



# A L'ÉTUDE DES MINÉRAUX ARGILEUX DU SOL

par

Philippe CAMBIER

Ancien élève de l'École Polytechnique

**APPLICATION DE LA SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION INFRAROUGE  
A L'ÉTUDE DES MINÉRAUX ARGILEUX DU SOL**

par

**Philippe CAMBIER**  
Ancien élève de l'École Polytechnique

*Stage au Laboratoire de Spectrographie  
de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer  
70-74, route d'Aulnay, 93140 BONDY*

*octobre 1974-janvier 1975*

ELEMENTS DE CRISTALLOGRAPHIE.

L'état solide se caractérise par la fixité des atomes. Le plus souvent, les positions dans l'espace observent une triple périodicité, c'est alors l'état cristallin. Remarquons tout de suite que cette fixité est toute relative puisque nous étudierons par la suite les vibrations des atomes dans le solide ; la notion plus juste est celle de "positions d'équilibre". D'autre part, nous verrons aussi que l'état cristallin peut ne voir qu'un arrangement suivant deux dimensions, ou même une seule.

Les liaisons dans l'état cristallin : leur nature tient uniquement à la forme de la densité électronique.

- Dans les cristaux ioniques, chaque électron est voisin d'un noyau et ne le quitte pas. Entre les ions, il n'y a rien (exemple :  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ ).
- Dans les cristaux moléculaires, les paires d'électrons responsables des liaisons covalentes voyagent entre deux atomes de la molécule. Il n'y a rien entre les molécules qui sont liées par forces de Van der Waals (exemple :  $\text{I}_2$ ).
- Dans les cristaux covalents, il n'y a plus qu'une immense molécule (exemple : C diamant).
- Dans les métaux, les électrons "profonds" ne quittent pas leurs noyaux, tandis que les électrons "superficiels" (1, 2 ou 3 par atome) sautent d'un ion à l'autre.
- Il peut y avoir des cas batards, les plus courants étant la présence d'ensemble covalents dans une structure ionique (avec  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  etc..) et surtout l'existence de liaisons covalentes polarisées qui sont sur le chemin des liaisons ioniques (la densité électronique étant une probabilité de présence, on peut passer continûment d'un type de liaison à l'autre).

Géométrie : Supposons que le cristal soit infini. Par hypothèse, il existe trois vecteurs  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  tels que le cristal soit transformé en lui-même par toute translation  $\vec{t}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ ,  $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$ , et par ces translations seulement.  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  est la maille primitive, l'extrémité d'un  $\vec{t}_n$  est un noeud

Il existe d'autres isométries qui conservent globalement le cristal. Elles sont le produit d'une rotation, directe ou indirecte, et d'une translation, soit  $(R, \vec{t})$  ; elles forment le groupe d'espace  $G_E$ . Il y en a une infinité mais, en identifiant ceux qui ne diffèrent que par les valeurs de certains paramètres (longueurs, angles), compte tenu de l'imposition de la triple périodicité, il ne reste que 230 groupes spatiaux distincts.

L'ensemble T des translations  $(E, \vec{t}_n)$  (E est l'opération identité) est un sous-groupe invariant de  $G_E$ . Il en existe 14 types. L'ensemble P des opérations  $(R, \vec{0})$  qui laissent un point fixe dans l'espace est le groupe ponctuel ; ces groupes sont au nombre de 32 et définissent les 32 classes cristallines

$(R, \vec{0}) (E, \vec{t}_n) = (R, \vec{t}_n) \in G_E$  mais il existe d'autres opérations  $(R, \vec{c}_R)$

avec  $\vec{\tau}_R = \tau_1 \vec{a}_1 + \tau_2 \vec{a}_2 + \tau_3 \vec{a}_3$  et  $0 \leq \tau_i < 1$  (mais  $R \vec{\tau}_R = \vec{t}_n$  translation du réseau).

Le groupe facteur  $G_F = G_E/T$  défini par

$$G_F = \{ (R_i, \tau_i) \} \quad \text{avec } G_E = T + (R_1, \tau_1) T + \dots + (R_g, \tau_g) T$$

est isomorphe à  $\{ (R_i, \vec{0}) \}$  qui n'est autre que P.

En résumé, pour définir un cristal, il faut :

- un des 14 réseaux de Bravais, ou la maille primitive,
- le groupe facteur, ou la classe cristalline plus les  $\vec{\tau}_i$ ,
- le motif, c'est-à-dire le ou les atomes qui, multipliés par les opérations de  $G_E$ , engendreront le cristal.

Site : L'ensemble d'opérations de  $G_E$  qui laissent un point S invariant est le groupe du site S,  $G_S$ , sous-groupe de P.

Réseau réciproque : Il est engendré par les vecteurs

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi \vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi \vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)}$$

qui vérifient :  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$  ( $\delta_{ij} = 1$  si  $i = j$ , 0 autrement).

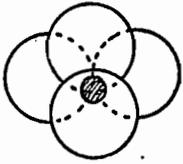
$\vec{K} = K_1 \vec{b}_1 + K_2 \vec{b}_2 + K_3 \vec{b}_3$ ,  $K_1, K_2, K_3 \in \mathbb{Z}$ , est une translation du réseau réciproque.

Zone de Brillouin : Nous traçons tous les plans médiateurs des segments qui joignent l'origine à un autre noeud du réseau réciproque. Le plus petit volume délimité contenant l'origine est égal au volume  $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$  de la maille du réseau réciproque. C'est la première zone de Brillouin.

Soit  $G(\vec{q})$  le groupe d'opérations qui changent  $\vec{q}$ , vecteur quelconque du réseau réciproque, en  $\vec{q} + \vec{K}$ .  $T' = \{ \vec{K} \}$ , ensemble des translations du réseau réciproque, est un sous-groupe invariant de  $G(\vec{q})$ , le groupe facteur  $G(\vec{q})/T'$  est isomorphe au groupe ponctuel  $P(\vec{q})$  qui laisse  $\vec{q}$  invariant.  $P(\vec{q})$  est un sous-groupe de P.  $P(\vec{0}) = P$ .

Remarque finale : Un cristal contient des infractions à sa triple périodicité ; d'abord des imperfections (dislocations, lacunes, atomes étrangers...), ensuite il y a les frontières. Mais une particule de la taille du micron contient dix milliards de mailles complexes (contenant 20 ou 30 atomes) ou cent milliards de mailles plus simples ( $1 \mu^3 = 10^{+12} \text{ \AA}^3$ ).

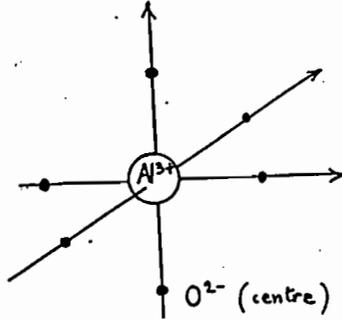
TABLEAU 1 : Notions sur les argiles.



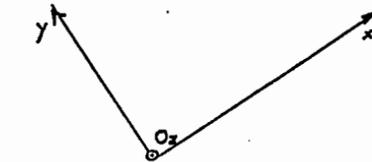
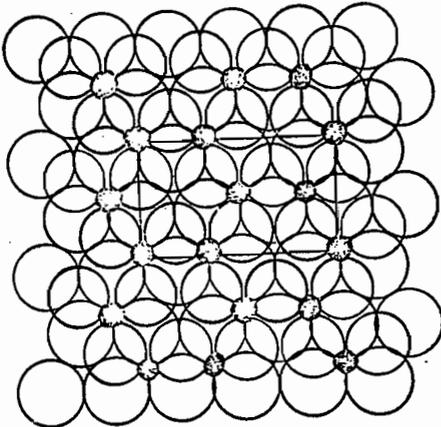
●  $\text{Si}^{4+}$



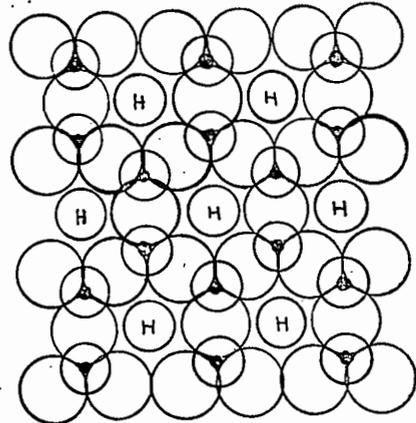
Tétraèdre



Octaèdre



Couche dioctaédrique



●  $\text{Si}^{4+}$  ○  $\text{O}^{2-}$

○ H  $\text{OH}^-$

○  $\text{O}^{2-}$  (couche hexagonale inférieure)

Couche tétraédrique

THEORIE POUR L'ETUDE DE L'ABSORPTION INFRAROUGE PAR UN MILIEU CRISTALLIN.

INTRODUCTION.

C'est le cristal qui nous intéresse, cependant on ne peut faire autrement que de considérer d'abord les molécules en commençant par les plus simples. Une molécule dans un gaz ou un liquide tourne, ce phénomène n'est pas à considérer dans un cristal, cependant comme il explique certaines figures des spectres que nous étudierons, il vaut mieux en parler. Enfin, ces cas pratiques sont déjà si complexes que le travail le plus délicat sera de retrouver la théorie dans les résultats expérimentaux. Il est cependant préférable de savoir où l'on va et si on ne peut aller bien loin en trois mois de travail, au moins, nous n'aurons pas à revenir en arrière. Nous n'avons donc aucun scrupule à nous plonger dans la mécanique quantique et la théorie des groupes, et en l'occurrence, pour situer nos sources, dans les cours de chimie et de physique de l'Ecole Polytechnique, ainsi que dans les oeuvres de Herzberg (tome I et II) et de Poulet et Mathieu (Spectres de vibration et symétrie des cristaux), pour ne citer que celles-là.

L'exposé de toute cette théorie sera quand même impitoyablement raccourci.

La molécule diatomique.

1) Le rotateur rigide : on suppose que la molécule est un solide constitué de points de masse  $m_1$  et  $m_2$  séparés par une distance  $r$  constante.

L'énergie classique du système  $E = \frac{J^2}{2I}$  ou  $\vec{J} = I \vec{\Omega}$  ( $\vec{\Omega}$  vitesse angulaire) et  $I = \mu r^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2$

L'équation aux valeurs propres  $\frac{\hat{J}^2}{2I} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$  est connue. Les niveaux d'énergie sont  $E = \frac{h^2}{8\pi^2} J(J+1)$  avec  $J = 0, 1, 2, \dots$

Chaque état est dégénéré  $2J + 1$  fois.

Les fréquences d'absorption ou d'émission d'un photon  $h\nu$  sont donc déjà limitées aux valeurs  $\nu = \frac{E(J') - E(J'')}{h}$  ou les nombres d'ondes

$$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{E(J') - E(J'')}{hc \text{ (cm s}^{-1}\text{)}} = \frac{1}{\lambda \text{ (cm)}}$$

La probabilité de transition entre les états  $|\psi'\rangle$  et  $|\psi''\rangle$  par absorption d'un rayonnement non polarisé n'est pas nulle si un au moins des produits scalaires  $\langle \psi' | \hat{\mu}_\alpha | \psi'' \rangle$  ( $\alpha = x, y, z$ ) est non nul.

$\vec{\mu} \begin{matrix} | \mu_x \\ | \mu_y \\ | \mu_z \end{matrix}$  est le moment dipolaire de la molécule.

Première règle de sélection évidente :  $\vec{\mu} \neq \vec{0}$ . Les molécules sans moment dipolaire permanent telles les molécules symétriques  $H_2, N_2$  etc., n'ont pas de spectre d'absorption.

Deuxième règle (tirée facilement des relations de récurrence entre les  $|\psi_J\rangle$ ) :

$J'' - J' = +1$  (-1 pour l'émission)

alors  $\nu_{\text{cm}^{-1}} = \frac{2h}{8\pi^2 I c} (J' + 1)$  soit  $2B (J' + 1)$ .

Le spectre de "rotation pure" est constitué par des raies équidistantes à  $2B, 4B, \dots$ . En fait,  $r$  croît avec  $J$ , à cause de la force centrifuge, donc  $E$  croît moins vite que prévu, ce qui donne au spectre l'aspect donné sur le tableau 2, effectivement observé dans le domaine des microondes.

2) L'oscillateur harmonique : cette fois, on considère la seule vibration. Le système est équivalent à un point de masse  $\mu$  dans un puits de potentiel en  $(r - r_0)^2$ . Ce modèle très connu de l'oscillateur harmonique donne  $E = h \nu_{\text{osc}} (v + \frac{1}{2})$  où  $v = 0, 1, 2, \dots$  et  $\nu_{\text{osc}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ,  $k$  étant la constante de la force de rappel. Les états sont non dégénérés.

Une transition est possible si  $\vec{\mu} \neq \vec{0}$   
 $\Delta v = \pm 1$  (+1 en absorption).

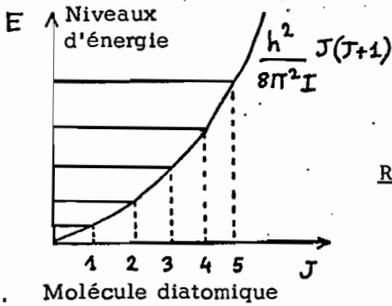
L'absorption se fait donc à un seul endroit, pour  $\nu_{\text{cm}^{-1}} = \frac{E(v+1) - E(v)}{hc} = \frac{\nu_{\text{osc}}}{c}$ .

La fréquence de l'onde absorbée est la fréquence de l'oscillateur absorbant, ce qu'on se représente très bien par le phénomène macroscopique de résonance. En général, on se trouve dans le domaine du proche infrarouge.

