site par site du facteur β (équation (A.5)) comme exacte, on peut écrire aussi :

$$\left| \frac{\beta(AY_N, Y)}{\sum_{i=1}^N K_i(\check{Y}^a)} - 1 \right| \lesssim 2N_v \frac{n_b}{n_a} \times \max_j (K_j^o \epsilon_j) \quad (\text{A.87})$$

où $\beta(AY_N, Y)$ le facteur β de l'élément Y pour la molécule AY_N .

Donc à la condition que :

$$2N_v \frac{n_b}{n_a} \times \max_i (K_i^o \epsilon_i) \ll 1,$$

on peut écrire :

$$\beta(AY_N, Y) \approx \frac{1}{N} \left(\frac{m_a}{m_b} \right)^{3/2} \left(\sum_{j=1}^N \frac{Q(Y_j^b, (\check{Y}^a))}{Q((Y^a))} \right). \quad (\text{A.88})$$

où $m_{a/b}$ est la masse de l'isotope $Y^{a/b}$, $Q(Y_i^b, (\check{Y}^a))$ est la fonction de partition de la molécule n'ayant que des Y^a sauf sur le site i contenant un Y^b , et $Q((Y^a))$ celle de la molécule ne contenant que des Y^a .

Démonstration

On peut écrire, d'après (A.19)

$$\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_{i,tot} = \left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_i \Big|_{\{u_j=Y^a, |j-i|>p\}}, \quad (\text{A.89})$$

où

$$\left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_i \Big|_{\{u_j=Y^a, |j-i|>p\}}$$

est le rapport isotopique évalué sur l'ensemble des molécules ayant des isotopes Y^a sur les sites lointains.

On peut écrire le facteur β_i en fonction de la probabilité $P((u))$ que la molécule/maille soit dans l'état $A((u))$, comme en (A.67) :

$$\begin{aligned} \beta_i &= \left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_{i,tot} \times \frac{n_a}{n_b} = \frac{n_a}{n_b} \times \left[\frac{n_{Y^b}}{n_{Y^a}} \right]_i \Big|_{\{u_j=Y^a, |j-i|>p\}} \\ &= \frac{\sum_{\{(\check{u})_v\}} P(Y_i^b, (\check{u})_v, (Y^a))}{\sum_{\{(\check{u})_v\}} P(Y_i^a, (\check{u})_v, (Y^a))}. \end{aligned} \quad (\text{A.90})$$

Les probabilités $P(Y_i^b, (\check{u})_v, (Y^a))$, $P(Y_i^a, (\check{u})_v, (Y^a))$ s'écrivent comme en (A.68) :

$$P(Y_i^b, (\check{u})_v, (Y^a)) \propto \left(\frac{n_b}{m_b^{3/2}} \right)^{N_v+1-N_a((\check{u})_v)} \left(\frac{n_a}{m_a^{3/2}} \right)^{N_a((\check{u})_v)} \left(\frac{n_a}{m_a^{3/2}} \right)^{N-N_v-1} e^{-\frac{1}{\tau} F(Y_i^b, (\check{u})_v, (Y^a))}, \quad (\text{A.91})$$

et

$$P(Y_i^a, (\check{u})_v, (Y^a)) \propto \left(\frac{n_a}{m_a^{3/2}} \right)^{N_v+1-N_b((\check{u})_v)} \left(\frac{n_b}{m_b^{3/2}} \right)^{N_b((\check{u})_v)} \left(\frac{n_a}{m_a^{3/2}} \right)^{N-N_v-1} e^{-\frac{1}{\tau} F(Y_i^a, (\check{u})_v, (Y^a))}, \quad (\text{A.92})$$

où $N_a((\check{u})_v)$ est le nombre de sites proches occupés par un isotope Y^a , $N_v = 2p - 1$ le nombre de sites voisins. On peut récrire le rapport (A.90) comme en (A.71), en simplifiant au passage les facteurs $\left(\frac{n_a}{m_a^{3/2}} \right)^{N-N_v-1}$:

$$\beta_i = K_i(Y^a) \times \frac{\sum_{p=0}^{N_v} \left(\frac{n_b}{n_a} \left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} \right)^{N_v-p} \sum_{\{(\check{u})_v | N_a((\check{u})_v)=p\}} e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y_i^b, (\check{u})_v, (Y^a)) - F(Y_i^a, (\check{u})_v, (Y^a)))}}{\sum_{p=0}^{N_v} \left(\frac{n_b}{n_a} \left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} \right)^p \sum_{\{(\check{u})_v | N_b((\check{u})_v)=p\}} e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y_i^a, (\check{u})_v, (Y^a)) - F(Y_i^a, (\check{u})_v, (Y^a)))}}, \quad (\text{A.93})$$

avec :

$$K_i(Y^a) = \left[\frac{m_a}{m_b} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{\tau} (F(Y_i^b, (Y^a)_v, (Y^a)) - F(Y_i^a, (Y^a)_v, (Y^a)))}.$$

Il ne reste plus qu'à encadrer les termes $e^{-\frac{1}{\tau}(F(\dots)-F(\dots))}$, pour obtenir, comme en (A.77) :

$$(\dots) \leq \frac{\beta_i}{K_i(\check{Y}^a)} \leq \frac{\prod_{\{j, |j-i| \leq N_v/2, j \neq i\}} \left(1 + \frac{n_b}{n_a} K_j^o (1 + \epsilon_j)\right)}{\prod_{\{j, |j-i| \leq N_v/2, j \neq i\}} \left(1 + \frac{n_b}{n_a} K_j^o (1 - \epsilon_j)\right)}. \quad (\text{A.94})$$

où K_j^o et ϵ_j ont été définis précédemment (équations (A.59) et (A.60)). En faisant un développement analogue à (A.79), on trouve :

$$(\dots) \leq \frac{\beta_i}{K_i(\check{Y}^a)} \lesssim 1 + 2N_v \frac{n_b}{n_a} \times \max_j (K_j^o \epsilon_j). \quad (\text{A.95})$$

soit encore :

$$\left| \frac{\beta_i}{K_i(\check{Y}^a)} - 1 \right| \lesssim 2N_v \frac{n_b}{n_a} \times \max_j (K_j^o \epsilon_j), \quad (\text{A.96})$$

ce qui démontre (A.86). L'erreur relative qu'on fait en posant $\beta_i = K_i(\check{Y}^a)$ est donc de l'ordre de $2N_v \frac{n_b}{n_a} \times \max_j (K_j^o \epsilon_j)$, avec N_v le nombre de proches voisins, influençant la constante d'échange $K_i(\check{u})$, ϵ_j la variation relative de la constante d'échange $K_j(\check{u})$ avec l'environnement (\check{u}), $\frac{n_b}{n_a}$ le rapport isotopique "standard", et K_j^o la constante d'échange moyenne sur le site j .

Pour $\beta(AY_N, Y)$, en supposant la décomposition site par site (A.5) valide, on peut écrire, en se servant de (A.95) :

$$\begin{aligned} \beta(AY_N, Y) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \beta_i \\ &\lesssim \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K_i(\check{Y}^a) \left(1 + 2N_v \frac{n_b}{n_a} \times \max_i (K_i^o \epsilon_i)\right) \\ &\lesssim \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K_i(\check{Y}^a)\right) \left(1 + 2N_v \frac{n_b}{n_a} \times \max_i (K_i^o \epsilon_i)\right), \end{aligned} \quad (\text{A.97})$$

soit :

$$\left| \frac{\beta(AY_N, Y)}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K_i(\check{Y}^a)} - 1 \right| \lesssim 2N_v \frac{n_b}{n_a} \times \max_j (K_j^o \epsilon_j) \quad (\text{A.98})$$

ce qui donne (A.87).

A.6 Développement d'ordre 1

Ce chapitre adapte un modèle issu de Kittel & Kroemer pour les alliages qui permet d'obtenir un développement au premier ordre du facteur β en fonction du rapport isotopique, pour un solide. Il n'a pas de réel intérêt pratique par rapport au reste de ce travail

mais montre comment on peut aller plus loin dans le raisonnement, c'est-à-dire qu'au lieu de négliger le rapport isotopique, on cherche un développement au premier ordre du facteur β en fonction du rapport isotopique.

Intérêt :

Dans tout notre raisonnement, on a réussi à prouver que, si certaines conditions (sur la quantité d'isotopes présents ou sur l'énergie de substitution en fonction de l'environnement d'un site) étaient vérifiées, le facteur β ne dépendait pas de la quantité d'isotopes en présence.

Dans le cas du partage de l'hydrogène, pour lequel la deuxième hypothèse est fautive, la validité de la formule tient au fait que $\frac{n_D}{n_H} \approx 10^{-5}$.

Ceci amène à une situation intéressante : si on a l'inverse ($\frac{n_D}{n_H} \approx 10^5$, c'est-à-dire que D est beaucoup plus abondant), il suffit d'inverser les isotopes D et H pour avoir une formule valide. On calculera alors l'énergie libre d'espèces contenant essentiellement du deutérium. Le facteur β obtenu sera dans ce cas très différent (en tous cas, suffisamment différent pour changer le partage isotopique), et correspondra à une situation réelle (on pourrait considérer l'équilibre de la glace très enrichie en deutérium avec une eau "lourde" par exemple).

Dans ce cas, on voit que le facteur β dépend de la proportion en deutérium.

Il est intéressant alors de pousser notre raisonnement un peu plus loin et de trouver un développement au premier ordre de β en fonction de $\frac{n_D}{n_H}$.

On pourrait partir des raisonnements sur les molécules, comme précédemment fait, mais j'ai préféré développer un modèle basé sur l'hypothèse de champ moyen conforme aux raisonnements "classiques" sur les solides.