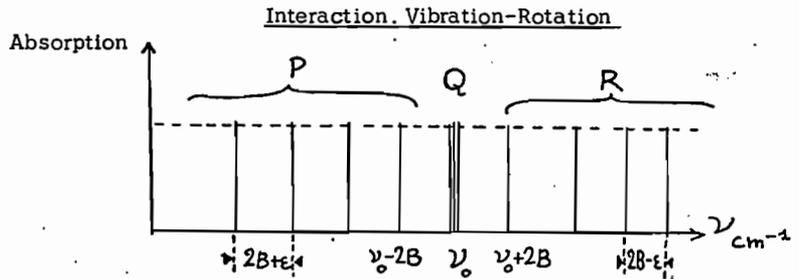
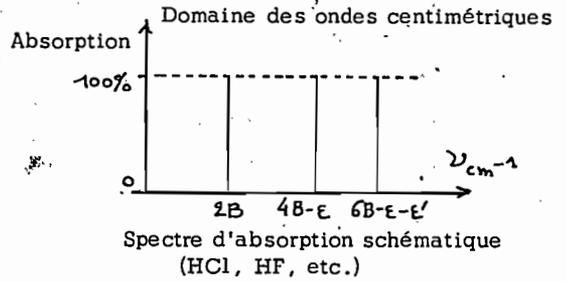
3) L'oscillateur anharmonique : le potentiel n'a pas la forme parabolique, surtout si l'on s'éloigne beaucoup du point d'équilibre, il comporte des termes en  $r^3, r^4, \dots$

En faisant entrer dans le calcul les termes anharmoniques, les niveaux ne sont plus équidistants (ils se rapprochent comme  $v$  augmente), la raie fondamentale va donc se dissocier ou tout au moins s'épaissir. Les probabilités de transition  $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$  ne sont plus tout à fait nulles ; on a donc absorption (faible) pour  $2 \nu_{\text{osc}}, 3 \nu_{\text{osc}}, \dots$  (exactement un peu moins).

TABLEAU 2



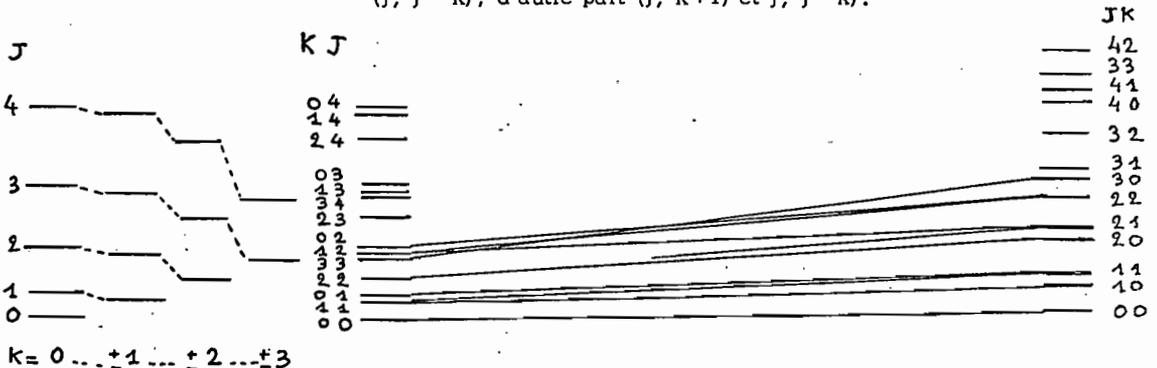
Rotation pure



On fait apparaître la tendance des bandes à se rapprocher comme J augmente, ainsi que la présence de la bande Q, dans le cas particulier d'une toupie symétrique, le niveau rotationnel influant sur la valeur de la fréquence d'absorption  $\nu_Q$  ( $\Delta J = 0$ ,  $\Delta v = +1$ ,  $\Delta K = 0$ ).

Toupies symétriques :

Le niveau (J, K) est dégénéré 2 fois ( $\pm K$ ) sauf si K = 0. La dégénérescence est levée avec la toupie asymétrique, en joignant, sur cette figure, d'une part les niveaux (J, K) et (J, J - K), d'autre part (J, K+1) et (J, J - K).



$I_A = I_B < I_C$  (C6H6)

$I_A < I_B < I_C$

(CH3Cl)  $I_A < I_B = I_C$

4) Le vibreur tournant (interaction vibration-rotation).

Les niveaux d'énergie s'écrivent complètement :

$$\frac{E}{hc} = \frac{\nu_{osc.}}{c} \left(v + \frac{1}{2}\right) - \epsilon \frac{\nu_{osc.}}{c} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

anharmonicité non rigidité

Ce qui donne en première approximation avec

- $\Delta v = +1, \Delta J = +1 \quad \nu_R \approx \nu_0 + 2B(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$
- $\Delta v = +1, \Delta J = -1 \quad \nu_P \approx \nu_0 - 2BJ \quad J = 1, 2, \dots$

$\Delta J = 0$  est impossible tant que l'on ne cesse pas de considérer le système comme concentré sur un segment. Mais s'il est une toupie symétrique (c'est-à-dire que son ellipsoïde d'inertie est de révolution mais non réduite à un segment), alors la transition  $\Delta v = +1, \Delta J = 0$  devient possible et donne  $\nu_Q = \nu_0$ . C'est le cas de la molécule NO, de par son état électronique (cf. tableau 2)<sup>o</sup>.

La molécule polyatomique.

Spectre de rotation : contentons-nous de quelques notions supplémentaires.

- 1) Avec les molécules linéaires ( $CO_2, C_2H_4, \dots$ ), on retrouve, du point de vue du rotateur rigide, le cas de la molécule diatomique :  $I_A = 0, I_B = I_C = I$ .
- 2) Toupies symétriques ( $CH_3Cl, NH_3, C_6H_6, \dots$ ) :  $I_B = I_C \neq I_A \neq 0$

Les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E(J,K) = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B} J(J+1) + \frac{h^2}{8\pi^2} \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right) K^2 \quad K = 0, \pm 1, \dots, \pm J.$$

Les règles de sélection : existence d'un moment dipolaire.  
 $\Delta K = 0$  toujours, puis, si  $K = 0, \Delta J = \pm 1$  comme pour les molécules linéaires,  
 si  $K \neq 0, \Delta J = 0, \pm 1$ .

Le cas  $\Delta J = \Delta K = 0$  est à retenir pour comprendre les nouvelles conditions de l'interaction vibration-rotation (cf. tableau 2).

- 3) Avec les toupies sphériques ( $I_A = I_B = I_C$ ) (tel  $CH_4, SF_6$ ), les niveaux sont donnés par la même formule en faisant  $I_A = I_B$ , mais ces molécules n'ont pas de moment dipolaire permanent donc pas de spectre de rotation pure en absorption.
- 4) Avec les toupies asymétriques ( $I_A < I_B < I_C$ ), c'est très compliqué. On peut

représentera approximativement les niveaux d'énergie en remarquant que le cas est intermédiaire entre celui-ci :

$$I_A = I_B < I_C \quad \text{et celui-là : } I_A < I_B = I_C \quad (\text{tableau 2}).$$

Spectre de vibrations.

Si on assimile la molécule à un système de  $m$  points matériels (les noyaux), ce système a  $3m$  degrés de liberté dont 6 pour la translation et la rotation de l'ensemble, ou 5 dans le cas linéaire.

Il reste  $d = 3m - 6$  (ou  $3m - 5$ ) degrés pour un mouvement des atomes les uns par rapport aux autres, c'est-à-dire une vibration de la molécule.

Il est toujours possible de choisir  $d$  coordonnées  $q_i$ , telles que  $q_i = 0$  caractérise l'équilibre et que l'énergie cinétique de vibration s'écrive

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 \quad (\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt})$$

Pour des mouvements supposés petits, le potentiel est égal à

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = {}^t q F q \quad \text{en fixant } V_0 = 0$$

et en introduisant l'écriture matricielle.

$F$  est symétrique. Il existe donc  $P$  telle que :

$${}^t P P = E \quad (\text{matrice unité}) \quad \text{et} \quad {}^t P F P = \Lambda \quad (\text{diagonale}).$$

$q = P Q$  définit un changement de coordonnées. Alors :

$$2 T = {}^t \dot{Q} {}^t P P \dot{Q} = {}^t \dot{Q} \dot{Q} = \sum_i \dot{Q}_i^2$$

$$2 V = {}^t Q {}^t P F P Q = {}^t Q \Lambda Q = \sum_i \lambda_i Q_i^2$$

$$V \geq V_0 = 0 \quad \text{donc} \quad \lambda_i \geq 0.$$

Les  $Q_i$  sont les coordonnées normales.

L'hamiltonien classique est  $H = \frac{1}{2} \sum_i (\dot{Q}_i^2 + \lambda_i Q_i^2) =$

$$\frac{1}{2} \sum_i (P_i^2 + \lambda_i Q_i^2) \quad \text{avec} \quad P_i = \dot{Q}_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i}.$$

L'équation aux valeurs propres est donc

$$-\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \Psi = E \Psi$$

En posant  $\Psi = \prod_{i=1}^d \psi_i(Q_i)$ , elle se sépare en  $d$  équations  $\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial Q_i^2} +$

$$\frac{8\pi^2}{h^2} (E_i - \frac{\lambda_i}{2} Q_i^2) \psi_i = 0$$

qui sont les équations d'autant d'oscillateurs harmoniques de fréquence  $\frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi}$  : chaque coordonnée normale a une vibration normale.

$$E = \sum_i E_i(v_i) = \sum_i \frac{h}{2\pi} \sqrt{\lambda_i} (v_i + \frac{1}{2}) = \sum_{i=1}^d h \nu_i (v_i + \frac{1}{2})$$

Les niveaux peuvent être dégénérés si on trouve  $i \neq j$  avec  $\nu_i = \nu_j$ .

Les calculs de probabilités de transition se décomposent aussi : passer de l'état  $(v_1, \dots, v_1, \dots, v_d)$ , à l'état  $(v_1, \dots, v_1', \dots, v_d)$  impose  $\Delta v_i = \pm 1$ .

Le passage de l'état fondamental  $(0, 0, \dots, 0)$  à un état  $(0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0)$  met en jeu une vibration fondamentale que l'on trouve dans le spectre d'absorption :  $\nu_{cm^{-1}} = \frac{\nu_i}{c}$ .

Quant aux autres règles de sélection, il faut se pencher de plus près sur les symétries de la molécule et les coordonnées normales, ce que nous allons bientôt faire. Disons maintenant qu'une molécule totalement asymétrique a tous ses modes de vibrations fondamentales, actifs en absorption (infrarouge) et qu'une autre sans moment dipolaire n'absorbera pas à une fréquence correspondant à une vibration qui conserve la nullité de ce moment, ou plus généralement, qui conserve le moment en direction et en intensité (non nulle) : le premier cas est facile à imaginer ; il suffit de penser à la vibration totalement symétrique du méthane (cf. tableau 3).

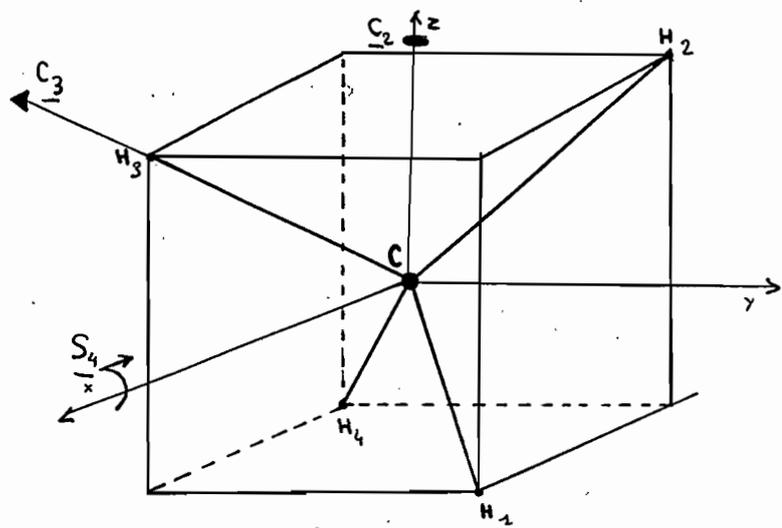
Influence de l'anharmonicité sur les niveaux non dégénérés : ils sont déplacés. Influence de l'anharmonicité sur les niveaux dégénérés : la dégénérescence est en général levée.

Interactions entre les vibrations : toujours parce que des termes supplémentaires interviennent dans les calculs, on peut avoir des fréquences d'absorption à  $2\nu_i, 3\nu_i, \nu_i + \nu_k, \nu_i - \nu_k, 2\nu_i - \nu_k, \dots$

Les vibrations fondamentales sont en général plus intenses donc reconnaissables ; cependant, des vibrations n'ayant harmoniquement parlant, rien à voir ensemble, peuvent se mettre en résonance (de Fermi) et donner lieu à une absorption intense du type  $\nu_i + \nu_k$  etc.

Interaction vibration-rotation : on aura en général des bandes P, Q, R, sauf au moins dans le cas d'une molécule linéaire, pour une vibration "parallèle", c'est-à-dire dans l'axe de la molécule.

Tableau 3

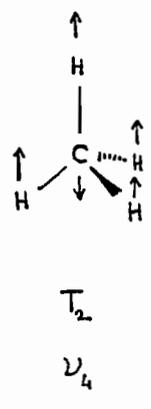
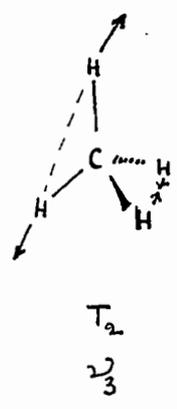
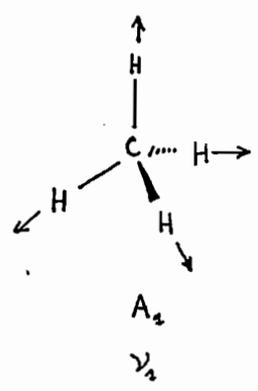


Td	R	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0	0
T <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1	-1
T <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1	1
∑ <sub>15</sub>	15	0	-1	-1	3	

Exemple :

$$\int_{15}(S_4) = \begin{pmatrix} R_x, R_y, R_z \\ x, y, z \end{pmatrix}$$

-1	0	0	0	0	0
0	-1	0	0	0	0
0	1	0	0	0	0
0	0	0	0	S <sub>4</sub>	0
0	S <sub>4</sub>	0	0	0	0
0	0	S <sub>4</sub>	0	0	0
0	0	0	S <sub>4</sub>	0	0



Pour étudier les vibrations normales d'une molécule, il faut faire appel à la théorie des groupes. On va seulement traiter un exemple, celui du méthane.

La molécule  $\text{CH}_4$  est du groupe de symétrie  $T_d$ , qui comprend l'identité  $E$ , 3 rotations axiales d'ordre 2, soit  $C_2$ , 8 rotations  $C_3$ , 6 symétries par rapport à des plans diagonaux  $\sigma_d$ , et 6  $S_4$ , produits d'une rotation  $C_4$  par une symétrie  $\sigma_v$  (voir tableau 3).