Loi 8 Dans le cas d'un solide infini possédant des sites tous équivalents et pour lequel on ne considère que les interactions entre plus proches voisins, on peut écrire :

$$\beta = \left[\left(\frac{m_b}{m_a} \right)^{3/2} e^{-\frac{F_{0 \rightarrow 1}}{kT}} \right] e^{-\frac{pd\delta F}{kT}} \quad (\text{A.99})$$

où $d = n/N$ est le rapport isotopique, $F_{0 \rightarrow 1}$ est l'énergie libre de substitution d'un isotope Y^b sur un site entouré seulement de Y^a , $\delta F = F_{0 \rightarrow 1} - F_{1 \rightarrow 2}$ avec $F_{1 \rightarrow 2}$ l'énergie libre de substitution d'un isotope Y^b sur un site contenant un seul Y^b dans ses plus proches voisins, p est le nombre de plus proches voisins.

Remarques

Dans ce cas simple, l'approximation consistant à ne pas tenir compte de l'environnement du site de substitution (Loi 5) donne simplement :

$$\beta = \left(\frac{m_b}{m_a} \right)^{3/2} e^{-\frac{F_{0 \rightarrow 1}}{kT}}$$

Le terme $e^{-\frac{pd\delta F}{kT}}$ est donc la correction au premier ordre en rapport isotopique du facteur β .

L'ensemble grand canonique

On suit et se sert des résultats exposés dans DGLR p. 649 et suivantes. On reprend également ses notations.

Soit le système (S) un solide avec $\sqrt[3]{N} \times \sqrt[3]{N} \times \sqrt[3]{N}$ sites Y susceptibles de subir une substitution $Y^1 \leftrightarrow Y^2$, aux conditions au bord périodique, en équilibre thermodynamique

avec deux réservoirs R_i de gaz parfaits monoatomiques Y^i , de potentiels μ_i densités n_i et de masses m_i , où $i=1,2$.

Nous notons (l) un état microscopique de (S), d'énergie E_l , de concentration en Y_2 n_l .

Une configuration donnée se note $\{i_j\}$ où $i = 1$ ou 2 est l'index isotopique, et j est l'index de position dans le solide (S).

On définit deux fonctions :

- $n(\{i_j\})$ le nombre de sites portant un Y^b .
- $l(\{i_j\})$ le nombre de liens, de "points de contact" entre deux Y^b .

La probabilité d'un état microscopique (l) s'écrit :

$$P_l = \frac{1}{\Xi} e^{-\frac{1}{\tau} (E_l - \mu_a n_l - \mu_b (N - n_l))}$$

avec Ξ la fonction de partition grand-canonique :

$$\Xi = \sum_{(l)} e^{-\frac{1}{\tau} (E_l - \mu_a n_l - \mu_b (N - n_l))}$$

La probabilité d'une configuration donnée $\{i_j\}$ s'obtient en sommant sur tous les niveaux d'énergie correspondant à cette configuration :

$$\begin{aligned} P(\{i_j\}) &= \frac{1}{\Xi} \sum_{(l) : \{i_j\}_l = \{i_j\}} e^{-\frac{1}{\tau} (E_l - \mu_a n_l - \mu_b (N - n_l))} \\ &= \frac{1}{\Xi} e^{-\frac{1}{\tau} (F(\{i_j\}) - \mu_a n(\{i_j\}) - \mu_b (N - n(\{i_j\})))} \end{aligned} \quad (\text{A.100})$$

Où on a introduit

$$F(\{i_j\}) = \tau \ln \left(\sum_{(l) : \{i_j\}_l = \{i_j\}} e^{-\frac{1}{\tau} E_l} \right)$$

l'énergie libre canonique d'une configuration donnée.

La probabilité d'avoir n atomes Y^b s'écrit :

$$P(n) = \sum_{\{i_j\} : n(\{i_j\}) = n} P(\{i_j\}) \quad (\text{A.101})$$

Le nombre moyen d'atomes Y^b dans (S) s'écrit :

$$\bar{n} = \sum_n n P(n)$$

L'idée du calcul de \bar{n} est que l'on démontre que $P(n)$ tend vers une distribution gaussienne centrée sur n_m , la valeur la plus probable de n , et que donc $\bar{n} = n_m$, n_m s'obtenant en cherchant le max de $P(n)$ (DGLR p.663). On montre qu'on peut écrire :

$$P(n) = \frac{1}{\Xi} e^{-\frac{1}{\tau} (F(n) - \mu_a n - \mu_b (N - n))}$$

où $F(n)$ est l'énergie libre canonique. On en déduit que n_m s'obtient aussi en cherchant le min de $F(n) - \mu_a n - \mu_b (N - n)$.

Modèle

Soit un solide S. Tous les sites sont équivalents. Chaque site a p plus proches voisins. On a des conditions aux bords périodiques.

Hypothèse : La substitution d'un Y^b sur un site ne dépend pas de l'état du système au-delà d'un Y plus proche voisin.

On appelle $F_{0 \rightarrow 1}$ l'énergie libre de substitution d'un Y^b sur un site entouré de Y^a , $F_{1 \rightarrow 2}$ si le site a un Y^b plus proche voisin, $F_{2 \rightarrow 3}$ etc...

On a alors besoin d'exprimer de la manière la plus simple possible - c'est-à-dire en fonction du plus petit nombre de paramètres -, l'énergie libre d'une configuration donnée.

Dans le cas où l'on supposait que l'énergie libre de substitution ne dépendait pas de l'environnement du site (hypothèse des théorèmes 5-6), on aurait, pour une configuration à n sites Y^b : $F(n) = n.F_{0 \rightarrow 1}$.

Dans le cadre de l'hypothèse de ce modèle, on peut montrer que, pour une configuration présentant n sites Y^b , et l liens, c'est-à-dire l points de contact entre deux Y^b , l'énergie libre s'exprime uniquement en fonction de n, l, $F_{0 \rightarrow 1}$ et $F_{1 \rightarrow 2}$:

$$F_{cf,n,l} = F(n, l) = l.F_{1 \rightarrow 2} + (n - l).F_{0 \rightarrow 1},$$

ce qui ne dépend donc pas de $F_{2 \rightarrow 3}$, etc...

L'énergie libre d'une configuration vaut, dans le cadre de notre modèle :

$$F(\{i_j\}) = l(\{i_j\}).F_{1 \rightarrow 2} + (n(\{i_j\}) - l(\{i_j\})).F_{0 \rightarrow 1} \quad (\text{A.102})$$

La probabilité d'avoir un système avec n substitutions et l liaisons est donc :

$$\begin{aligned} P(n, l) &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\{i_j\} : n(\{i_j\})=n, l(\{i_j\})=l} e^{-\frac{1}{\tau} \left(F(\{i_j\}) - \mu_a n(\{i_j\}) - \mu_b (N - n(\{i_j\})) \right)} \\ &= \frac{1}{\Xi} \Omega(n, l) e^{-\frac{1}{\tau} \left(l.F_{1 \rightarrow 2} + (n-l).F_{0 \rightarrow 1} - \mu_a n - \mu_b (N - n) \right)} \end{aligned} \quad (\text{A.103})$$

où $\Omega(n, l)$ est le nombre de configurations à n atomes et l liaisons.

Et la probabilité d'avoir n substitutions :

$$P(n) = \frac{1}{\Xi} \sum_l \Omega(n, l) e^{-\frac{1}{\tau} \left(l.F_{1 \rightarrow 2} + (n-l).F_{0 \rightarrow 1} - \mu_a n - \mu_b (N - n) \right)} \quad (\text{A.104})$$

En exprimant les μ_i en fonction de n_i et m_i on peut réduire Eq. (A.104) à :

$$\begin{aligned} P(n) &= \frac{1}{\Xi} \left[\left(\frac{n_a}{n_b} \left[\frac{m_b}{m_a} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{\tau} F_{0 \rightarrow 1}} \right)^n \times \sum_l \Omega(n, l) e^{\frac{1}{\tau} l \delta F} \right] e^{\frac{1}{\tau} N \mu_b} \\ &\propto \left[\left(\frac{n_a}{n_b} \left[\frac{m_b}{m_a} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{\tau} F_{0 \rightarrow 1}} \right)^n \times \sum_l \Omega(n, l) e^{\frac{1}{\tau} l \delta F} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.105})$$

On ne peut pas aller plus loin dans le modèle sans autre approximation.

Champ moyen

Considérons le nombre moyen de liaisons pour un système contenant n substitutions (n fixé donc) :

$$\bar{l}(n) = \sum_{\{i_j\} : n(\{i_j\})=n} l.P(n, l)$$

A la limite thermodynamique, $P(n, l)$ tend vers une gaussienne très étroite (un Dirac) centré sur la valeur $l_m(n)$ la plus probable, obtenue en minimisant $P(n, l)$. Et $\bar{l}(n) = l_m(n)$. On peut donc également écrire qu'à la limite thermodynamique :

$$\sum_l \Omega(n, l) e^{\frac{1}{\tau} l \delta F} = \sum_l \Omega(n, l) \langle e^{\frac{1}{\tau} l \delta F} \rangle = C_N^n e^{\frac{1}{\tau} \bar{l}(n) \delta F}$$

où on se sert du fait que $P(n, l)$ tend vers un Dirac centré sur $\bar{l}(n)$.

La quantité $\bar{l}(n)$ se calcule difficilement (pas d'expression explicite pour $\Omega(n, l)$), mais elle peut être calculée dans le cadre de l'approximation de champ moyen : on suppose qu'en première approximation, $\bar{l}(n)$ est donné par une distribution aléatoire des liaisons ⁵.