Dans un repère, la position de la molécule est entièrement définie par la donnée du 15-uplet  $(x_C, y_C, z_C, x_{H_1}, y_{H_1}, \dots, z_{H_4})$  de  $R^{15}$ .

Lors d'une vibration de la molécule, les noyaux sont voisins de leurs positions d'équilibre ; en lui faisant subir une opération de  $T_d$  et en réaffectant les indices de manière à ramener les atomes approximativement à leurs places initiales, on passe d'un type de vibration à un autre. Ces automorphismes de  $R^{15}$  définissent une représentation  $\rho$  de  $T_d$ , qui se décompose en une somme de représentations irréductibles  $\Gamma_i$ .

Sur le tableau 3 sont portés les caractères des représentations irréductibles de  $T_d$ , c'est-à-dire les traces des automorphismes  $\Gamma_i(R)$ , soit  $\chi_{\Gamma_i}(R)$ . La décomposition se fait suivant la formule :

$$\rho = \bigoplus_i a_i \Gamma_i \quad \text{avec } a_i = \frac{1}{g} \sum_R \chi_{\Gamma_i}(R) \cdot \chi_{\rho}(R) \quad (g = \text{Card } T_d).$$

Il faut noter que  $\chi_{\Gamma_i}(E)$  donne la dimension de l'espace de la représentation  $\Gamma_i$ , que l'on appelle support de  $\Gamma_i$ .

A noter aussi que  $\chi_{\rho}(R) = \sum_{\pm} (\pm 1 + 2 \cos \theta_R)$ , cette somme comportant autant de termes égaux que d'atomes conservés par  $R$ .

d'où 
$$\rho = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 3 T_2.$$

Par ailleurs, les coordonnées normales  $Q_i$  correspondant à des  $\lambda_i$  égaux entre eux définissent des états de vibration normale qui donnent au système la même énergie : elles forment une base du sous-espace propre de l'hamiltonien pour cette valeur de l'énergie. Or, il est évident que cette dégénérescence a pour origine les symétries de la molécule. On démontre qu'il y a correspondance entre les sous-espaces propres de l'hamiltonien et les supports des représentations irréductibles de la décomposition trouvée. Les  $Q_i$  donnent un système de bases.

Pour un niveau non dégénéré,  $Q_i$  est transformée en  $Q_i$  ou  $-Q_i$  par  $\rho(R)$ . Elle est dite alors respectivement symétrique ou antisymétrique pour  $R$ .

Si  $\lambda_i = \lambda_j = \lambda_k$  par exemple,  $Q_i, Q_j, Q_k$  se déduisent l'une de l'autre par les  $\rho(R)$ .

Avec le méthane, la translation appartient au support de  $T_2$ , la rotation à  $T_3$ . Il reste :

$$\rho_{\text{vib}} = A_1 \oplus E \oplus 2 T_2 \quad \text{pour les } 15-6 = 9 \text{ modes de vibration.}$$

$Q_1$  appartient à  $A_1$ . Il s'agit évidemment de  $a(x_1 + y_1 + \dots + z_4)$  qui donne un mouvement entièrement symétrique, invariant par toute opération de  $T_d$ . Pour les autres, disons de manière grossière que les mouvements  $\nu_3$  et  $\nu_4$  peuvent se produire de trois façons linéairement indépendantes. Ils sont trois fois dégénérés et appartiennent à  $T_2$ .

Toujours sans calcul, il est possible de prévoir quel mode sera actif en infrarouge :

$\nu_j$  sera actif si  $\langle i | \hat{\mu} | j \rangle$  n'est pas nul,  $|i\rangle$  étant l'état fondamental appartenant à  $A_1$ ,  $\hat{\mu}$  le moment dipolaire, appartenant comme  $\vec{r}$  à  $T_2$ ,  $|j\rangle$  l'état de vibration à  $\nu_j$ , de  $\Gamma_j$ .

$$\text{Or, } \langle m | \hat{A} | n \rangle \neq 0 \Leftrightarrow A_1 \in \rho(m) \otimes \rho(A) \otimes \rho(n).$$

Dans le cas qui nous intéresse, ceci devient :

$$\nu_j \text{ actif} \Leftrightarrow \Gamma_j = T_2. \text{ Seuls } \nu_3 \text{ et } \nu_4 \text{ sont actifs.}$$

Avec une molécule  $C_{2v}$  comme  $H_2O$ , où

$$x \in B_1, y \in B_2, z \in A_1, \text{ on aurait :}$$

$$\nu_j \text{ actif en IR} \Leftrightarrow \Gamma_j \in \{A_1, B_1, B_2\}.$$

Passage au cristal.

1) Modèle du cristal linéaire (voir tableau 4).

On ne tient compte que des interactions entre atomes voisins.

$$M \ddot{u}_n = -K (2 u_n - u_{n+1} - u_{n-1}).$$

Il est commode de supposer le cristal infini en imposant la périodicité

$u_n = u_{n+N}$ . On cherche alors la solution sous la forme d'une onde plane progressive  $u_n = A \exp. i (\omega t - \vec{q} \cdot \vec{x}_n)$ .

On trouve  $\omega^2 = \frac{4K}{M} \sin^2 \frac{\vec{q} \cdot \vec{a}}{2}$  avec  $\vec{q} = \frac{P}{N} \vec{b}$  où  $P$  est un entier compris entre  $-\frac{N}{2}$  et  $\frac{N}{2}$  et  $\vec{b}$  est le vecteur définissant le réseau réciproque.  $\vec{q}$  reste intérieur à la première zone de Brillouin.  $N$  est très grand, la courbe  $\omega(q)$  est donc continue.

2) Cristaux réels.

On appelle  $u_\alpha(n, j)$  une composante ( $\alpha = x, y, z$ ) du déplacement du  $j^{\text{ième}}$  atome du motif, de la maille  $n$ . Les conditions aux limites s'écrivent :  $u(n_1 \pm N_1, n_2, n_3, j) = u(n_1, n_2, n_3, j)$  etc.

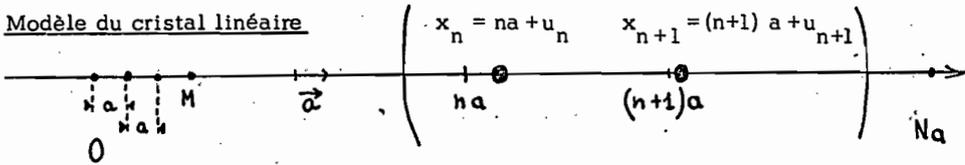
Cette périodicité permet de passer aux transformées de FOURIER :

$$u_\alpha(n, j) = (M j N)^{-1/2} \sum_{\vec{q}} W_\alpha(j, q) \exp. (-i \vec{q} \cdot \vec{r}_n)$$

$$\vec{q} = \frac{q_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{q_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{q_3}{N_3} \vec{b}_3 \text{ avec } q_i = -\frac{N_i}{2}, -\frac{N_i}{2} + 1, \dots, \frac{N_i}{2}.$$

$$\text{alors } 2V = \sum_{\alpha, \beta, j, n, p, k} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(j) \partial u_\beta(k)} \right)_0 u_\alpha(n, j) u_\beta(p, k).$$

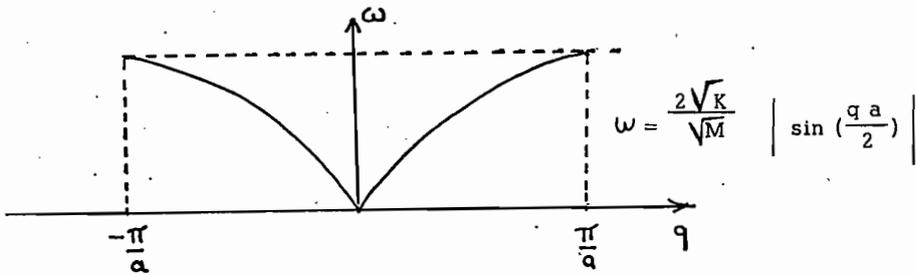
Modèle du cristal linéaire



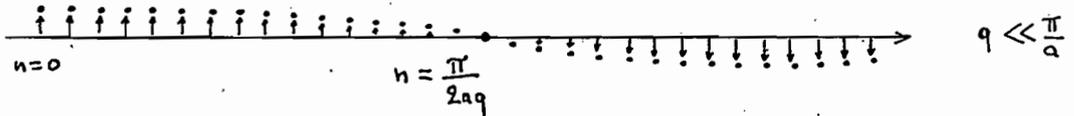
Réseau réciproque :  $\vec{b} = \frac{2\pi}{a} \vec{a}$

Zone de Brillouin :  $\left[ -\frac{2\pi}{a} \times \frac{1}{2}, \frac{2\pi}{a} \times \frac{1}{2} \right] = \left[ -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right]$

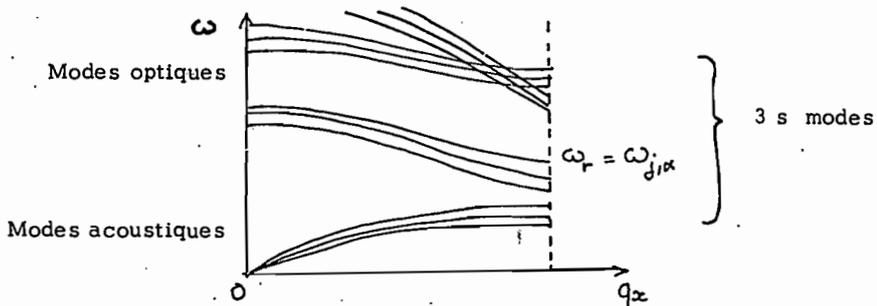
Courbe de dispersion des fréquences



Position des atomes à l'instant 0 (les déplacements sont dilatés et portés transversalement).



Cristal réel : Exemple de courbes de dispersion ( $\omega_r$  selon une dimension de  $\vec{q}$ ).



$$= \sum_{\vec{q}} W^*(\vec{q}) F(\vec{q}) W(\vec{q}).$$

F est une matrice hermitienne positive d'ordre 3s (s est le nombre d'atomes du motif). Comme pour la molécule, ses valeurs propres donnent les carrés des pulsations  $\omega_r(\vec{q})$  qui vérifient  $\omega_r(\vec{q}) = \omega_r(-\vec{q}) = \omega_r(\vec{q} + \vec{k})$ .

$\vec{q}$  étant fixé, on a 3s solutions données par les courbes de dispersion (voir tableau 4). Les coordonnées normales sont combinaisons linéaires des  $W_r(\vec{q})$  et vérifient comme elles  $Q_r(\vec{q} + \vec{k}) = Q_r(\vec{q})$ .

Pour étudier la symétrie des vibrations, on est donc amené à considérer le groupe du vecteur d'onde  $G(\vec{q})$ .

### Interaction de la matière et du rayonnement.

Une onde perpendiculaire de vecteur d'onde  $\vec{\sigma}$  et de pulsation  $\Omega$  est absorbée si  $\Omega = \omega_r$  et  $\vec{\sigma} = \vec{q}$  et si la vibration est transversale.

$\vec{\sigma}$  est très petit dans la zone de Brillouin, ce qui permet de faire  $\vec{q} = \vec{\sigma}$ .

Alors  $G(\vec{q}) = P$ . Les  $Q_r(\vec{q})$  sont les coordonnées normales principales et forment un système de bases pour les supports de la décomposition en représentations irréductibles de la représentation de P dans  $R^{3s}$ , qui sont en même temps les sous-espaces propres de H. La différence avec les molécules réside dans l'absence de la rotation et le remplacement de la translation par les modes "acoustiques".

Malheureusement, l'approximation harmonique est souvent insuffisante et interviennent des processus à plusieurs phonons.

Méthode du site (voir tableau 7) : L'expérience prouve que la maille d'un cristal possède des vibrations principales propres à des groupes covalents. On les nomme vibrations internes. Oscillations globales de ces molécules, rotations ou librations, et oscillations des atomes isolés donnent les vibrations externes.

Exemple : Les ions  $\text{CO}_3^{=}$  de symétrie  $D_{3h}$  occupent des sites de symétrie  $C_s$  dans le cristal d'aragonite  $\text{CaCO}_3$  de symétrie  $D_{2h}$ .

Une représentation de chaque groupe est attribuée à une vibration. On passe de l'une à l'autre grâce aux tableaux de corrélation ci-joints.

Il faut faire correspondre les éléments de symétrie ( $O_2 = C_3 = C_2^z$ , Oxy =  $\sigma_h$ ).

Couplage : S'il y a une molécule par maille, le problème se traite pour un mode donné comme celui du modèle linéaire à une espèce d'atome ;

$\omega$  devient  $\omega + \delta\omega$ ,  $\delta\omega$  étant dû aux contraintes du cristal sur la molécule. Mais s'il y en a k, le problème a k solutions : il y a couplage des k vibreurs.

TABLEAU 5

$O_2$	$A_{12}$	$A_{12}$	$A_{22}$	$A_{22}$	$E_2$	$E_2$	$F_{12}$	$F_{12}$	$F_{22}$	$F_{22}$
$O$	$A_1$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$E$	$E$	$F_1$	$F_1$	$F_2$	$F_2$
$F_4$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$A_1$	$E$	$E$	$F_1$	$F_2$	$F_2$	$F_1$
$F_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$E_2(1) E_2(2)$	$E_2(1) E_2(2)$	$F_2$	$F_2$	$F_2$	$F_2$
$F_3$	$A$	$A$	$A$	$A$	$E(1) E(2)$	$E(1) E(2)$	$F$	$F$	$F$	$F$
$\mathcal{D}_{22}$	$A_{12}$	$A_{12}$	$A_{22}$	$A_{22}$	$E_2$	$E_2$	$A_{22}$	$E_2$	$A_{12}$	$E_2$
$\mathcal{D}_{21}$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$E_2(1) E_2(2)$	$E_2(1) E_2(2)$	$A_2$	$E_2(1) E_2(2)$	$A_2$	$E_2(1) E_2(2)$
$\mathcal{D}_3$	$A_1$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$E$	$E$	$A_2$	$E$	$A_1$	$E$
$\mathcal{D}_{22}$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$A_1$	$E$	$E$	$A_2$	$E$	$A_1$	$E$
$\mathcal{D}_2$	$A$	$A$	$A$	$A$	$E(1) E(2)$	$E(1) E(2)$	$A$	$E(1) E(2)$	$A$	$E(1) E(2)$
$\mathcal{D}_{22}$	$A_{12}$	$A_{12}$	$D_{12}$	$D_{12}$	$A_{12} D_{12}$	$A_{12} D_{12}$	$A_{22}$	$E_2$	$A_{22}$	$E_2$
$\mathcal{D}_2$	$A_1$	$A_1$	$D_1$	$D_1$	$A_1 D_1$	$A_1 D_1$	$A_2$	$E$	$A_2$	$E$
$\mathcal{D}_{22}$	$A_1$	$B_1$	$D_1$	$A_1$	$A_1 D_1$	$D_1 A_1$	$A_2$	$E$	$D_2$	$E$
$\mathcal{D}_{22}$	$A_1$	$B_1$	$D_2$	$A_1$	$A_1 D_2$	$D_2 A_1$	$A_2$	$E$	$D_2$	$E$
$\mathcal{D}_{22}$	$A_1$	$A_2$	$D_1$	$D_2$	$A_1 D_1$	$A_2 D_2$	$A_2$	$E$	$D_2$	$E$
$\mathcal{D}_{22}$	$A_2$	$A_2$	$D_2$	$A_2$	$A_2 D_2$	$A_2 D_2$	$A_2$	$E_2(1) E_2(2)$	$A_2$	$E_2(1) E_2(2)$
$\mathcal{D}_2$	$A$	$D$	$D$	$A$	$A D$	$A D$	$A$	$E(1) E(2)$	$D$	$E(1) E(2)$
$\mathcal{D}_2$	$A$	$D$	$D$	$D$	$A D$	$D A$	$A$	$E(2) E(1)$	$D$	$E(2) E(1)$
$\mathcal{D}_{22}$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2 A_2$	$A_2 A_2$	$D_{12}$	$D_{22} D_{22}$	$D_{12}$	$D_{22} D_{22}$
$\mathcal{D}_{22}$	$A_2$	$A_2$	$D_{12}$	$D_{12}$	$A_2 D_{12}$	$A_2 D_{12}$	$D_{12}$	$D_{22} D_{22}$	$A_2$	$D_{22} D_{22}$
$\mathcal{D}_2$	$A$	$A$	$A$	$A$	$A A$	$A A$	$D_1$	$D_2 D_2$	$D_1$	$D_2 D_2$
$\mathcal{D}_2$	$A$	$A$	$B_1$	$D_1$	$A D_1$	$A D_1$	$D_1$	$D_2 D_2$	$A$	$D_2 D_2$
$\mathcal{D}_{22}$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2 A_2$	$A_2 A_2$	$A_2$	$D_2 D_2$	$A_2$	$D_2 D_2$
$\mathcal{D}_{22}$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2 A_2$	$A_2 A_2$	$B_2$	$B_2 A_2$	$B_2$	$B_2 A_2$
$\mathcal{D}_{22}$	$A_2$	$A_2$	$D_2$	$A_2$	$A_2 D_2$	$A_2 D_2$	$B_2$	$A_2 B_2$	$A_2$	$D_2 B_2$
$\mathcal{D}_{22}$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2 A_2$	$A_2 A_2$	$D_1$	$A_2 D_1$	$D_2$	$A_2 D_1$
$\mathcal{D}_{22}$	$A_1$	$A_2$	$A_1$	$A_2$	$A_1 A_1$	$A_2 A_2$	$D_1$	$A_2 D_1$	$D_2$	$A_1 D_1$
$\mathcal{D}_{22}$	$A_1$	$A_2$	$D_1$	$D_2$	$A_1 D_1$	$A_2 D_2$	$D_1$	$A_2 D_1$	$A_1$	$A_2 D_2$
$\mathcal{D}_{22}$	$A'$	$A''$	$A'$	$A''$	$A' A'$	$A'' A''$	$A''$	$A' A''$	$A''$	$A' A''$
$\mathcal{D}_{22}$	$A'$	$A''$	$A'$	$A''$	$A' A''$	$A'' A'$	$A''$	$A' A''$	$A''$	$A' A''$
$\mathcal{D}_{22}$	$A'$	$A''$	$A''$	$A'$	$A' A''$	$A'' A'$	$A''$	$A' A''$	$A'$	$A' A''$
$\mathcal{D}_2$	$A$	$A$	$A$	$A$	$A A$	$A A$	$A$	$B B$	$A$	$B B$
$\mathcal{D}_2$	$A$	$A$	$A$	$A$	$A A$	$A A$	$B$	$A B$	$B$	$A B$
$\mathcal{D}_2$	$A$	$A$	$B$	$D$	$A B$	$A B$	$B$	$A B$	$A$	$A B$
$\mathcal{D}_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2 A_2$	$A_2 A_2$	$A_2$	$A_2 A_2$	$A_2$	$A_2 A_2$

TABLEAU 6

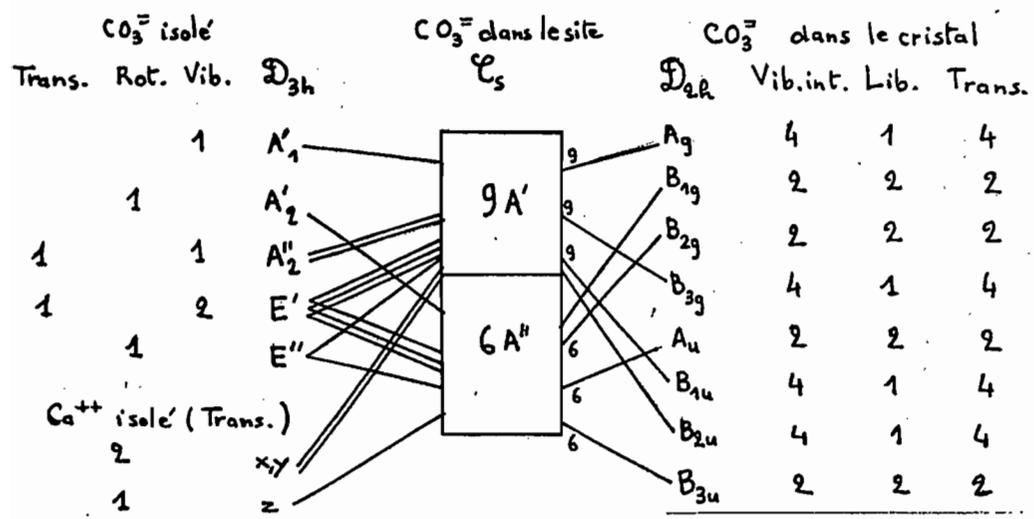
$\mathcal{D}_{6h}$	$A_{1g}$	$A_{1u}$	$A_{2g}$	$A_{2u}$	$B_{1g}$	$B_{1u}$	$B_{2g}$	$B_{2u}$	$E_{1g}$	$E_{1u}$	$E_{2g}$	$E_{2u}$	
$\mathcal{D}_6$	$A_1$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$B_1$	$B_1$	$B_2$	$B_2$	$E_1$	$E_1$	$E_2$	$E_2$	
$\mathcal{C}_{6h}$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$	$B_1$	$B_2$	$E_1$	$E_1$	$E_2$	$E_2$	
$\mathcal{C}_{6h}$	$A_g$	$A_u$	$A_g$	$A_u$	$B_g$	$B_u$	$B_g$	$B_u$	$E_{1g}(1) E_{1g}(2)$	$E_{1u}(1) E_{1u}(2)$	$E_{2g}(1) E_{2g}(2)$	$E_{2u}(1) E_{2u}(2)$	
$\mathcal{C}_6$	$A$	$A$	$A$	$A$	$B$	$B$	$B$	$B$	$E_1(1) E_1(2)$	$E_1(1) E_1(2)$	$E_2(1) E_2(2)$	$E_2(1) E_2(2)$	
$\mathcal{D}_{3d}$	$C_2' \rightarrow C_2$	$A_{1g}$	$A_{1u}$	$A_{2g}$	$A_{2u}$	$A_{1g}$	$A_{1u}$	$A_{2g}$	$A_{2u}$	$E_g$	$E_u$	$E_g$	$E_u$
	$C_2'' \rightarrow C_2$	$A_{1g}$	$A_{1u}$	$A_{2g}$	$A_{2u}$	$A_{2g}$	$A_{2u}$	$A_{1g}$	$A_{1u}$	$E_g$	$E_u$	$E_g$	$E_u$
$\mathcal{D}_6$	$C_2' \rightarrow C_2$	$A_g$	$A_u$	$A_g$	$A_u$	$A_g$	$A_u$	$A_g$	$A_u$	$E_g(1) E_g(2)$	$E_u(1) E_u(2)$	$E_g(2) E_g(1)$	$E_u(2) E_u(1)$
	$C_2'' \rightarrow C_2$	$A_g$	$A_u$	$A_g$	$A_u$	$A_u$	$A_u$	$A_g$	$A_g$	$E''$	$E'$	$E'$	$E''$
$\mathcal{D}_{3h}$	$C_2' \rightarrow C_2$	$A_1'$	$A_1''$	$A_2'$	$A_2''$	$A_1'$	$A_1''$	$A_2'$	$A_2''$	$E''$	$E'$	$E'$	$E''$
	$C_2'' \rightarrow C_2$	$A_1'$	$A_1''$	$A_2'$	$A_2''$	$A_2'$	$A_2''$	$A_1'$	$A_1''$	$E''$	$E'$	$E'$	$E''$
$\mathcal{D}_3$	$C_2' \rightarrow C_2$	$A_1$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$A_1$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$E$	$E$	$E$	$E$
	$C_2'' \rightarrow C_2$	$A_1$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_1$	$A_1$	$E$	$E$	$E$	$E$
$\mathcal{C}_{3v}$	$\sigma_h$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$A_1$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$A_1$	$E$	$E$	$E$	$E$
	$\sigma_v$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$A_1$	$A_2$	$A_1$	$A_2$	$A_1$	$E$	$E$	$E$	$E$
$\mathcal{C}_{3h}$	$A'$	$A''$	$A'$	$A''$	$A''$	$A'$	$A''$	$A'$	$E''(1) E''(2)$	$E'(1) E'(2)$	$E'(2) E'(1)$	$E''(2) E''(1)$	
$\mathcal{C}_3$	$A$	$A$	$A$	$A$	$A$	$A$	$A$	$A$	$E(1) E(2)$	$E(1) E(2)$	$E(2) E(1)$	$E(2) E(1)$	
$\mathcal{D}_{2h}$	$\sigma_h \rightarrow \sigma_x$	$A_g$	$A_u$	$B_{1g}$	$B_{1u}$	$B_{2g}$	$B_{2u}$	$B_{3g}$	$B_{3u}$	$B_{2g} B_{3g}$	$B_{2u} B_{3u}$	$A_g B_{1g}$	$A_u B_{1u}$
	$\sigma_v \rightarrow \sigma_x$	$A$	$A$	$B_1$	$B_1$	$B_2$	$B_2$	$B_3$	$B_3$	$B_2 B_3$	$B_2 B_3$	$A B_1$	$A B_1$
$\mathcal{C}_{2v}$	$C_2' \rightarrow C_2$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$	$A_2 B_2$	$A_1 B_1$	$A_1 B_1$	$A_2 B_2$
	$C_2'' \rightarrow C_2$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$B_2$	$B_1$	$A_2$	$A_1$	$A_2 B_2$	$A_1 B_1$	$A_1 B_1$	$A_2 B_2$
	$C_2, \sigma_h$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$A_1$	$B_1$	$B_2$	$B_2$	$B_1$	$D_1 B_2$	$B_1 B_2$	$A_1 A_2$	$A_1 A_2$
	$C_2, \sigma_v$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$	$B_1$	$B_2$	$B_2 B_1$	$B_2 B_1$	$A_1 A_2$	$A_1 A_2$
$\mathcal{C}_{2h}$	$C_2 \rightarrow C_2$	$A_g$	$A_u$	$A_g$	$A_u$	$B_g$	$B_u$	$B_g$	$B_u$	$B_g B_g$	$B_u B_u$	$A_g A_g$	$A_u A_u$
	$C_2 \rightarrow C_2$	$A_g$	$A_u$	$B_g$	$B_u$	$A_g$	$A_u$	$B_g$	$B_u$	$A_g B_g$	$A_u B_u$	$A_g B_g$	$A_u B_u$
	$C_2' \rightarrow C_2$	$A_g$	$A_u$	$B_u$	$B_g$	$B_u$	$B_g$	$A_g$	$A_u$	$A_g B_u$	$A_u B_g$	$A_g B_u$	$A_u B_g$
	$C_2 \rightarrow C_2$	$A$	$A$	$A$	$A$	$B$	$B$	$B$	$B$	$B B$	$B B$	$A A$	$A A$
$\mathcal{C}_2$	$C_2 \rightarrow C_2$	$A$	$A$	$B$	$B$	$A$	$A$	$B$	$B$	$A B$	$A B$	$A B$	$A B$
	$C_2' \rightarrow C_2$	$A$	$A$	$B$	$B$	$B$	$B$	$A$	$A$	$A B$	$A B$	$A B$	$A B$
$\mathcal{C}_v$	$\sigma_h$	$A'$	$A''$	$A'$	$A''$	$A''$	$A'$	$A''$	$A'$	$A''$	$A'$	$A''$	
	$\sigma_v$	$A'$	$A''$	$A''$	$A'$	$A'$	$A''$	$A''$	$A'$	$A''$	$A'$	$A''$	
$\mathcal{C}_1$	$\sigma_h$	$A'$	$A''$	$A''$	$A'$	$A''$	$A'$	$A''$	$A'$	$A''$	$A'$	$A''$	
	$\sigma_v$	$A_g$	$A_u$	$A_g$	$A_u$	$A_g$	$A_u$	$A_g$	$A_u$	$A_g A_g$	$A_u A_u$	$A_g A_g$	$A_u A_u$

Tableau 7

Vibrations relatives à  $\text{NO}_3^-$  dans les cristaux ( $\text{cm}^{-1}$ ):

$\text{LiNO}_3$	728	1052	1391
$\text{KNO}_3$	711	1051	1357
$\text{AgNO}_3$	-	1045	1372

Méthode du site :  $\text{CaCO}_3$



Il y a 4  $\text{Ca}^{2+}$  et 4  $\text{CO}_3^{2-}$  par maille.

60 modes de vibration dont  $B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$  acoustiques

MANIPULATIONS ET RESULTATS . COMMENTAIRES .