Pour une configuration donnée caractérisée par (n, l) , on a n sites Y^b entourés de p voisins. Pour une distribution aléatoire $\frac{n}{N}$ liaisons autour d'un Y^b sont des liaisons Y^b-Y^b . On divise par un facteur 2 pour ne pas compter deux fois les mêmes liens, d'où il vient pour le nombre de liens moyens d'une configuration à n atomes :

$$\bar{l}(n) = \frac{p}{2} \times n \times \frac{n}{N},$$

et :

$$P(n) \propto C_N^n \left[\left(\frac{n_a}{n_b} \left[\frac{m_b}{m_a} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{\tau} F_{0 \rightarrow 1}} \right)^n e^{\frac{1}{\tau} \frac{p}{2} \frac{n^2}{N} \delta F} \right] = U_n \quad (\text{A.106})$$

Le terme général U_n de la suite peut s'écrire, en développant $n!$ avec la formule de Stirling :

$$\begin{aligned} U_n &\approx A^n B^{\frac{n^2}{N}} \times \sqrt{\frac{N}{N-n}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \times \frac{N^N}{n^n (N-n)^{N-n}} \\ &= \left(\frac{A}{n} (N-n) \right)^n \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{n^{1/2} (N-n)^{N+1/2}} B^{\frac{n^2}{N}}, \\ \text{avec } A &= \frac{n_a}{n_b} \left[\frac{m_b}{m_a} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{\tau} F_{0 \rightarrow 1}}, \\ B &= e^{\frac{1}{\tau} \frac{p}{2} \delta F} \\ \text{d'où } U_n &\propto \left(\frac{A}{n} (N-n) \right)^n \frac{1}{n^{1/2} (N-n)^{N+1/2}} B^{\frac{n^2}{N}}. \end{aligned}$$

Donc si l'on considère qu'à la limite thermodynamique, $P(n)$ tend vers une Gaussienne, $\bar{n} = n_m$ et s'obtient en résolvant :

$$\frac{\partial U_n}{\partial n} = 0$$

Ceci est équivalent à $\frac{\partial \ln U_n}{\partial n} = 0$. En prenant le logarithme de U_n , en dérivant et en ne conservant que les termes de plus haut ordre, on trouve :

⁵Remarque : On néglige donc la contribution à $\bar{l}(n)$ liée à la différence d'énergie des configurations de l différents. Cette approximation de champ moyen peut paraître étrange ici, dans la mesure où en général elle s'applique à des systèmes dans lesquels les interactions sont à longue distance, et donc moyennées sur un site. Sa validité ici tient sans doute plus au fait que le terme énergétique, très faible, entraînera en première approximation une déviation très faible. On peut le voir comme un développement perturbatif, où l'ordre 0 en $\bar{l}(n)$ donne l'ordre 1 en $P(n)$. A l'ordre suivant on pourra dire qualitativement que si l'énergie de formation d'un lien, δF , est négative par exemple - la formation de lien est donc favorisée -, $\bar{l}(n)$ sera plus grand que sa valeur "champ moyen"

$$\tau \ln \left[\left[\left(\frac{n/N}{1-n/N} \right) / \frac{n_b}{n_a} \right] \left(\frac{m_a}{m_b} \right)^{3/2} \right] = -F_{0 \rightarrow 1} - p \frac{n}{N} \delta F = -\frac{\partial F(n)}{\partial n}$$

soit encore :

$$\beta = \left[\left(\frac{m_b}{m_a} \right)^{3/2} e^{-\frac{F_{0 \rightarrow 1}}{kT}} \right] e^{-\frac{pd\delta F}{kT}} \quad (\text{A.107})$$

la correction d'ordre 1 est un facteur multiplicatif dépendant de la densité $d = n/N$ en Y^b .

Pour reprendre le raisonnement mentionné à la fin de A.6, on récrit Eq. (A.106) :

$$P(n) \propto e^{-\frac{1}{\tau}(F(n) - \mu_a n + \mu_b n)} \quad (\text{A.108})$$

avec $F(n) = nF_{0 \rightarrow 1} - \frac{p}{2} \frac{n^2}{N} \delta F - \tau \ln C_N^n$, l'énergie libre canonique, et $\bar{n} = n_m$ s'obtient en résolvant :

$$\frac{\partial}{\partial n} [F(n) - \mu_a n + \mu_b n] = 0$$

Ce qui donne toujours le même résultat : Eq. (A.107).

Annexe B

Lien entre l'erreur sur les fréquences et sur le facteur β

Le but de cette étude est d'évaluer la conséquence d'une erreur sur les fréquences des deux matériaux isotopiquement purs sur le facteur β . On va d'abord réaliser un développement du facteur β afin de mieux faire apparaître les quantités importantes, et en particulier le shift isotopique, qui est la différence entre les fréquences des deux matériaux isotopiquement purs. Ce développement s'inspire de celui proposé par [Bigeleisen and Mayer \(1947\)](#). On a par ailleurs formulé l'hypothèse que dans le cadre du calcul des fréquences basé sur la DFPT et la fonctionnelle PBE, l'erreur relative sur les fréquences est la même sur les fréquences des deux matériaux isotopiquement purs, et donc aussi sur le shift isotopique (voir 2.2 pour les erreurs estimées sur les fréquences de l'eau et du quartz). On cherche donc à estimer l'erreur induite sur le facteur β par ce genre d'erreur sur les fréquences. On montrera que pour une erreur relative sur les fréquences de $n\%$, l'erreur relative sur $\ln \beta$ est comprise entre $n\%$ et $2n\%$, suivant la température et la valeur des fréquences considérées.

Changement de variable.

On réalise tout d'abord un changement de variable, qui permet de "réduire" le problème aux quantités physiquement importantes. On pose :

$$u_{\mathbf{q},i} = \frac{h\nu_{\mathbf{q},i}}{kT},$$

soit, numériquement,

$$u_{\mathbf{q},i} = 1.4387752 \frac{\nu_{\mathbf{q},i}(cm^{-1})}{T(K)} = B \times \frac{\nu_{\mathbf{q},i}(cm^{-1})}{T(K)},$$

avec $B = \frac{hc(cm.s^{-1})}{k} = 1.4387752$.

En notant u_i une fréquence du matériau contenant l'isotope courant, et $u_i^* = u_i + \Delta u_i$ la fréquence correspondante dans le matériau contenant l'isotope rare, on peut alors récrire le facteur β (issu de (1.81)) :

$$\beta = \prod_i \frac{u_i}{u_i + \Delta u_i} e^{\Delta u_i/2} \frac{1 - e^{-(u_i + \Delta u_i/2)}}{1 - e^{-u_i}} \quad (\text{B.1})$$

Δu_i correspond au shift isotopique de la fréquence u_i .

Développement de Bigeleisen.

D'après l'étude de [Bigeleisen and Mayer \(1947\)](#), en prenant $\Delta u_i \ll 1$ puis $u_i \ll 1$, on obtient :

$$\ln \beta \approx \sum_i \frac{\Delta u_i u_i}{12}.$$

On voit bien sur cette formule, qu'une erreur sur la fréquence u_i aura le même impact sur le facteur β qu'une erreur sur le shift Δu_i . Pour le dire autrement, une erreur de $n\%$ sur u_i ou sur Δu_i causerait une erreur de $n\%$ sur $\ln \beta$. Dans le cas de la DFT, on considère qu'a priori, l'erreur relative sur Δu_i et sur u_i sont les mêmes. Si on suppose une erreur de $n\%$ sur la fréquence u_i et sur le shift Δu_i , et comme $(1+n)^2 \approx 1+2n$ si $n \ll 1$, on aura donc une erreur de $2n\%$ sur $\ln \beta$, selon cette analyse.

Dans les faits, u_i n'est pas toujours négligeable devant 1, et le développement précédent pose problème. Pour prendre un cas extrême, pour les fréquences des modes d'élongation de la liaison O-H, on a $\nu = 3000 \text{cm}^{-1}$, et à $T=300\text{K}$, on aura $u_i = 14.4$. On va donc reprendre le raisonnement de Bigeleisen mais en supposant seulement $\Delta u_i \ll 1$, et tenant compte de l'hypothèse que, dans notre cas, l'erreur est la même sur Δu_i et sur u_i , afin d'avoir une estimation plus précise de l'erreur sur le facteur β dans ce cas.

Développement alternatif.

On récrit (B.1) :

$$\ln \beta = \sum_i \ln \frac{u_i}{u_i + \Delta u_i} \frac{\sinh(u_i + \Delta u_i)}{\sinh u_i} \quad (\text{B.2})$$

$$= \sum_i \ln \frac{\sinh(u_i + \Delta u_i)}{u_i + \Delta u_i} - \ln \frac{\sinh u_i}{u_i} \quad (\text{B.3})$$

$$= \sum_i \ln \beta(u_i) \quad (\text{B.4})$$

Par la suite on ne considère que la fonction $\ln \beta(u)$. On peut alors faire un développement de Taylor au premier ordre ¹ sur la fonction $\ln \frac{\sinh x}{x}$:

$$\ln \beta(u) \approx \left(\frac{1}{\tanh u} - \frac{1}{u} \right) \Delta u. \quad (\text{B.5})$$

Cette forme est moins "transparente" que celle déduite par [Bigeleisen and Mayer \(1947\)](#). On voit cependant toujours bien l'importance du shift isotopique Δu sur $\ln \beta$.

Erreur de type PBE/DFT.

On considère maintenant que le calcul dans le cadre de la DFPT avec une fonctionnelle de type PBE induit une erreur relative e_i sur la fréquence u_i comme sur le shift Δu_i :

$$u_{dft} = (1+e)u_{\text{réel}} ; \quad \Delta u_{dft} = (1+e)\Delta u_{\text{réel}}.$$

¹Ceci est valide si $\Delta u_i \ll 1$, ce qui est vérifié de manière très générale, mais comme la fonction $\ln \frac{\sinh x}{x}$ est convexe, on peut aussi encadrer entre $\ln \left(\frac{\sinh u}{u} \right) \Delta u$ et $\ln \left(\frac{\sinh(u+\Delta u)}{u+\Delta u} \right) \Delta u$, ce qui donne une idée de l'erreur commise.