La manipulation de base se fait à l'aide du spectrophotomètre Beckman IR. 20. La région explorée est  $4000-250 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,5-40 \mu$  en longueur d'onde). Le principe est celui du zéro optique en double faisceau. On mesure le pourcentage de transmission  $T = \frac{I}{I_0} \times 100$ , en fonction de la fréquence.

L'absorption est en général mesurée par la densité optique  $A = \log \frac{I_0}{I}$ .

Les minéraux étudiés proviennent de gisements naturellement assez purs.

L'échantillon est mélangé à du bromure de potassium à raison de quelques milligrammes pour une masse totale de 200 mg. L'ensemble est comprimé progressivement et sous vide pour donner une pastille rigide et sèche. Il existe d'autres solvants que le KBr et on peut aussi faire un dépôt de particules très fines sur des pastilles solides non hydrophiles. Ainsi, sur des pastilles de fluorine, on prélève d'abord le haut d'une suspension qui repose depuis deux heures : on immerge la pastille dans le prélèvement et on laisse déposer une nuit. Il faut ensuite enlever l'eau, à la pipette doucement, puis, par évaporation sans ébullition.

D'autres éléments interviennent dans l'étude :

- la spectroscopie de diffraction X et la diffraction électronique permettent de mesurer les distances inter-réticulaires ;
- l'analyse chimique définit toute la structure ;
- le microscope électronique fournit des renseignements sur les cristaux ;
- enfin, il ne faut pas oublier ce qui sous-tend nombre de publications sur le sujet : le remplacement isotopique, compte-tenu de la formule toute simple

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

notamment la deutération, et l'orientation des particules sont indispensables pour l'attribution des bandes.

Les résultats de toutes ces méthodes seront utilisés sans grandes explications.

Commentaires généraux préliminaires.

1 - Le problème des qualités de l'appareil se pose.

- Justesse : tous les spectres, sauf indication contraire, sont estimés justes en appliquant bien la chute du marqueur sur le  $250 \text{ cm}^{-1}$ . Les décalages sont corrigés sur le tableau synoptique n° 9 et dans les nombres portés sur les graphes. L'indication contraire concerne les spectres dilatés (A) et ceux qui ont été tirés ensuite (n° 5 et 6), un certain décalage non uniforme étant apparu entre les différentes séries de filtres. La correction est faite en se servant du polystyrène comme étalon.

- Fidélité : l'échantillon SCF 4 V a été tiré à plusieurs exemplaires ; Avec des spectres concernant la même pastille, la concordance est presque parfaite. Lors d'un essai avec 2 pastilles différentes, les fréquences n'ont pas changé de façon significative : en effet, pour les bandes assez larges, la concentration joue sur la fréquence du maximum comme le montrent des spectres de chlorite correspondant à des concentrations différentes.

- Performances : le choix d'un paramètre comme le temps d'exploration impose le réglage de plusieurs autres. Sans entrer dans le détail, ce temps de passage, les autres réglages étant optima, est fonction croissante de la qualité du spectre. Des spectres ont été tirés du même disque contenant la kaolinite de Bahia, avec des temps respectifs de 102, 24 et 10 mn. Au moins, avec le dernier, il y a une tendance à sous estimer les fréquences de certains pics et à en estomper d'autres. Disons que c'est le premier qui fait autorité ; le marqueur cherche sans cesse son chemin ; il a ainsi toutes les chances de prendre le bon. Cependant, on se contentera souvent de 24 mn, en augmentant un peu plus le gain si nécessaire.

Pour étudier les vibrations de valence des  $\text{OH}^-$  des kaolinites, en jouant sur les pignons de transmission, on dilate 10 fois le spectre selon l'axe des fréquences et d'autre part, on augmente le temps d'exploration.

Les réglages détaillés sont indiqués si nécessaire.

## 2 - L'absorption due à l'eau.

Dans tous les spectres, la transmission baisse autour de 3420 et 1630. Ce sont respectivement les fréquences de vibration de valence et de déformation (in english stretching and bending) de la molécule d'eau, présente dans l'air ambiant et dans la pastille. La structure rotationnelle de la bande de déformation apparaît toujours (branches P, Q, R :  $\text{H}_2\text{O}$  est une toupie symétrique). Mais c'est la bande autour de 3420 qui est gênante car elle peut déplacer ou masquer des pics d'absorption des  $\text{OH}^-$  structurels des argiles, et autour de 3550, les vibrations de valence compliquent les spectres dilatés ; il s'agit alors uniquement de l'eau de l'atmosphère, les pics correspondant sans doute à l'interaction vibration-rotation.

L'eau est parfois structurale (montmorillonite, halloysite...), elle peut alors nous apporter des enseignements mais la plus grosse partie provient de l'absorption par le K Br lors des pesées et des mélanges.

## 3 - Absorption due aux groupes $\text{C}=\text{O}$ ou $\text{CO}_3^{2-}$ .

L'absorption aux environs de 1400 est due plus généralement à un grand nombre d'impuretés qui se glissent dans le minéral. L'ensemble 1400, 880, 720 caractérise vraiment les carbonates.

L'expérience a été retentée avec la kaolinite d'Erromango, réputée mal cristallisée ( n° 2 ). Elle n'a rien donné de mieux ; il reste toujours un fléchissement à 1400 et 880. En fait, le 1400, comme le prouve la structure rotationnelle, provient aussi du CO<sub>2</sub> de l'atmosphère, et le 880 est lié à la présence de fer comme nous le verrons avec les nontronites (la kaolinite d'Erromango en contient sous la forme d'oxydes amorphes et aussi, sans doute, dans le réseau).

4 - Deux pics à 2930 et 2860 apparaissent par intermittence. Ils sont dus à une huile ou une graisse qui provient des ustensiles de la manipulation (doigts de l'opérateur, presse ?...)

5 - L'absorption du KBr commence à 400 d'où l'impossibilité d'étudier la partie 400-250, sauf en cas de pics francs. La fluorine commence à absorber à 1200

A ce stade nous devons tirer les premières leçons sur les conditions de la manipulation. L'usage du KBr présente des avantages certains : peu coûteux, il prend la forme d'une pastille facile à manipuler, contenant de fines particules de matière étudiée, qui donnent un joli spectre, tout cela facilement. Sa bande d'utilisation est plutôt large.

L'inconvénient majeur est son affinité pour l'eau. Il faut bien faire sécher les produits (sauf si l'on craint pour l'eau structurale), opérer rapidement et faire fonctionner la pompe à vide branchée sur la presse, la pression restant un bon moment à une faible valeur. Le temps total sous la presse doit atteindre 3/4 heure - 1 heure.

La méthode du dépôt a donc, par opposition, l'avantage de supprimer l'eau indésirable (spectre 0.0.), mais sa technique est beaucoup plus délicate et longue. On peut, sans doute, l'améliorer en utilisant un autre liquide que l'eau ou en imaginant un dispositif qui fasse émerger sans dommage le support lorsqu'il a piégé les fines particules. Un autre problème est celui du choix d'un support qui ne doit pas être altéré par le liquide, doit avoir une bande d'utilisation suffisamment large, être si possible solide et peu coûteux.

Cependant, les deux méthodes doivent être utilisées si l'on veut comparer des spectres de particules orientées et orientées au hasard, car les particules se déposent "à plat" avec la seconde méthode. Cette comparaison est toujours fructueuse.

#### Analyse générale des spectres. Etude par groupe de vibration.

##### a) Les vibrations de valence OH<sup>-</sup>.

Elles se situent aux environs de 3700-3400 cm<sup>-1</sup>. Ce sont les seules vibrations de cette région. On peut donc les considérer comme internes (voir tableau 7).

Première remarque : la "molécule" OH<sup>-</sup>, de symétrie C<sub>∞v</sub> a un seul type de vibration.

$C_{\text{ouv}}$	E	$2 C_{\phi}$	$\infty \sigma_v$	
$A_1$	1	1	1	Z
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
$E_1$	2	$2 \cos \phi$	0	$(x, y, z) (R_x, R_y)$
$E_2$	2	$2 \cos 2\phi$	0	
⋮	⋮	⋮	⋮	

$\rho_{\text{vib}} = A_1$   
 $\rho = 2A_1 \oplus 2E_1$   
 Il n'y a pas de niveau d'énergie lié à  $R_z$ .

La seule autre représentation intéressante de la décomposition est  $E_1^{\text{rot}}$ , qui donne les mouvements de libration de  $\text{OH}^-$ . Ceux-ci seront considérés bien qu'il se situent dans la région des vibrations du réseau mais l'influence de l'environnement sera alors déterminante pour la fréquence. Les translations de  $\text{OH}^-$  ne se font pas sans celles des autres O.

Deuxième remarque : le proton de  $\text{OH}^-$  ne vibre pas seul mais en même temps que ses pareils. S'il faut dessiner une maille avec les protons, le couplage doit donner les vibrations différentes.

Résultats : voir tableau 9,

Un pic important à 3690-3630 se retrouve dans les kaolinites, les montmorillonites, la muscovite. C'est la fréquence de valence du  $\text{OH}^-$  intérieur au feuillet ; il est suffisamment isolé dans son puits hexagonal pour que le couplage ne se produise pas. Les parois et le fond du puits sont à peu près les mêmes dans les trois minéraux, d'où la conservation de la fréquence.

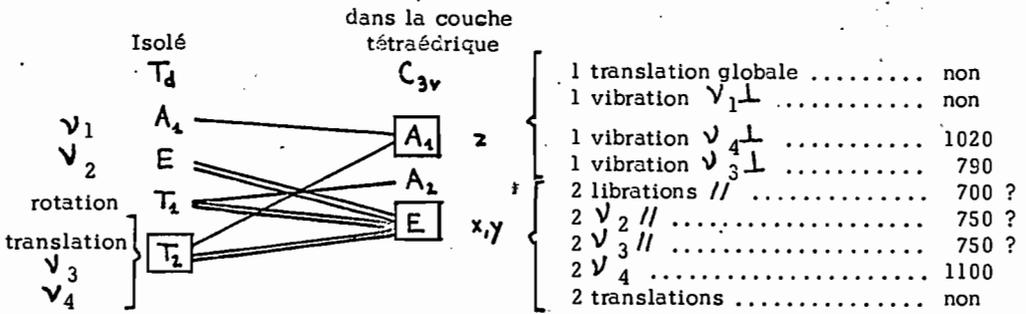
Elle est déplacée à 3550 avec les nontronites, 3680 avec l'antigorite, les talcs et la biotite. Pour le premier cas, le remplacement tétraédrique important est une explication. Pour les autres, le caractère trioctaédrique est décisif parce que le  $\text{OH}^-$  intérieur à un minéral dioctaédrique est loin d'être parallèle à  $O_z$  (axe perpendiculaire aux feuillets). Le spectre orienté des kaolinites le prouve (D et 0.0.) : le pic à 3700 a diminué mais pas celui à 3620.  $\text{OH}^-$  repose sur deux cations et une cavité comme sur un trépied auquel il manque un pied, les cations repoussent le proton vers la cavité. Lorsque le minéral devient trioctaédrique, il se redresse.

Pour les chlorites, c'est l'effet de la substitution tétraédrique partielle qui domine sur l'effet "trioctaédrique" mais il suffit de regarder les compositions pour savoir que les échantillons en question sont loin d'être trioctaédriques.

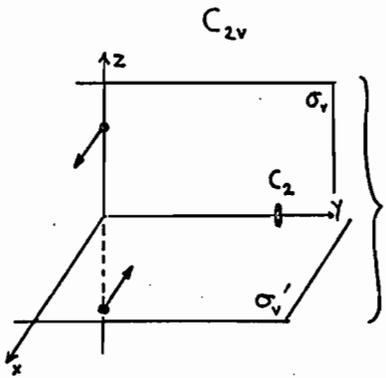
Il y a un problème posé par la pyrophyllite du Japon qui a un pic à 3678 alors qu'elle se rapproche davantage de la kaolinite que les montmorillonites.

Les pics à 3700, 3675 et 3660 de la kaolinite de Bahia correspondent aux  $\text{OH}^-$  externes. Ils seront étudiés de manière plus approfondie. Disons toujours que, même en ne considérant que la couche dioctaédrique, on est tenu de prendre une maille contenant 6  $\text{OH}^-$ . Les couplages sont possibles et il faut attribuer les trois pics à cette cause. La vibration en phase doit exister parmi les vibrations possibles : c'est à 3700 que l'absorption est la plus importante, et surtout

Vibrations du tétraèdre  $\text{SiO}_4$

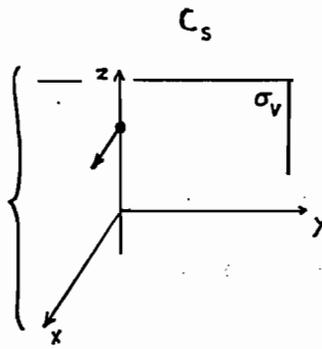


Minéral idéal à 10 Å



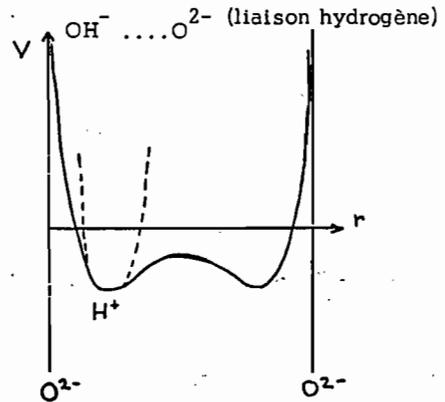
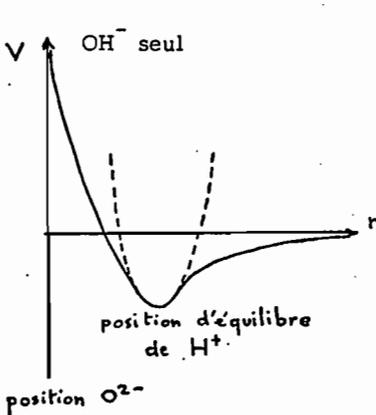
Vibration  $A_2 (R_y)$  inactive en I.R.

Minéral idéal à 7 Å



Vibration  $A'' (x)$  active en I.R.

Potentiel du groupe hydroxyle



Avec la liaison hydrogène, la dissymétrie, donc l'anharmonicité, est accentuée.

VIBRATIONS STRETCHING OH DES MINERAUX A 7 Å

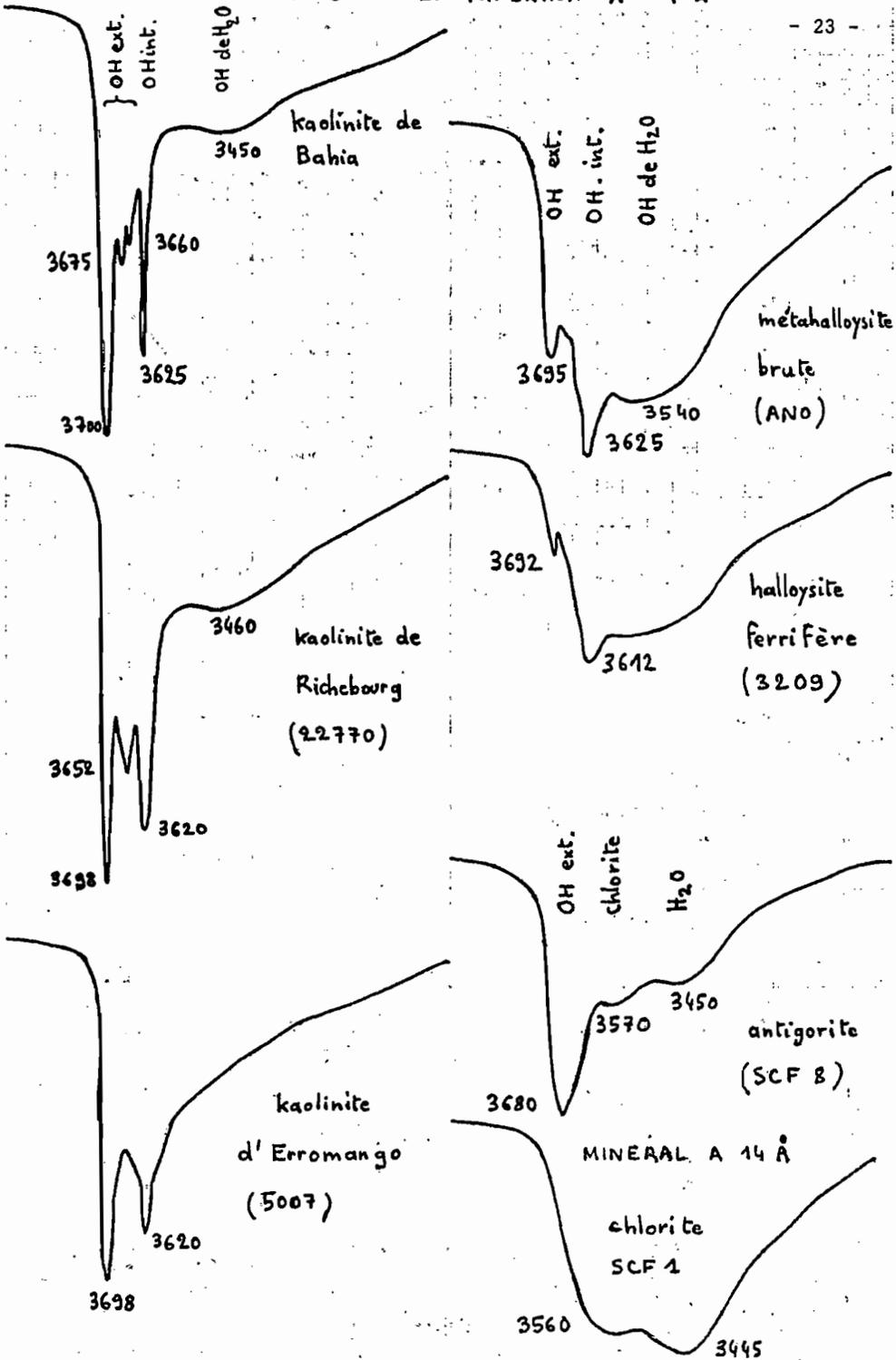


TABLEAU 9

VIBRATIONS OH<sup>-</sup> STRETCHING

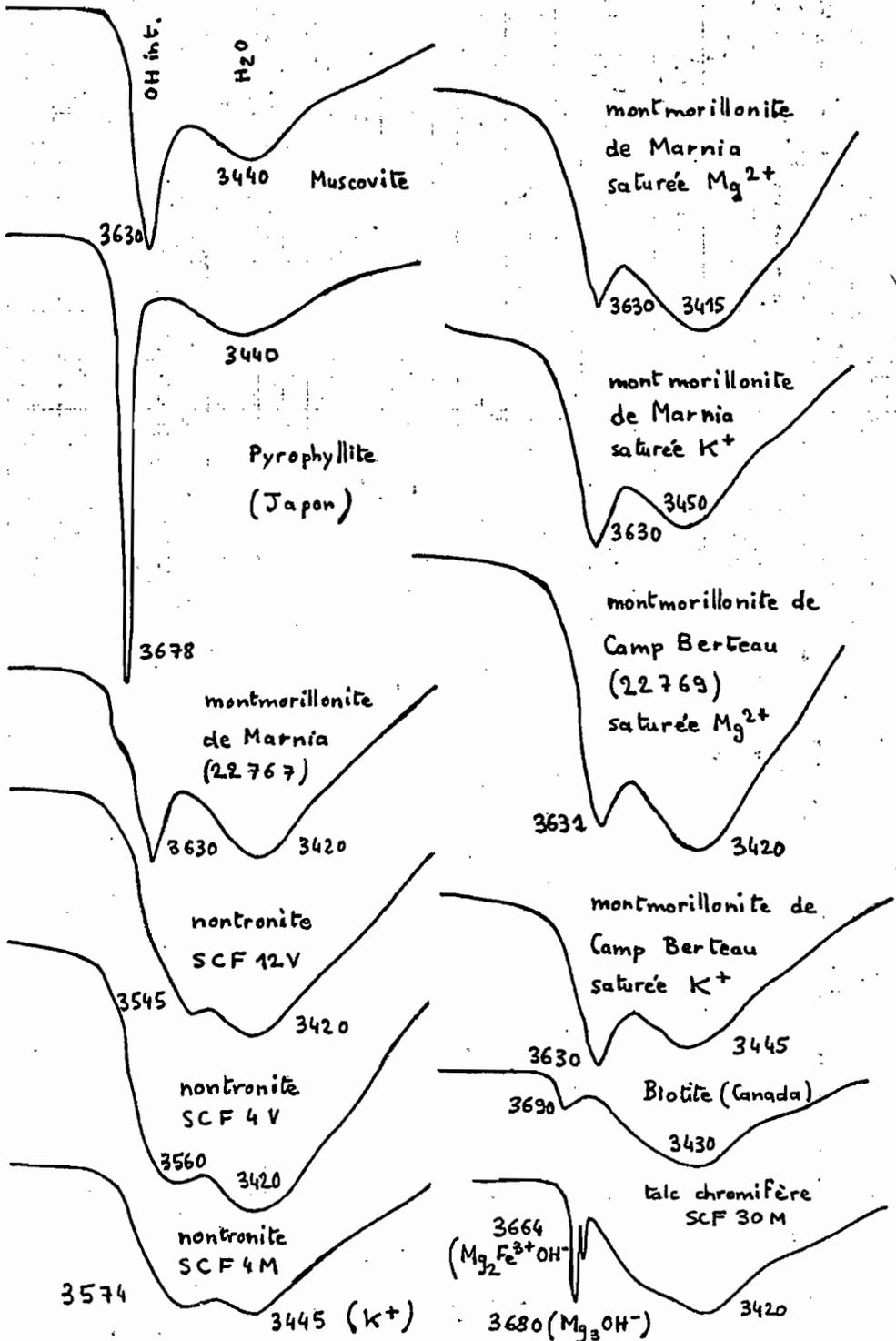


TABLEAU 9 bis

10-3

décroit lorsque les particules sont orientées perpendiculairement au faisceau. Cela prouve que la variation du moment dipolaire est pratiquement parallèle à  $O_z$ .

Dans l'antigorite (n° 5), ces pics ont disparu. L'absorption à 3550 doit être due à la présence de chlorite dans l'échantillon. L'absorption des  $OH^-$  extérieurs doit donc se passer à la même fréquence que celle des  $OH^-$  intérieurs : 3680.

Les  $OH^-$  existent aussi dans les chlorites, attachés aux feuillets de brucite. Les fréquences ont nettement baissé par rapport à la kaolinite. Ceci peut s'expliquer par le fait que nous avons, ici, des chlorites vraies, bien cristallisées, comme le montre le tableau 10. Les feuillets chargés alternativement se rapprochent et les protons établissent des liaisons hydrogènes plus solides. Ce partage (non équitable) de  $H^+$  entre deux oxygènes s'accompagne toujours d'une baisse de fréquence. Elle ne devrait cependant pas s'abaisser jusqu'aux fréquences de l'eau ; il faut donc bien admettre que les fréquences intérieures et extérieures se recouvrent. C'est un fait que la largeur de la bande pourrait être due à ces  $OH^-$  participant à des liaisons hydrogènes et que la bande plus étroite des  $OH^-$  intérieurs soit noyée dans la première, logiquement plus importante.

#### b) Les fréquences de libration des $OH^-$ .

Pour cette étude, il faut s'en remettre essentiellement aux publications faites à la suite d'expérience de deutération.

Dans la kaolinite, le site des  $OH^-$  extérieurs comme intérieurs possède un seul élément de symétrie : le plan  $\nu_{Oz}$  (cf. tableau 1). Les rotations de  $OH^-$ ,  $R_x$  et  $R_y$ , appartiennent à deux modes différents.

Dans un minéral trioctaédrique, le groupe est  $C_{3v}$ . La libration est dégénérée dans le mode E.

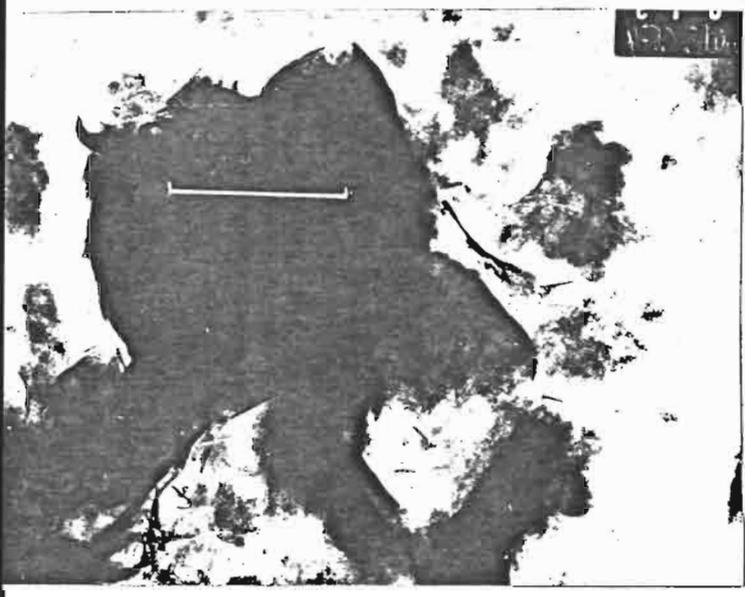
Toutes ces vibrations sont actives en absorption puisque x ou y appartiennent à chacune de ces représentations. Les vibrations de déformation se passent toujours à des fréquences plus basses que celles de valence. Les librations  $OH^-$  ont lieu dans la seconde partie des spectres.

Dans les kaolinites, deux pics à 918 et 940 sont dus au groupe (Al, Al,  $OH^-$ ). (La donnée des deux cations sur lesquels repose  $OH^-$  définit le site), mais avant de distinguer les modes, il faut distinguer les  $OH^-$  : 918 est intérieur, 940 est extérieur. Le premier se retrouve normalement dans les montmorillonites et muscovite. La pyrophyllite se distingue avec 949.

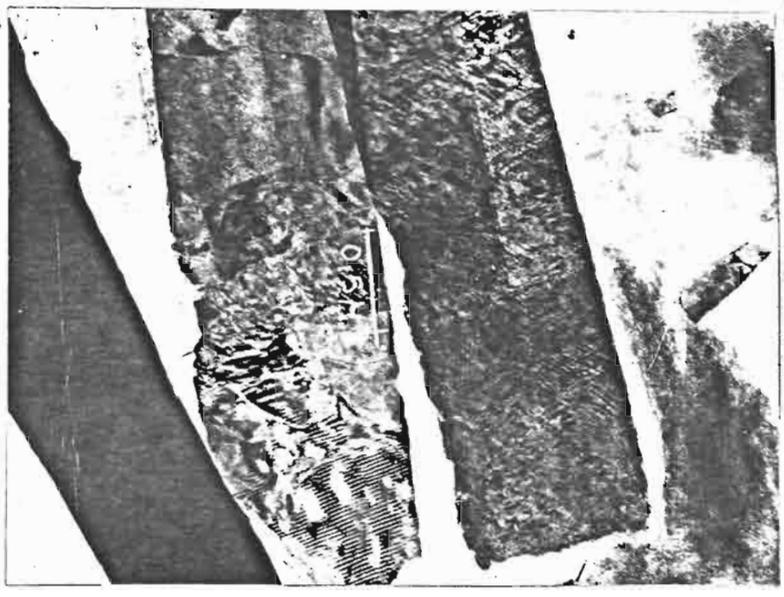
L'association ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $OH^-$ ) donne 890. En effet, si la présence de carbonates peut induire en erreur, ce n'est pas un hasard si toutes les nontronites marquent plus ou moins 880. Celles qui possèdent beaucoup de fer absorbent aussi à 820 ( $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $OH^-$ ). On peut avoir aussi, dans les dioctaédriques une quantité non négligeable de magnésium. Le groupe ( $Mg^{++}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $OH^-$ ) vibre alors à la fréquence 840, 850 avec les montmorillonites qui contiennent, ici, 4 ou 5 % de MgO.