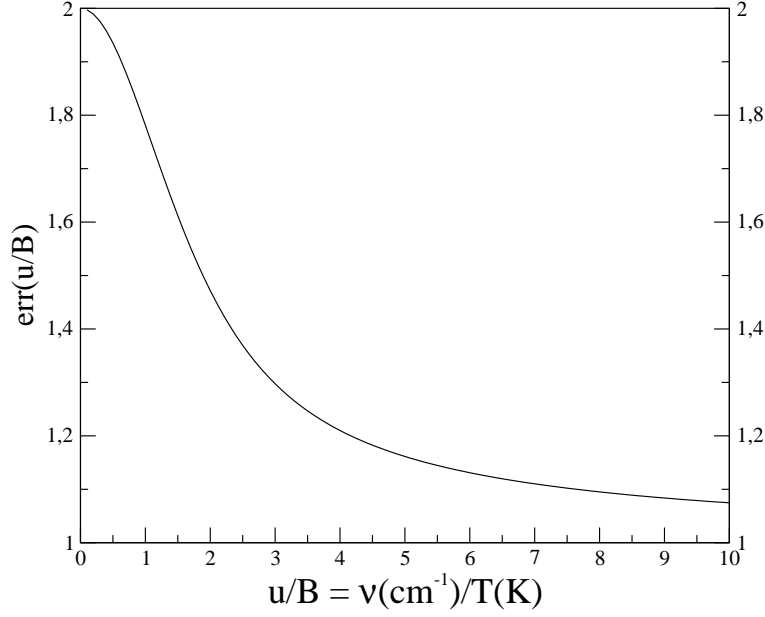


FIG. B.1 – La fonction $err(\nu/T)$ tend vers 2 pour $\nu/T \rightarrow 0$, soit pour les hautes températures ou pour des fréquences faibles. Elle tend vers 1 dès $\nu/T \approx 4$.

En supposant $e \ll 1$ on peut alors faire un nouveau développement de Taylor au premier ordre ² afin d'obtenir l'erreur commise sur $\ln \beta(u)$:

$$d_{dft} \ln \beta(u) = \ln \beta(u_{dft}) - \ln \beta(u_{réel}), \quad (\text{B.6})$$

$$\approx \frac{\partial}{\partial u} \ln \beta(u) du + \frac{\partial}{\partial \Delta u} \ln \beta(u) d\Delta u, \quad (\text{B.7})$$

$$\approx e \Delta u \left(\frac{1}{\tanh u} - \frac{u}{\sinh^2 u} \right). \quad (\text{B.8})$$

En erreur relative, cela donne :

$$\frac{d_{dft} \ln \beta(u)}{\ln \beta(u)} = e \frac{\frac{1}{\tanh u} - \frac{u}{\sinh^2 u}}{\frac{1}{\tanh u} - \frac{1}{u}} = e \times err(u). \quad (\text{B.9})$$

La fonction $err(u)$ donne donc le coefficient de proportionnalité entre une erreur relative sur les fréquences et une erreur relative sur le facteur β . On fait le changement de variable $u \rightarrow \nu/T$ pour plus de commodité. La fonction $err(\nu/T)$ est représentée figure B.1. Elle varie entre 2 et 1. En conséquence, en fonction des fréquences importantes pour le partage isotopique, et en fonction de la température, une erreur de n% sur les fréquences donnera une erreur comprise entre n et 2n% sur le facteur β . Notamment, à haute température l'erreur sera proche de 2n%, car $\nu/T \ll 1$. A basse température, elle sera plutôt de n%. Par exemple, pour T=300K et des fréquences supérieures à 1200cm^{-1} , $err(\nu/T) < 1,2$.

²Encore une fois, la fonction est convexe : cf note précédente.

Annexe C

Structures relaxées

Kaolinite Système triclinique, $a=5.226 \text{ \AA}$, $b=5.244 \text{ \AA}$, $c = 7.5094 \text{ \AA}$, $\alpha=98.818$, $\beta=104.778$, $\gamma=59.902$

TAB. C.1 – Coordonnées réduites des positions atomiques dans la kaolinite.

Atome	x/a	y/b	z/c
Al1	0.296	0.493	0.478
Al2	0.788	0.329	0.475
Si1	0.995	0.339	0.093
Si2	0.509	0.167	0.094
O1	0.047	0.353	0.315
O2	0.117	0.663	0.316
O3	-0.006	0.500	-0.001
O4	0.210	0.235	0.023
O5	0.204	0.762	0.000
OH1	0.047	0.967	0.327
OH2	0.951	0.166	0.603
OH3	0.033	0.471	0.603
OH4	0.034	0.857	0.610
H1	0.141	0.062	0.328
H2	0.055	0.171	0.731
H3	0.041	0.502	0.730
H4	0.543	0.316	0.730

Lizardite Maille hexagonale, $a=5.3743 \text{ \AA}$, $c=7.4456 \text{ \AA}$

TAB. C.2 – Coordonnées réduites des positions atomiques dans la lizardite.

Atome	x/a	y/b	z/c
Si	1/3	2/3	0.072
Mg	0.331	0	0.450
O1	1/3	2/3	0.289
O2	0.512	0	-0.010
O3	0.664	0	0.582
O4	0	0	0.301
H1	0.651	0	0.713
H2	0	0	0.171

Glace paramètres de maille : $a= 4.42 \text{ \AA}$; $b= 4.42 \text{ \AA}$; $c= 7.22 \text{ \AA}$; $\alpha=90.14$, $\beta= 90.14$, $\gamma=119.92$

a(1)	=	0.50061181772670893	-0.86567100321262036	-0.00123375411479357
a(2)	=	0.50061181772670893	0.86567100321262036	-0.00123375411479357
a(3)	=	-0.00401573597065479	0.00000000000000000	1.63334444904873766

TAB. C.3 – Coordonnées cristallines réduites des positions atomiques dans notre modèle de glace.

Atome	x/a	y/b	z/c
O1	0.335981040	0.669892396	0.060361711
O2	0.669390542	0.335505872	-0.063973857
O3	0.335505872	0.669390542	0.436026143
O4	0.669892396	0.335981040	0.560361711
H1	0.329924110	0.665262310	0.200368317
H2	0.084195480	0.543543433	0.017332252
H3	0.539505857	0.454198543	-0.016396327
H4	0.540030835	0.088204237	-0.015505706
H5	0.088204237	0.540030835	0.484494294
H6	0.454198543	0.539505857	0.483603673
H7	0.665262310	0.329924110	0.700368317
H8	0.543543433	0.084195480	0.517332252

Clinoenstatite Système monoclinique, $a = 5.2394 \text{ \AA}$, $b = 9.7450 \text{ \AA}$, $c = 8.9486 \text{ \AA}$, $\beta = 108.67^\circ$.

TAB. C.4 – Coordonnées réduites des positions atomiques dans la Clinoenstatite.

Atome	x/a	y/b	z/c
Mg1	0.2509	0.6519	0.2196
Mg2	0.2545	0.0109	0.2163
Si1	0.0435	0.3405	0.2955
Si2	0.5521	0.8372	0.2327
O1	0.8670	0.3395	0.1836
O2	0.1237	0.4992	0.3245
O3	0.1058	0.2802	0.6160
O4	0.6347	0.9823	0.3889
O5	0.6036	0.6959	0.4584

Forstérite :

Système orthorhombique, $a = 4.8032 \text{ \AA}$, $b = 10.3321 \text{ \AA}$, $c = 6.0448 \text{ \AA}$

TAB. C.5 – Coordonnées réduites des positions atomiques dans la Forstérite.

Atome	x/a	y/b	z/c
Mg1	0.0000	0.0000	0.0000
Mg2	0.9916	0.2774	0.2500
Si	0.4261	0.0937	0.2500
O1	0.7658	0.0916	0.2500
O2	0.2779	0.9469	0.2500
O3	0.2772	0.1628	0.0330

Brucite Système hexagonal, $a = 3.1917 \text{ \AA}$, $c = 4.8237 \text{ \AA}$

TAB. C.6 – Coordonnées cristallines réduites des positions atomiques de la Brucite relaxée.

Atome	x/a	y/b	z/c
Mg	0.0000	0.0000	0.0000
O	1/3	2/3	0.2163
H	1/3	2/3	0.4186

Gibbsite Système monoclinique, $a = 8.8012 \text{ \AA}$; $b = 5.1234 \text{ \AA}$; $c = 9.7494 \text{ \AA}$; $\alpha = 90.00^\circ$; $\beta = 92.02^\circ$; $\gamma = 90.00^\circ$.

TAB. C.7 – Coordonnées cristallines réduites des positions atomiques de la Gibbsite relaxée.

Atome	x/a	y/b	z/c
Al1	0.167	0.536	-0.002
Al2	0.335	0.028	-0.002
O1	0.183	0.223	-0.113
O2	0.674	0.649	-0.104
O3	0.505	0.133	-0.105
O4	0.983	0.633	-0.108
O5	0.300	0.723	-0.106
O6	0.827	0.141	-0.104
H1	0.083	0.141	-0.123
H2	0.579	0.548	-0.102
H3	0.502	0.112	-0.206
H4	0.951	0.818	-0.112
H5	0.295	0.727	-0.208
H6	0.813	0.157	-0.206

Annexe D

Fits des partages étudiés.

Les logarithmes des facteurs β ont été calculés tous les $0.5 \frac{10^6}{T^2}$ (unités K^{-2}). Ces points ont été fités par des fonctions polynomiales d'ordre 3 sur divers intervalles de température (Tableau D.1). Les domaines de température choisis sont 0-400°C et 400-1500°C pour les phases minérales et -70-0°C pour la glace. Les fits des facteurs β de l'oxygène et de l'hydrogène relatifs à la molécule d'eau ont été réalisés sur quatre domaines de température différents, comme suggéré par Rosenbaum (1997), du fait du comportement fortement non linéaire de cette courbe : -70-0°C (pour la glace), 0-130°C, 130-400°C et 400-1500°C (pour lizardite, brucite, gibbsite).

TAB. D.1: Fits du facteur de partage isotopique de l'oxygène, de l'hydrogène et du silicium entre les phases étudiées ici, basés sur une fonction polynomiale de type : $a + bx + cx^2 + dx^3$, with $x = 10^6/T^2$. Les différents symboles utilisés renvoient à la légende de la figure 3.1. Le partage Kaolinite (nh) - (h) correspond au partage interne dans la kaolinite, entre sites hydroxyle et non-hydroxyle (cf 4.1.3).

élément	phases	T (°C)	a	b	c	d
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	Quartz - Forstérite	0-400	0.39600	3.16321	-0.14485	0.00327
	Quartz - Forstérite	400-1500	0.00109	3.48189	-0.23010	0.01150
	Quartz - Enstatite	0-400	0.31576	2.13612	-0.10597	0.00246
	Quartz - Enstatite	400-1500	0.00090	2.39124	-0.17466	0.00914
	Quartz - Lizardite	0-400	-0.9984	2.7228	-0.07952	0.00124
	Quartz - Lizardite	400-1500	-0.08182	1.5739	0.43048	-0.07800
	Quartz - Kaolinite	0-400	-1.04233	1.57212	-0.04721	0.00063
	Quartz - Kaolinite	400-1500	-0.07994	0.3934	0.46703	-0.07843
	Quartz - Gibbsite	0-400	-2.24201	2.73145	-0.04515	-0.00012
	Quartz - Gibbsite	400-1500	-0.13356	0.28556	0.97323	-0.15169
	Quartz - Brucite	0-400	-2.57194	4.54043	-0.07304	0.00019
	Quartz - Brucite	400-1500	-0.18092	1.7018	1.13597	-0.18299
	Quartz - H ₂ O(g)	0-130	-9.6341	4.848	-0.0382	0.00040
	Quartz - H ₂ O(g)	130-400	-2.9548	1.342	0.6062	-0.04064
	Kaolinite (nh) - (h)	0-400	-2.810	1.192	0.0343	-0.00200
	Kaolinite - H ₂ O(g)	0-130	-8.5918	3.276	0.0089	-0.00024

TAB. D.1: (continued)

élément	phases	T (°C)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
³⁰ Si/ ²⁸ Si	Kaolinite - H ₂ O(g)	130-400	-1.9125	-0.230	0.6533	-0.04127
	H ₂ O(i) - H ₂ O(g)	-70-0	-2.685	1.675	-0.00721	-0.00168
	Quartz - Kaolinite	0-400	0.02003	0.17963	-0.00445	0.00010
	Quartz - Kaolinite	400-1500	-0.00167	0.19761	-0.00941	0.00059
	Quartz - Forstérite	0-400	0.05381	0.38927	-0.01059	0.00026
	Quartz - Forstérite	400-1500	0.00001	0.43433	-0.02326	0.00154
	Quartz - Enstatite	0-400	0.04043	0.46292	-0.01271	0.00026
	Quartz - Enstatite	400-1500	-0.00017	0.49721	-0.02261	0.00132
	Quartz - Lizardite	0-400	0.05691	0.62718	-0.01970	0.00042
	Quartz - Lizardite	400-1500	-0.00008	0.67372	-0.03229	0.00164
D/H	Kaolinite - H ₂ O(g)	0-130	-21.18	0.97	0.7512	-0.01925
	Kaolinite - H ₂ O(g)	130-400	14.76	-24.02	6.684	-0.49189
	Lizardite- H ₂ O(g)	0-130	-20.5969	-2.2837	0.85274	-0.02019
	Lizardite- H ₂ O(g)	130-400	-2.40005	-10.9957	2.29018	-0.10188
	Lizardite- H ₂ O(g)	400-1500	0.80654	-15.1179	4.0949	-0.37118
	Gibbsite - H ₂ O(g)	0-130	-66.4693	8.54518	0.72255	-0.02096
	Gibbsite - H ₂ O(g)	130-400	-26.8542	-11.9904	4.3898	-0.24511
	Brucite - H ₂ O(g)	0-130	-23.9882	-3.55449	0.81163	-0.01935
	Brucite - H ₂ O(g)	130-400	-4.4666	-13.0346	2.3995	-0.11092
	Brucite - H ₂ O(g)	400-1500	0.50167	-19.7562	5.50039	-0.59626
	H ₂ O(i) - H ₂ O(g)	-70-0	-144.37	20.74	-0.1203	0.00019

Annexe E

Calculs numériques : paramètres.

E.1 Pseudopotentiels utilisés.

TAB. E.1 – Caractéristiques des pseudopotentiels utilisés.

Élément	Configuration électronique	Rayon de cut-off (u.a)	Potentiel local
Si	$3s^{2.0}$	2.0	d
	$3p^{1.5}$	2.1	
	$3d^{0.0}$	2.1	
Al	$3s^{2.0}$	2.3	d
	$3p^{0.5}$	2.3	
	$3d^{0.0}$	2.3	
Mg	$2s^{2.0}$	1.65	d
	$2p^{6.0}$	1.1	
	$3d^{0.0}$	1.3	
O	$2s^{2.0}$	1.45	p
	$2p^{4.0}$	1.45	
H	$1s^{1.0}$	1.1	s

E.2 Paramètres de convergence.

TAB. E.2 – Paramètres de convergence utilisés pour les calculs électroniques. ϵ_{cut} : cutoff sur l'énergie; ϵ_{chrg} : cutoff sur la densité de charge; k-grille : points k utilisés pour échantillonner la zone de Brillouin pour le calcul électronique, choisie selon le schème de Monkhorst-Pack (grilles type 222001), ou de Baldereschi (échantillonnage par un point unique, ici $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ou $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$); grille phonons : grille régulière $n \times n \times n$ sur laquelle on a échantillonné la zone de Brillouin des phonons; mesh : grille sur laquelle on interpole les fréquences, à partir de la matrice des constantes de force, pour calculer la fonction de partition (choisie selon le schème de Monkhorst-Pack).

Structure	Calcul de relaxation			Calcul de phonons			
	ϵ_{cut}	$\epsilon_{chrg}/\epsilon_{cut}$	k-grille [†]	ϵ_{cut}	$\epsilon_{chrg}/\epsilon_{cut}$	grille phonons	mesh
H ₂ O	80	4	Γ	80	4	Γ	
quartz	80	4	333001	80	4	333	777001
kaolinite	80	4	222111	80	4	222	777111
glace	80	4	333001	110	8	333	777001
lizardite	155	4	222001	130	8	222	555001
forstérite	155	4	222111	140	8	Γ	555111
clinoenstatite	155	4	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$	155	8	Γ	555111
gibbsite	80	4	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	80	8	Γ	336111
brucite	155	8	442001	130	64	884	20 20 10 0 0 1

[†] On utilise la même pour le calcul de phonons

Bibliographie

- Agrinier P., Cornen G. and Beslier M.O. (1996) 32. Mineralogical and oxygen isotopic features of serpentinites recovered from the ocean/continent transition in the Iberia abyssal plain. In R. Whitmarsh, D. Sawyer, A. Klaus and D. Masson, eds., *Proceedings of the ocean Drilling program, Scientific results Vol. 149*. volume 149, p. p 541.
- Agrinier P., Hekinian R., Bideau D. and Javoy M. (1995) O and H stable isotope compositions of oceanic crust and upper mantle rocks exposed in the Hess Deep near the Galapagos Triple Junction. *Earth and Planetary Science Letters* **136**, 183–196.
- Alexandre A., Meunier J.D., Llorens E., Hill S.M. and Savin S.M. (2004) Methodological improvements for investigating silcrete formation : petrography, FT-IR and oxygen isotope ratio of silcrete quartz cement, Lake Eyre Basin (Australia). *Chem. Geol.* **211**, 261–274.
- Ashcroft N.W. and Mermin N.D. (1976) *Solid State Physics*. Thomson Learning.
- Balan E., Allard T., Morin G. and Callas G. (2002a) Incorporation of Cr³⁺ in dickite : a spectroscopic study. *Phys. Chem. Minerals* **29**, 273–279.
- Balan E., Lazzeri M., Delattre S., Méheut M., Refson K. and Winkler B. (2007a) Anharmonicity of inner-OH stretching modes in hydrous phyllosilicates : assessment from first-principles frozen-phonon calculations. *Physics and Chemistry of Minerals* **34**, 621–625.
- Balan E., Lazzeri M., Mauri F. and Calas G. (2007b) Structure, reactivity and spectroscopic properties of minerals from lateritic soils : insights from *ab initio* calculations. *European Journal of soil science* **58**, 870–881.
- Balan E., Lazzeri M., Morin G. and Mauri F. (2006) First-principles study of the OH-stretching modes of gibbsite. *Am. Mineral.* **91**, 115–119.
- Balan E., Lazzeri M., Saitta A.M., Allard T., Fuchs Y. and Mauri F. (2005) First-principles study of OH-stretching modes in kaolinite, dickite, and nacrite. *Am. Mineral.* **90**, 50–60.
- Balan E., Mauri F., Muller J.P. and Calas G. (2001a) First principles study of water adsorption on the (100) surface of zircon : implications for zircon dissolution. *Am. Mineral.* **86**, 910–914.
- Balan E., Saitta A.M., Mauri F. and Calas G. (2001b) First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite. *Am. Mineral.* **86**, 1321–1330.
- Balan E., Saitta A.M., Mauri F., Lemaire C. and Guyot F. (2002b) First-principles calculation of the infrared spectrum of lizardite. *Am. Mineral.* **87**, 1286–1290.