Pour les trioctaédriques, la fréquence unique de libration de  $OH^-$  posé sur 3  $Mg^{2+}$  se situe à 670 environ. Sur le spectre du talc (spectre n° 13), ces pics, très

Tableau 10

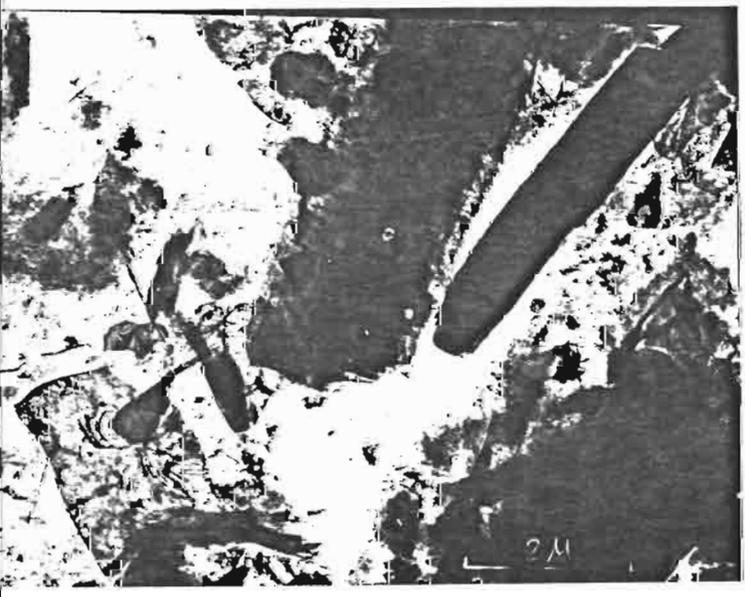


NONTRONITE SCF<sub>4</sub>

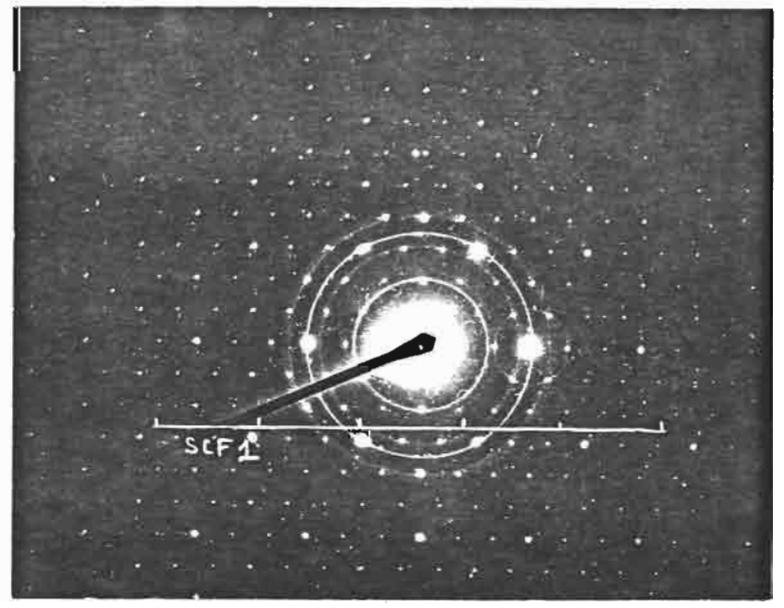


CHLORITE SCF<sub>1</sub>

Les chlorites dont on dispose sont très bien cristallisées. Sur cette photo, on peut mesurer des espacements de feuillet jusqu'à 28 Å (double du feuillet élémentaire).



CHLORITE SCF<sub>1</sub>



Diffraction électronique de SCF<sub>1</sub> : un gros cristal dans le faisceau donne les points. La poudre donne les cercles joignant les points. Tout est bien cristallisé. A droite, un faisceau diffracté diffracte à nouveau.

francs se situent à 674. Les chlorites le possèdent à 650 mais on a vu qu'elles n'étaient pas trioctaédriques. Un autre pic dans le talc est attribué à  $(Mg^{2+}, OH^-)$  : 465 ; c'est énorme. On a vu que l'édifice  $OH^-$ , sur trois cations identiques donnait une fréquence stretching élevée, il est donc satisfaisant de passer de 675 à 465 en introduisant une dissymétrie : les 11 % d'oxyde de Fe dans le talc SCF 30 M nous conseillent  $(Mg^{++}, Mg^{++}, Fe^?, OH^-)$ . A noter que le 450 n'est pas la seconde fréquence bending du même groupe prévu par la théorie que nous n'avons encore jamais vu apparaître, car il n'est pas déplacé par la deutération.

### c) Les vibrations du réseau.

Jusqu'à présent, on s'est servi d'une panoplie théorique légère, de manière assez satisfaisante, mais sans regarder les problèmes en face ; la maille de la plus simple des argiles, la kaolinite, contient 34 atomes, donc possède 99 modes de vibrations principales, dont 8 vibrations internes à  $OH^-$ . De plus, les cristaux décrits le sont en première approximation : les mailles sont en fait tricliniques et il n'existe que des pseudosymétries. La nature des cations est variable et leur distribution en partie aléatoire. On n'a donc plus à proprement parler de cristal. Il faut aussi savoir que l'action d'un dipôle oscillant est une action à longue distance en  $\frac{1}{r}$  alors que le champ électrostatique est en  $\frac{1}{r^2}$ .

Cependant des approximations doivent encore être faites, en considérant isolément des motifs qui possèdent une certaine identité et l'expérience montre qu'elles correspondent à quelque chose. Les mouvements seront même parfois décrits uniquement à l'aide des cations.

### Vibrations liées à l'ion $Si^{4+}$ dans la couche tétraédrique.

Elles sont responsables de l'importante absorption autour de  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  qui se retrouve constamment. Dans les kaolinites, elles sont décrites comme suit chez Farmer :

- 1100 : Si - O symétrique
- 1060 (épaulement) : Si - O antisymétrique
- 1040
- 1020 : Si - O - Si antisymétrique

Le spectre n° 1 de la kaolinite de Bahia donne 1107, 1035 et 1012. Les autres kaolinites des valeurs voisines mais jamais on ne voit apparaître le 1060.

D'autre part, que signifient les attributions alors que Si est équidistant de 40 et que variations des angles et des distances vont de pair ? Si - O désigne une vibration essentiellement stretching et Si - O - Si est essentiellement bending, mais comment se fait-il que les deux se passent à des fréquences voisines alors que d'autres vibrations Si - O - Si (symétriques) se produisent plus conformément à la distinction stretching-bending à des fréquences plus basses, à savoir 790, 750, 690 ?

Des distinctions plus rigoureuses, basées sur l'exploitation d'échantillons orientés, sont faites entre les vibrations qui font varier le moment dipolaire parallèlement à  $O_2$  et perpendiculairement. Elles sont dites couramment et respectivement, perpendiculaires et parallèles (aux feuillets).

On peut tenter de voir ce que deviennent les modes de vibration d'un tétraèdre lorsqu'il est installé dans la couche tétraédrique (voir tableau 8). C'est pousser

très loin la méthode du site, puisque le tétraèdre n'est même pas isolé, au sens où chaque  $O^{2-}$  de sa base appartient à deux tétraèdres. Aussi, on ne considère pas les translations globales du tétraèdre, ni la vibration entièrement symétrique  $A_1$ , car elles sont incompatibles avec ces liaisons.

L'essai d'attribution tient compte du fait que 1012 est perpendiculaire (le pic s'efface dans le spectre O.O.). Le 1107 peut être décrit comme une oscillation parallèle de  $Si^{4+}$  en phase au milieu des  $O^{2-}$  approximativement immobiles : elle n'est plus active lorsqu'on passe des minéraux à 7 Å aux minéraux à 10 qui ont une symétrie plus grande (cf. tableau 8). Le 1035 proviendrait aussi du type  $T_2$ , fréquence  $\nu_4$ , à cause de sa proximité avec les deux autres, les  $Si^{4+}$ , oscillant perpendiculairement, mais non en phase (couplage des  $Si^{4+}$ ). Alors 1107 et 1012 deviennent normalement inactifs en passant aux montmorillonites, tandis que 1035 persiste.

705, fréquence la plus basse, correspond peut être au mode de libration. On remarque aussi que le 1020 et le 790 se perdent en même temps dans la halloysite et déjà la métahalloysite (n° 3 et 4). Toujours pour ces minéraux, le pic stretching des  $OH^-$  extérieurs cesse d'être plus important que celui des  $OH^-$  intérieurs (même en tenant compte du fond d'absorption de  $H_2O$ ). La concordance des effets de l'orientation des feuillets et du degré de l'ordre des kaolinites, comme nous le verrons, est troublante. Y a-t-il une simple raison mécanique au niveau de la confection des pastilles, comme un écrasement des feuillets plus ou moins enroulés des minéraux en question ? En tout cas, voilà comment l'origine de 790 a été déterminée.

C'est loin d'être satisfaisant puisque le 800 des montmorillonites et muscovites est là, comme si le 790 échappait à la nouvelle symétrie. C'est évidemment possible si les oscillations perpendiculaires du dipôle dans la première couche tétraédrique et dans la seconde sont en phase.

Le 750 disparaît dans les montmorillonites. A rapprocher du 1100.

La pyrophyllite fait cavalier seul comme d'habitude. Le groupe 795, 760, 705 semble devenir 856, 839, 818 (n° 6).

Le talc se comporte mieux en redonnant 795 et 695 (n° 13).

Lorsqu'il y a remplacement tétraédrique, cela devient très compliqué. Apparemment, le 1040 est conservé, allant de 1035 (SCF 4, n° 10), à 1005 (chlorite, n° 14).

Autres vibrations du réseau : La couche octaédrique est plus compliquée que la couche tétraédrique. Les ions sont plus lourds et les distances plus grandes, l'absorption va donc occuper les plus basses fréquences. Les seuls éléments dont on dispose sont l'attribution du  $535\text{ cm}^{-1}$  dans le talc (530 sur le spectre n° 13 du talc SCF 30 M) à des oscillations perpendiculaires de Mg.  $450\text{ cm}^{-1}$  est dû aussi à cette partie de la structure du talc.

### Reprises par minéral.

(Pas dans le texte : à présenter comme analyse générale des spectres. Etudes par groupe de vibration).

#### a) Les kaolinites et les minéraux voisins.

Les spectres se ressemblent tous beaucoup. Le minéral caractéristique étant

celui de Bahia, redonnons toutes ces fréquences qui permettent d'identifier une kaolinite :

OH<sup>-</sup> extérieurs stretching : 3700, 3675, 3660  
OH<sup>-</sup> intérieurs stretching : 3625.

FARMER donne 3704, 3654 et 3622 pour une dickite. Aussi, cette kaolinite de Richebourg pourrait bien être une dickite. Les rayons X ne nous renseignent pas à ce sujet.

Les OH<sup>-</sup> extérieurs sont perpendiculaires contrairement aux intérieurs.

Le 3700 baisse en fréquence avec la métahalloysite et la halloysite. C'est explicable pour la deuxième, car les liaisons hydrogènes peuvent bien être plus fortes avec l'eau qu'entre les feuillets. C'est contradictoire pour la première.

Les fréquences caractéristiques de la présence d'Al<sup>3+</sup> sont 940 et 918, fréquences de libration des OH<sup>-</sup> extérieurs et intérieurs respectivement (à noter que l'ordre est le même que pour le stretching).

Le 940 disparaît avec le bel arrangement des feuillets.

Les vibrations du réseau sont importantes aussi, pour identifier une kaolinite, surtout le 1100 et les plus basse fréquences :

1107 : vibration Si parallèle, en phase  
1035 : vibration Si parallèle, avec déphasage  
1012 : vibration Si perpendiculaire  
795 : déformation de la couche tétraédrique, perpendiculaire  
760 : idem, parallèle et en phase (tout au moins à rapprocher du 1100)  
705 : idem  
540, 462, 435, 350 : ensemble de vibrations caractéristique du feuillet de la kaolinite.

La kaolinite CR 9 B et la halloysite marquent 880 et très peu 1400, ce qui fait penser qu'elles contiennent un peu de fer dans le réseau. Ce qu'on sait, c'est que la première contient un peu de montmorillonite, mais ce peut-être aussi de la nontronite car les rayons X n'y montrent pas de différence. La halloysite contient des oxydes de fer -taches foncées sur la photo microscopique, il y a alors des chances pour qu'il y ait aussi du fer dans le réseau.

Le spectre 16 est celui d'un échantillon supposé interstratifié de kaolinite et de montmorillonite (15 %). Les OH<sup>-</sup> extérieurs, si c'était le cas, joindraient toujours une couche octaédrique à une autre tétraédrique mais la montmorillonite a besoin de cations échangeables qui devraient perturber les fréquences de vibration de ces OH<sup>-</sup>. Le spectre ne présente rien qui aille dans ce sens.

#### b) Les montmorillonites et la pyrophyllite.

Le OH<sup>-</sup> interne demeure et sa vibration stretching lieue à 3630 dans les montmorillonites et à 3678 dans la pyrophyllite. C'est inexplicable dans l'état actuel de l'étude mais on remarquera toujours que cette différence s'accompagne d'une autre aussi importante : les premières présente une bande large, la dernière un pic très franc.

La vibration de déformation (Al<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, OH<sup>-</sup>) pose le même problème : 920 dans les montmorillonites et 949 dans la pyrophyllite.

On attribue le 851 de la montmorillonite de Marnia et le 840 de celle du Camp Berteau à (Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, OH<sup>-</sup>), et le 880 de la deuxième à (Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, OH<sup>-</sup>).

L'ordre des intensités ou l'absence des pics coïncident avec l'ordre des concentrations de Mg ou Fe dans ces minéraux.

Vibrations du réseau : Le 1100 et le 1020 des vibrations de Si sont pratiquement absents dans les montmorillonites, à cause de la symétrie plus grande du feuillet. Dans la pyrophyllite, 1120 est net et la région autour de 1050 s'écrase sans qu'on puisse dire s'il y a un pic ou deux. Par ailleurs, les montmorillonites perdent aussi le 760 des déformations parallèles de la couche tétraédrique, alors que l'autre argile conserve trois pics à 835, 815 et 735.

C'est peut-être là que se trouve l'explication du comportement de ce minéral : les feuillets de la montmorillonite sont séparés par une couche d'eau et des cations, contrairement à la pyrophyllite qui est à équidistance stable, à feuillets neutres. Les feuillets présentent l'un à l'autre des couches d'oxygène et sont reliés uniquement par forces de Van der Waals. Les contraintes d'un feuillet sur l'autre peuvent entraîner une "triclinicité" qui n'était pas dans le feuillet indépendant. La perte de la symétrie provoque la réapparition des bandes 1100, 1020, 750. D'autre part, la déformation des angles joue sur la fréquence de vibration des  $\text{OH}^-$ .