- Baroni S., Corso A.D., de Gironcoli S., Giannozzi P., Cavazzoni C., Ballabio G., Scandolo S., Chiarotti G., Focher P., Pasquarello A., Laasonen K., Trave A., Car R., Marzari N. and Kokalj A. (????) <http://www.pwscf.org/>.
- Baroni S., de Gironcoli S. and Corso A.D. (2001) Phonons and related crystal properties from density-functional theory. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515–562.
- Barron T.H.K., Collins J.F., Smith T.W. and White G.K. (1982) Thermal expansion, Grüneisen functions and static lattice properties of quartz. *J. Phys. C : Solid State Phys.* **15**, 4311.
- Bechtel A. and Hoernes S. (1990) Oxygen isotope fractionation between oxygen of different sites in illite minerals : a potential single-mineral thermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.* **104**, 463–470.
- Becker (1971) *Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron-formation from Hamersley Range of Western Australia and their implications*. Ph.D. thesis, University of Chicago.
- Bejina F. (1995) *Measurement of atomic self-diffusion of silicon 30 in silicates by nuclear micro-analysis techniques. Applications to quartz and diopside*. Ph.D. thesis, Université de Paris 11, Orsay, FRANCE.
- Bigeleisen J. and Mayer M.G. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* **15**, 261.
- Bish D.L. (1993) Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5K. *Clays Clay Miner.* **41**, 738–744.
- Born M. and Huang K. (1954) *Dynamical Theory of crystal lattices*. Oxford University Press.
- Born M. and Oppenheimer J.R. (1927) *Ann. Phys. (Leipzig)* **84**, 457.
- Bosch D., Jamais M., Boudier F., Nicolas A., Dautria J.M. and Agrinier P. (2004) Deep and High-temperature Hydrothermal Circulation in the Oman Ophiolite–Petrological and Isotopic Evidence. *J. Petrology* **45**, 1181–1208.
- Bottinga Y. (1968) Calculation of Fractionation Factors for Carbon and Oxygen Isotopic Exchange in the System Calcite-Carbon Dioxide-Water. *J. Phys. Chem.* **72**, 800–808.
- Bottinga Y. and Javoy M. (1973) Comments on oxygen isotope geothermometry. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **20**, 250–265.
- Ceperley D. and Alder B. (1980) Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566–569.
- Chacko T., Cole D.R. and Horita J. (2001) Equilibrium Oxygen, hydrogen and carbon Isotope fractionation Factors Applicable to geologic systems. In J.W. Valley, ed., *Reviews in Mineralogy and geochemistry 43 : Stable isotope geochemistry*, Mineral. Soc. America., volume 43. pp. 1–81.

- Chacko T., Hu X., Mayeda T.K., Clayton R.N. and Goldsmith J.R. (1996) Oxygen isotope fractionations in muscovite, phlogopite, and rutile. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2595.
- Chacko T., Mayeda T.K., Clayton R.N. and Goldsmith J.R. (1991) Oxygen and carbon isotope fractionation between CO_2 and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2867–2882.
- Chakoumakos B., Loong C.K. and Schultz A. (1997) Low-Temperature Structure and Dynamics of Brucite. *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 9458–9462.
- Chen C.H., Liu K.K. and Shieh Y.N. (1988) Geochemical and isotopic studies of bauxitization in the Tatun volcanic area, northern Taiwan. *Chemical Geology* **68**, 41–56.
- Chiba H., Chacko T., Clayton R.N. and Goldsmith J.R. (1989) Oxygen isotope fractionations involving diopside, forsterite, magnetite, and calcite : Application to geothermometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 2985.
- Chopelas A. (1991) Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite. *Am. Mineral.* **76**, 1100.
- Choudhury N., Ghose S., Chowdhury C.P., Loong C.K. and Chaplot S.L. (1998) Lattice dynamics, Raman spectroscopy, and inelastic neutron scattering of orthoenstatite $Mg_2Si_2O_6$. *Phys. Rev. B* **58**, 756.
- Clayton R.N. (1972) Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J. Geophys. Res.* **77**, 3057.
- Clayton R.N., Goldsmith J.R. and Mayeda T.K. (1989) Oxygen isotope fractionation in quartz, albite, anorthite and Calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 725–733.
- Clayton R.N. and Kieffer S.W. (1991) *Stable isotope geochemistry : a tribute to Samuel Epstein*, The Geochemical Society, chapter Oxygen isotopic thermometer calibrations. pp. 3–10.
- Clayton R.N., Mayeda T.K. and Epstein S. (1978) Isotopic fractionation of silicon in Allende inclusions. In *Lunar and Planetary Science Conference*. volume 9 of *Lunar and Planetary Science Conference*, pp. 1267–1278.
- Cochran W. and Cowley R.A. (1962) Dielectric constants and lattice vibrations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **23**, 447–450.
- Cole D. and Ripley E. (1998) Oxygen isotope fractionation between chlorite and water from 170-350C : A preliminary assessment based on partial exchange and fluid/rock experiments,. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 449.
- Coplen T.B., Böhlke J., de Bièvre P., Ding T., Holden N., Hopple J.A., Krouse H.R., Lambert A., S.Peiser H., Révész K., Rieder S.E., Rosman K.J.R., Roth E., nad R. D. Vocke P.D.P.T. and Xiao Y.K. (2002) Isotope-abundance variations of selected elements. *Pure Applied Chemistry* **74**, 1987–2007.

- Császár A.G., Czakó G., Furtenbacher T., Tennyson J., Szalay V., Shirin S.V., Zobov N.F. and Polyansky O.G. (2005) on equilibrium structures of the water molecule. *J. Chem. Phys.* **122**, 214305.
- Dal Corso A. and de Gironcoli S. (2000) Ab initio phonon dispersions of Fe and Ni. *Phys. Rev. B* **62**, 273–277.
- Dawson P., Hadfield C. and Wilkinson G. (1973) The polarized infra-red and Raman spectra of Mg(OH)₂ and Ca(OH)₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **34**, 1217–1225.
- De la Rocha C.L., Brzezinski M.A. and DeNiro M.J. (1997) Fractionation of silicon isotopes by marine diatoms during biogenic silica formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5051–5056.
- De la Rocha C.L., Brzezinski M.A. and DeNiro M.J. (2000) A first look at the distribution of the stable isotopes of silicon in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2467.
- Ding T., Jiang S., Wang D., Li J., Song H., Liu Z. and Lao X. (1996) *Silicon Isotope Geochemistry*. Geological Publishing House.
- Ding T., Wan D., Wang C. and Zhang F. (2004) Silicon isotope compositions of dissolved silicon and suspended matter in the Yangtze River, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 205–216.
- Dorner B., Grimm H. and Rzany H. (1980) Phonon dispersion branches in α -quartz. *J. Phys. C : Solid State Physics* **13**, 6607–12.
- Douthitt C.B. (1982) The geochemistry of the stable isotopes of silicon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1449–1458.
- Dove M.T., Winkler B., Leslie M., Harris M.J. and Salje E.K.H. (1992) A new interatomic potential model for calcite : Applications to lattice dynamics studies, phase transition, and isotope fractionation. *Am. Mineral.* **77**, 244–250.
- Engelhardt G., Zeigan D., Janke H., Hoebbel D. and Weiker W. (1975) Zur Abhängigkeit der Struktur der Silikatanionen in wassrigen Natriumsilikatlosungen vom Na : Si verhältnis. *Z. anorg. allg. Chem* **418**, 17–28.
- Epstein S. (1959) *Researches in Geochemistry*, John Wiley, New-York, chapter The variations of the O¹⁸/O¹⁶ Ratio in Nature and some geologic implications. pp. 217–240.
- Epstein S. and Taylor Hugh P. J. (1970) ¹⁸O/¹⁶O, ³⁰Si/²⁸Si, D/H, and ¹³C/¹²C Studies of Lunar Rocks and Minerals. *Science* **167**, 533–535.
- Eslinger E.V. (1971) *Mineralogy and oxygen isotope ratios of hydrothermal and low-grade metamorphic argillaceous rocks*. Ph.D. thesis, Case Western Reserve Univ., USA.
- Farmer V.C. (1998) Differing effects of particle size and shape in the infrared and Raman spectra of kaolinite. *Clay Miner.* **33**, 601–604.
- Favot F. and Dal Corso A. (1999) Phonon dispersion : Performance of the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B* **60**, 11427.

- Fiquet G., Gillet P. and Richet P. (1992) Anharmonicity and high-temperature heat capacity of crystals : the examples of Ca₂GeO₄, Mg₂GeO₄ and CaMgGeO₄ olivines. *Physics and Chemistry of Minerals* **18**, 469–479.
- Fultz B., Kelley T., Lee J., Aivazis M., Delaire O. and abernathy D. (2004) *Experimental inelastic neutron scattering. With reference Manual for DANSE - Distributer Data Analysis for Neutron Scattering Experiments*. Springer-Verlag.
- Gale G.M., Gallot G., Hache F., Lascoux N., Bratos S. and Leicknam J.C. (1999) Femtosecond Dynamics of Hydrogen Bonds in Liquid Water : A Real Time Study. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1068–1071.
- Garlick G. (1966) Oxygen isotope fractionation in igneous rocks. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **1**, 361.
- Georg B. (2006) *Geochemistry of stable silicon isotopes measured by High-Resolution Multi-Collector Inductively-Coupled-Plasma Mass-Spectrometry (HR-MC-ICPMS)*. Ph.D. thesis, Swiss Federal institute of Technology Zuerich.
- Georg R.B., Halliday A.N., Schauble E.A. and Reynolds B.C. (2007) Silicon in the Earth/'s core. *Nature* **447**, 1102–1106.
- Gervais F. and Piriou B. (1975) Temperature dependence of transverse and longitudinal optic modes in the α and β phases of quartz. *Phys. Rev. B* **11**, 3944.
- Gilg H.A. and Sheppard S.M.F. (1996) Hydrogen isotope fractionation between kaolinite and water revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 529–533.
- Gillet P., McMillam P., Schott J., Badro J. and Grzechnik A. (1996) Thermodynamic properties and isotopic fractionation of calcite from vibrational spectroscopy of ¹⁸O-substituted calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3471–3485.
- Gillet P., Richet P. and Guyot F. (1991) High-Temperature Thermodynamic Properties of Forsterite. *J. Geophys. Res.* **96**, 11,805–11,816.
- Girard J.P., Freyssinet P. and Chazot G. (2000) Unraveling climatic changes from intraprofile variation in oxygen and hydrogen isotopic composition of goethite and kaolinite in laterites : an integrated study from Yaou, French Guiana. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 400–426.
- Girard J.P. and Savin S.M. (1996) Intracrystalline fractionation of oxygen isotopes between hydroxyl and non-hydroxyl sites in kaolinite measured by thermal dehydroxylation and partial fluorination. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 469–487.
- Gonze X., Allan D.C. and Teter M.P. (1992) Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α -quartz by variational density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3603–3606.
- Gonze X., Charlier J.C., Allan D.C. and Teter M.P. (1994) Interatomic force constants from first-principles : the case of α -quartz. *Phys. Rev. B* **50**, 13035–13038.

- Gonze X. and Lee C.G. (1997) Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B* **55**, 10355–10368.
- Graham C.M., Harmon R. and Sheppard S.M.F. (1984) Experimental hydrogen isotope studies, IV. Systematics of hydrogen isotope exchange between amphibole and water. *Am. Mineral.* **69**, 128–138.
- Graham C.M., Sheppard S.M.F. and Heaton T.H.E. (1980) Experimental hydrogen isotope studies—I. Systematics of hydrogen isotope fractionation in the systems epidote-H₂O, zoisite-H₂O and AlO(OH)-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 353–364.
- Grant F. (1954) The geological significance of variations in the abundances of the isotopes of silicon in rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **5**, 225–242.
- Gregorkiewitz M., Lebeck B., Mellini M. and Viti C. (1996) hydrogen positions and thermal expansion in lizardite 1-T from Elba : a low -temperature study using Rietveld refinement of neutron diffraction data. *Am. Mineral.* **81**, 1111–1116.
- Guyot F., Wang Y., Gillet P. and Ricard Y. (1996) Quasi-harmonic computations of thermodynamic parameters of olivines at high-pressure and high-temperature. A comparison with experiment data. *Physics of the earth and planetary interiors* **98**, 17–29.
- Hamann D.R. (1996) Generalized Gradient Theory for Silica Phase Transitions. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 660.
- Hamann D.R. (1997) H₂O hydrogen bonding in density-functional theory. *Phys. Rev. B* **55**, 10157.
- Hamza M.S. and Epstein S. (1980) Oxygen isotopic fractionation between oxygen of different sites in hydroxyl-bearing silicate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 173–182.
- Hayes J.M. (1982) Fractionation : an introduction to isotopic measurements and terminology . *Spectra (a commercial publication of the Finnigan MAT Corporation)* **8**, 3–8.
- Hazen R.M. (1976) Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite. *Am. Mineral.* **61**, 1280–1293.
- Hess A.C. and Saunders V.R. (1992) Periodic ab initio Hartree-Fock calculations of the low-symmetry mineral kaolinite. *Journal of Physical Chemistry* **96**, 4367–4374.
- Hobbs J.D., Cygan R.T., Nagy K.L. and abd Mark P. Sears P.A.S. (1997) All-atom ab initio energy minimization of the kaolinite crystal structure. *Am. Mineral.* **82**, 657–662.
- Hohenberg P. and Kohn W. (1964) Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, 864–871.
- Horita J., Cole D.R., Polyakov V.B. and Driesner T. (2002) Experimental and theoretical study of pressure effects on hydrogen isotope fractionation in the system brucite-water at elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3769.
- Horita J. and Wesolowski D.J. (1994) Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 3425–3437.

- James A. and Baker D. (1976) Oxygen isotope exchange between illite and water at 22°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 235–239.
- Jorgensen J.D., Beyerlein R.A., Watanabe N. and Worlton T.G. (1984) Structure of D₂O ice VIII from in situ powder neutron diffraction. *J. Chem. Phys.* **81**, 3211.
- Kawabe I. (1978) Calculation of oxygen isotope fractionation in quartz-water system with special reference to the low temperature fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 613–621.
- Khachkuruzov G.A. (1959) Vibration constants for isotopic varieties of water molecules. *Godsudarst. Inst. Prikl. Khimii* **42**, 51–131 / 109.
- Kieffer S.W. (1982) Thermodynamics and Lattice vibrations of Minerals.5.Applications to phase equilibria, isotopic fractionation, and high-pressure thermodynamic properties. *Rev. Geophys. Space Phys.* **20**, 827–849.
- Kihara K. (1990) An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure. *European Journal of Mineralogy* **2**, 63–77.
- Kita I., Taguchi S. and Matsubaya O. (1985) Oxygen isotope fractionation between amorphous silica and water at 34 – 93°C. *Nature* **314**, 83–84.
- Kleinman L. and Bylander D.M. (1982) Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425–1428.
- Kohn W. and Sham L. (1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138.
- Kuhs W.F. and Lehmann M.S. (1981) Bond length, bond angle and transition barrier in ice Ih by neutron scattering. *Nature* **294**, 432–434.
- Kuhs W.F. and Lehmann M.S. (1983) The structure of ice Ih by neutron diffraction. *J. Phys. Chem.* **87**, 4312–4313.
- Kuhs W.F. and Lehmann M.S. (1987) The geometry and orientation of the water molecule in ice Ih. *J. Phys.* **48**, 3–8.
- Kulla J.B. and Anderson T.F. (1978) Experimental oxygen isotope fractionation between kaolinite and water. In R.E.Zartmann, ed., *Short papers of the 4th Intl. Con., Geochronology, Cosmochronology, Isotope Geology*. pp. 234–235. USGS, Open file report no 78-70.
- Kyser T.K., O’Neil J.R. and Carmichael I.S.E. (1981) Oxygen isotope thermometry of basic lavas and mantle nodules. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **77**, 11–23.
- Labeyrie L.J. (1974) New approach to surface seawater paleotemperatures using ¹⁸O/¹⁶O ratios in silica of diatom frustules. *Nature* **248**, 40–42.
- Lambert S.J. and Epstein S. (1980) Stable isotope investigations of an active geothermal system in valles caldera, Jemez Mountains, New Mexico. *J. Volcan. geotherm. Res.* **8**, 111–129.

- Lawrence J.R. and Taylor H.P.J. (1971) Deuterium and oxygen-18 correlation : Clay minerals and hydroxydes in Quaternary soils compared to meteoric waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 993–1003.
- Lawrence J.R. and Taylor H.P.J. (1972) Hydrogen and oxygen isotope systematics in weathering profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 1377–1393.
- Lee C., Vanderbilt D., Laasonen K., Car R. and Parinello M. (1992) Ab initio studies on high-pressure phases of ice. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 462–465.
- Lee C., Vanderbilt D., Laasonen K., Car R. and Parinello M. (1993) Ab initio studies on the structural and dynamical properties of ice. *Phys. Rev. B* **47**, 4863.
- Levien L., Prewitt C.T. and Weidner D.J. (1980) structure and elastic properties of quartz at pressure. *Am. Mineral.* **65**, 920.
- Li J. (1996) Inelastic neutron scattering studies of hydrogen bonding in ices. *J. Chem. Phys.* **105**, 6733.
- Lide D.R., ed. (1998) *CRC Handbook, 79th Ed.*, CRC Press, London. pp. p9–76.
- Lindan P.J.D., Harrison N.M., Holender J.M. and Gillan M.J. (1996) First-principles molecular dynamics simulation of water dissociation on TiO₂. *Chem. Phys. Lett.* **261**, 246–252.
- Liu K.K. and Epstein S. (1984) The hydrogen isotope fractionation between kaolinite and water. *Chem. Geol.* **2**, 335–350.
- Lloyd K.G., Banse B.A. and Hemminger J.C. (1986) Vibrational analysis of water adsorbed on Pd(100) : Sensitivity of the isotope shifts of bending modes to the bonding site. *Phys. Rev. B* **33**, 2858–2860.
- Lonsdale D.K. (1958) The Structure of Ice. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **247**, 424–434.
- Majoube M. (1970) Fractionation factor of ¹⁸O between water vapor and ice. *Nature* **226**, 1242.
- Martin R.M. (2004) *Electronic Structure*. Cambridge University Press.
- Marumo K., Matsuhisa Y. and Nagasawa K. (1982) Hydrogen and oxygen isotopic compositions of kaolin minerals in Japan. *Dev. Sedimentol.* **35**, 315–320.
- Marumo K., Nagasawa K. and Kuroda Y. (1980) Mineralogy and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals in the Ohnuma geothermal area, northeastern Japan. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **47**, 255–262.
- Matsuhisa Y., Goldsmith J.R. and Clayton R.N. (1978) Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250°C and 15 kbars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 173–182.
- Matsuhisa Y., Goldsmith J.R. and Clayton R.N. (1979) Oxygen isotopic fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1131–1140.

- Matthews A. and Beckinsale R.D. (1979) Oxygen isotope equilibration systematics between quartz and water. *Am. Mineral.* **64**, 232–240.
- Matthews A. and Schliestedt M. (1984) Evolution of blueschists and green schists rocks of Sifnos, Cyclades, Greece. *Contrib. Mineral. Petrol.* **88**, 150–163.
- Merlivat L. and Nief G. (1967) Fractionnement isotopique lors des changements d'état solide-vapeur et liquide-vapeur de l'eau à des températures inférieures à 0°C. *Tellus* **19**, 122.
- Mével C. (2003) Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geosciences (CRAS)* **335**, 825.
- Mikenda W. (1986) Stretching frequency versus bond distance correlation of O—D(H)...Y (Y = N, O, S, Se, Cl, Br, I) hydrogen bonds in solid hydrates. *Journal of Molecular Structure* **147**, 1–15.
- Monkhorst H.J. and Pack J.D. (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192.
- Morimoto N., Appleman D.E. and Howard T. Evans J. (1960) The crystal structures of clinoenstatite and pigeonite. *Zeitschrift für Kristallographie* **114**, 120–147.
- Morrison I. and Jenkins S. (1999) First principles lattice dynamics studies of the vibrational spectra of ice. *Physica B* **263–264**, 442–444.
- Neder R.B., Burghammer M., Grasl T., Schulz H., Bram A. and Fiedler S. (1999) Refinement of the Kaolinite Structure from Single-Crystal Synchrotron Data. *Clays Clay Miner.* **47**, 487–494.
- Noel Y., Catti M., D'Arco P. and Dovesi R. (2006) The vibrational frequencies of forsterite Mg₂SiO₄ : an all-electron ab initio study with the crystal code. *Phys. Chem. Minerals* **33**, 383–393.
- Nordt L.C., Kelly E.F. and Chadwick O.A. (1998) Biogeochemistry of isotopes in soil environments : theory and application. *Geoderma* **82**, 1–3.
- O'Neil J.R. and Kharaka Y.K. (1976) Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 241–246.
- Pascale F., Tosoni S., Zicovich-Wilson C., Ugliengo P., Orlando R. and Dovesi R. (2004) Vibrational spectrum of brucite, Mg(OH)₂ : a periodic ab initio quantum mechanical calculation including OH anharmonicity. *Chemical Physics Letters* **396**, 308–315.
- Patel A., Price G.D. and Mendelssohn M.J. (1991) A computer simulation approach to modelling the structure, thermodynamics and oxygen isotope equilibria of silicates. *Physics and Chemistry of Minerals* **17**, 690–699.
- Pauling L. (1935) The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement. *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2680–2684.
- Perdew J.P., Burke K. and Ernzerhof M. (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868.

- Peterson S. and Levy H. (1957) A single-crystal neutron diffraction study of heavy ice. *Acta Crystallographica* **10**, 70–76.
- Petit S., Decarreau A., Martin F. and Buchet R. (2004) Refined relationship between the position of the fundamental OH stretching and the first overtones for clays. *Phys. Chem. Minerals* **31**, 585–592.
- Pfrommer B.G., Mauri F. and Louie S.G. (2000) NMR chemical shifts of ice and liquid water : the effects of condensation. *J. Amer. Chem. Soc.* **122**, 123–129.
- Pick R.M. (1970) Microscopic Theory of Force Constants in the adiabatic approximation. *Phys. Rev. B* **1**, 910.
- Rao K.R., Chaplot S.L., Choudhury N., Ghose S., Hastings J.M. and Corliss L.M. (1988) Lattice dynamics and inelastic neutron scattering from forsterite. Mg_2SiO_4 : phonon dispersion relation, density of states and specific heat. *Phys. Chem. Minerals* **16**, 83–97.
- Redlich (1935) *Z. Physical Chem B* **28**, 371.
- Reynard B. (1991) Single crystal infrared reflectivity of pure Mg_2SiO_4 forsterite and $(\text{Mg}_{0.86}, \text{Fe}_{0.14})\text{SiO}_4$ olivine. *Phys. Chem. Minerals* **718**, 19.
- Reynold J. and Verhoogen J. (1953) Natural variations in the isotopic constitution of silicon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **3**, 224–234.
- Richet P., Bottinga Y. and Javoy M. (1977) A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **5**, 65–110.
- Rignanese G.M. and Gonze X. (2001) First-principles study of structural, electronic, dynamical, and dielectric properties of zircon. *Phys. Rev. B* **63**, 104305.
- Roma G., Limoge Y. and Baroni S. (2001) Oxygen Self-Diffusion in α -Quartz. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4564–4567.
- Rosenbaum J.M. (1997) Gaseous, liquid and supercritical fluid H_2O and CO_2 : Oxygen isotope fractionation behavior. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4993–5003.
- Rosenbaum J.M., Kyser T.K. and Walker D. (1994) High-Temperature oxygen isotope fractionation in the enstatite-olivine- BaCO_3 system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 26.
- Rosenthal J.E. (1935) Vibrations of Symmetrical Tetratomic Molecules. *Phys. Rev.* **47**, 235–237.
- Saalfeld H. and Wedde M. (1974) *Z. Kristallogr.* **139**, 129–135.
- Saccocia P.J., Seewald J.S. and Shanks W.C. (1998) Hydrogen and oxygen isotope fractionation between brucite and aqueous NaCl solutions from 250 to 450°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 485–492.

- Saccoccia P.J., Seewald J.S. and Shanks W.C. (2001) New D-H and $^{18}\text{O}-^{16}\text{O}$ Fractionation Factors for Serpentine and Talc From 250 to 450° C. *AGU Fall Meeting Abstracts* , B991+.
- Sakai H. and Tsutsumi M. (1978) D/H fractionation factors between serpentine and water at 100[degree sign] to 500[degree sign]C and 2000 bar water pressure, and the D/H ratios of natural serpentines. *Earth and Planetary Science Letters* **40**, 231–242.
- Satake H. and Matsuo S. (1984) Hydrogen isotopic fractionation factor between brucite and water in the temperature range from 100° to 510° C. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **86**, 19–24.
- Sato R.K. and McMillan P.F. (1987) An Infrared and Raman Study of the isotopic species of α quartz. *J. Phys. Chem.* **91**, 3494.
- Savin S.M. (1967) *Oxygen and hydrogen isotope ratio in sedimentary rocks and minerals*. Ph.D. thesis, Californian Institute of technology.
- Savin S.M. and Epstein S. (1970) The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 25–42.
- Schaad L.J., Bytautas L. and Hook K.N. (1999) Ab initio test of the usefulness of the Redlich-Teller product rule in computing kinetic isotope effects. *Can. J. Chem.* **77**, 875.
- Schauble E.A. (2007) Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**.
- Schauble E.A., Ghosh P. and Eiler J.M. (2006) Preferential formation of $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2510–2529.
- Shaffer W.H. and Schuman R.P. (1944) The Infra-Red Spectra of Bent XYZ Molecules Part I. Vibration-Rotation Energies. *J. Chem. Phys.* **12**, 504–513.
- Sheppard S.M.F., Nielsen R.L. and Taylor H.P.J. (1969) Oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals from porphyry copper deposits. *Econ. Geol.* **64**, 755–777.
- Strauch D. and Dorner B. (1993) Lattice Dynamics of α -quartz : I. Experiment. *J. Phys. : Condens. Matter* **5**, 6149–6154.
- Stripp K.F. and Kirkwood J.G. (1951) Asymptotic Expansion of the Partition Function of the Asymmetric Top. *J. Chem. Phys.* **19**, 1131–1133.
- Suzuoki T. and Epstein S. (1976) Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**, 1229–1240.
- Taylor H. and Epstein S. (1973) $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ studies of some Appolo 15,16 and 17 samples. *Proceedings of the 4th Lunar Science Conference* **2**, 1657–1679.
- Taylor H.P. (1968) The Oxygen isotope geochemistry of Igneous Rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* **19**, 1–61.

- Treguer P., Nelson D.M., Bennekom A.J.V., DeMaster D.J., Leynaert A. and Queguiner B. (1995) The Silica Balance in the World Ocean : A Reestimate. *Science* **268**, 375–379.
- Troullier N. and Martins J. (1991) Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43**, 1993–2006.
- Umemoto K., Wentzcovitch R.M., Baroni S. and de Gironcoli S. (2004) Anomalous pressure-induced transitions in ice XI. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 105502.
- Urey H.C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc. (Lond.)* , 562–581.
- Vitali F., Longstaffe F.J., Bird M.I. and Caldwell W.G.E. (2000) Oxygen-Isotope Fractionation between Aluminum-Hydroxide Phases and Water at $<60^{\circ}\text{C}$: Results of Decade-Long Synthesis Experiments. *Clays and Clay Minerals* **48**, 230–237.
- Vitali F., Longstaffe F.J., Bird M.I., Gage K.L. and Caldwell W.G.E. (2001) Hydrogen-isotope fractionation in aluminium hydroxydes : Synthesis products versus natural samples from bauxites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1391.
- Wenner D.B. and Taylor H.P.J. (1971) Temperatures of serpentinization of ultramafic rocks based on $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionation between coexisting serpentine and magnetite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **32**, 165–185.
- Wenner D.B. and Taylor H.P.J. (1973) Oxygen and hydrogen isotope studies of the serpentinization of ultramafic rocks in oceanic environments and continental complexes. *American Journal of Science* **273**, 207–239.
- Wentzcovitch R.M., Hugh-Jones D., Angel R. and Price G. (1995) Ab initio study of MgSiO_3 C2/c enstatite. *Phys. Chem. Minerals* **22**, 453.
- Wicks F.J. and Chatfield E.J. (2005) Scrolling of thin crystals of lizardite : an expression of internal stress. *Can Mineral* **43**, 1993–2004.
- Will G., Bellotto M., Parrish W. and Hart M. (1988) Crystal structures of quartz and magnesium germanate by profile analysis of synchrotron-radiation high-resolution powder data. *Journal of Applied Crystallography* **21**, 182–191.
- Xu B.L. and Zheng Y.F. (1999) Experimental studies of oxygen and hydrogen isotope fractionations between precipitated brucite and water at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2009–2018.
- Xu X. and Goddard W.A.I. (2004) Bonding properties of the water dimer : a comparative study of density functional theories. *J. Phys. Chem. A* **108**, 2305–2313.
- Zakharova E.K., Zubov V.G. and Osipova L.P. (1974) [Sov. Phys. Crystallogr. 19, 489 (1975)]. *Kristallografiya* **19**, 788.
- Zeebe R.E. (2005) Stable boron isotope fractionation between dissolved $\text{B}(\text{OH})_3$ and $\text{B}(\text{OH})_4^-$. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 2753.
- Zheng Y.F. (1991) Calculation of oxygen isotope fractionation in metal oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2299–2307.

Zheng Y.F. (1993) Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **120**, 247–263.

Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Roetti C., Saunders V.R., Orlando R. and Dovesi R. (2004) Calculation of the vibration frequencies of α -Quartz : The effect of Hamiltonian and basic set. *J. Comput. Chem.* **25**, 1873–1881.