Le problème des cations échangeables a été un peu étudié : des saturations en  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  ont été faites sur les montmorillonites. Le seul effet notable est le déplacement de la fréquence stretching de l'eau en présence de l'ion  $\text{K}^+$  ; elle passe de 3420 à 3450 (voir tableau 9). C'est notable quand même et cela se retrouve avec la nontronite SCF 4 M saturée  $\text{K}^+$ .

#### c) Les nontronites.

Les remplacements tétraédriques déplacent la bande  $\text{OH}^-$  interne stretching à 3550 environ. Elle est large, ce qui peut s'expliquer par la variété des puits dont les parois sont faites de 6 tétraèdres  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$  ou  $\text{FeO}_4$ . On n'observe plus du tout d'absorption entre 900 et 1000 ce qui montre que  $\text{Al}^{3+}$  a pratiquement disparu de la couche octaédrique. Pas tout à fait, vu que les épaulements à 880 sont attribués à ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{OH}^-$ ). Le 830 ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{OH}^-$ ) est plus marqué, notamment avec la nontronite SCF 12 qui contient beaucoup de fer.

Les déformations de la couche tétraédrique dans la région 700-800, sont plus affectés par le changement de composition que le 1030 de la vibration Si parallèle avec déphasage.

Les fréquences de vibration de la couche octaédrique n'ont plus rien de commun avec celles des kaolinites ou montmorillonites.

#### d) La muscovite (n° 7).

La muscovite possède aussi des remplacements tétraédriques mais conserve 3630, il faut donc attribuer le déplacement à 3550 dans les nontronites à la présence de Fe d'abord, sans savoir s'il s'agit de  $\text{Fe}^{3+}$  tétraédrique, ou du  $\text{Fe}^{3+}$  ou de  $\text{Fe}^{2+}$  octaédrique, qui ferait varier l'angle ( $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ).

On retrouve un pic assez large centré sur 930.

Le 830 pose des questions à la composition de l'échantillon que nous n'avons pas :  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  ?

Autrement, on retrouve assez bien la kaolinite avec 1100, 1060, 1025, 806, 756, 692, 531, 474, 413, 350.

Le retour simultané du 1100 et du 750 peut s'expliquer. Ce qui est gênant, c'est la prépondérance du 1025 sur 1060 qui était censé demeurer dans les montmorillonites.

Le passage de 540, 462, 435, 350 dans la kaolinite de Bahia à 531, 474, 413, 350, s'accorde bien avec l'existence d'une couche octaédrique identique dépendant un peu dans ses vibrations des autres couches.

e) Les talcs.

Les talcs présentent d'abord un pic franc à 3680, et un plus petit à 3665 que l'on peut attribuer respectivement à (3  $Mg^{2+}$ ,  $OH^-$ ) et (2  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $OH^-$ ).

Il y a un léger fléchissement à 920. Il y a surtout 674 et 465 qu'on attribue au bending des mêmes groupes que ci-dessus.

Des expériences d'orientation ont été faites et 1040 et 1016 (1045 et 1018 chez Farmer) ont été attribués à des vibrations stretching Si respectivement perpendiculaire et parallèle, 530 et 450 à des vibrations Mg dans le même ordre perpendiculaire et parallèle.

f) Les chlorites.

Les échantillons étudiés sont bien cristallisés mais la composition est normalement complexe. Les vibrations des  $OH^-$  internes doivent se situer vers 3560, puisque la couche n'est pas trioctaédrique et les cations présents peuvent jouer le même rôle que  $Fe^{3+}$  dans les nontronites. Les  $OH^-$  externes de la couche brucitique absorbent davantage, au même endroit : la couche est trioctaédrique mais les liaisons hydrogène sont fortes. Ce fait peut expliquer aussi la largeur de la bande (cf. tableau 8) : la dissymétrie du puits de potentiel augmente, donc l'anharmonicité mécanique, ce qui favorise les processus à deux phonons qui donnent une bande centrée sur la fréquence principale. Cette explication est bien sûr toute qualitative.

Le 960 pourrait bien être dû à un bending des  $OH^-$  du feuillet brucitique. 650 et 456 sont des bending intérieurs. 520 et 440 sont des vibrations du réseau, plus spécialement associées au Mg de la couche octaédrique.

g) Les interstratifiés.

Les chlorites-montmorillonites ressemblent d'abord aux montmorillonites de Marnia ou Camp Berteau. Le supposé interstratifié kaolinite-montmorillonite pourrait bien n'être que de la kaolinite mélangée à un peu de montmorillonite comme CR 9 B. Car le rapprochement des  $H^+$  de la couche octaédrique d'une kaolinite et des cations échangeables d'une montmorillonite a des chances de perturber la fréquence de vibrations des  $OH^-$ , ce qui n'est pas le cas.

Etude d'un problème particulier : les vibrations de valence des  $OH^-$  des kaolinites.

Ce problème a déjà passionné maints chercheurs. Avec les échantillons de Bahia

de Richebourg, et d'Erromango, on pouvait faire une étude intéressante, même si la seconde est une dickite et le troisième contient 15 % de métahalloysite. Les rayons X montrent qu'elles sont dans un ordre décroissant de cristallinité.

Pour cela, des spectres dilatés de la région 3800-3400 ont été tirés.

Et il faut bien noter que les courbes sont décalées en fréquence. On se servira de ces chiffres faux pour ne pas compliquer l'étude, étant donné que les conclusions ne dépendent pas de leurs valeurs absolues.

Il a fallu aussi éliminer les pics dus à l'absorption de l'eau enrégularisant les courbes. Entre parenthèses, la concordance des fréquences de ces pics secondaires montre que s'il y a des erreurs de fréquences, elles sont les mêmes pour les trois spectres.

Le but de la manipulation est de décomposer ces parties de spectres ; une bande d'absorption A ( $\nu$ ) peut être assez bien représentée par une combinaison linéaire d'une fonction de Gauss et d'une fonction de Lorentz :

$$A = (1-f) G + f L,$$

G et L dépendant de trois paramètres : la fréquence du maximum  $\nu_0$ , la hauteur de la bande a, la largeur à mi-hauteur b.

Il s'agit bien de l'absorption  $A = \text{colg } I/I_0$ .

Les spectres donnant I, il manque  $I_0$ .

Les échantillons étant sous la forme de dépôts secs sur des pastilles de fluorine, l'eau n'est pas là pour gêner, cependant le "fond"  $I_0$  n'est pas plat, à cause de la diffusion qui dépend de la fréquence.

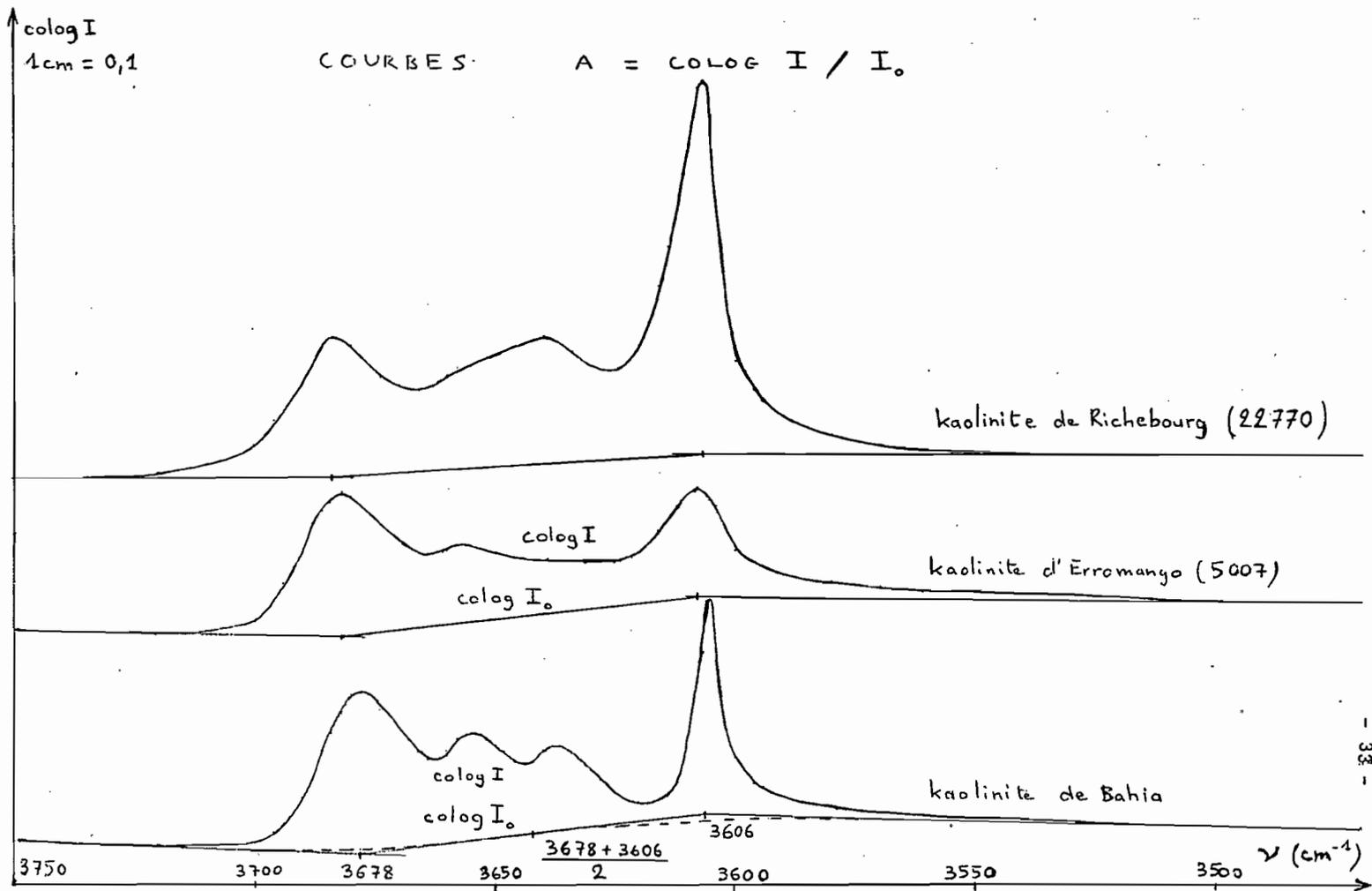
Prenant alors les courbes  $\text{Colog } I, (A - 1, 2, 3)$ , on trace  $\text{Colog } I_0$  en tenant compte du fait que la variation de la diffusion est inversée aux points de résonance (pics importants extrêmes).

A est alors mesuré sur la courbe et fourni à l'ordinateur, à qui l'on suggère que la courbe est somme de quatre bandes d'absorption.

Dans ces conditions, le programme a dévié de son but. Il a fallu supprimer une inconnue : on a fourni aussi le f qui avait été trouvé avec d'autres échantillons dans des conditions meilleures.

Ainsi sommes-nous arrivés aux résultats suivants :

	Kaolinite de Bahia			Kaolinite de Richebourg			Kaolinite d'Erromango		
	$\nu_0$	a	b	$\nu_0$	a	b	$\nu_0$	a	b
Basse fréquence	3605	0,407	6,62	3607	0,906	8,13	3608	0,214	17,31
	3637	non		3640	0,198		3652	0,004	
	3667	significatif		3647	0,047		3653	0,129	
Haute fréquence	3685	0,033	33,4	3683	0,228	17,6	3682	0,232	16,1



On voit bien, comme il a déjà été signalé, que les deux pics intermédiaires ont tendance à disparaître, le 3670 en premier lieu.

D'autre part, le rapport des hauteurs des pics extrêmes s'inversent :

	Basse fréquence	Haute fréquence	Rapport $\frac{a_{int.}}{a_{ext.}}$
Bahia	0,407	0,033	12,3
Richebourg	0,905	0,228	3,97
Erromango	0,214	0,232	0,92

Ce qu'il faut remarquer aussi, c'est un élargissement de la bande basse fréquence, qui est relative aux  $OH^-$  internes. Or, jusqu'à présent, on liait les variations des bandes stretching  $OH^-$  au degré de cristallinité de la kaolinite mais ce degré tenait essentiellement dans l'arrangement des feuillets entre eux. La fréquence relative à  $OH^-$  intérieur baisse un peu dans le cas de la halloysite, ceci peut être dû à des liaisons hydrogènes de ce groupe avec l'eau interfeuillets. Autrement, le  $OH^-$  intérieur ne participe pas à la liaison interfeuillet. D'ailleurs, dans les trois kaolinites, ses fréquences stretching et bending sont imperturbées. Les rayons X donnent un accroissement de la valeur  $a_z$  (distance interfeuillets, voisine de 7 Å), mais indiquent que les autres distances sont conservées en moyenne.

Finalement, c'est une périodicité moins rigoureuse à l'intérieur même du feuillet, mais conservant aux paramètres les mêmes valeurs en moyenne qui peut expliquer ce dernier phénomène. Tandis qu'il y a bien dilatation suivant  $O_z$ .

### Conclusions.

L'établissement du spectre d'absorption infrarouge d'un minéral demande peu de moyens et peu de temps de travail exclusif. Une espèce d'argile courante est tout de suite reconnue, mais si elle n'est pas pure, il est impossible de savoir ce qu'elle contient d'autre, même à 10,20 %.

Un minéral à 7 Å est caractérisé par ses  $OH^-$  extérieurs et intérieurs qui vibrent à 3700 et 3620, et le 1100 de Si.

L'aluminium dioctaédrique est repéré par 920, le fer en même place par 820, le magnésium trioctaédrique par 675.

Le caractère trioctaédrique est plus généralement marqué par un stretching  $OH^-$  intérieur à haute fréquence (3680).

Par contre, la nontronite l'est par son 3550.

Bien d'autres renseignements peuvent être retirés mais demandent que l'étude soit poursuivie pour plus de sûreté.

Le spectre apporte des renseignements de nature particulière : la largeur d'une bande doit être considérée avec précaution car elle peut avoir plusieurs causes mais, dans le cas du 3620 d'une kaolinite, elle indique le degré de cristallinité du minéral.

Les états de l'eau doivent aussi pouvoir être étudiés par ce moyen. Encore une fois, l'étude présente n'a fait que considérer rapidement les spectres des argiles courantes et pousser un peu plus loin la connaissance d'un problème particulier.

ANNEXE : CLASSIFICATION DES ARGILES.

Minéraux fibreux : - palygorskite et attapulgite  
- xylotile et sépiolite.

Minéraux phylliteux :

A) Les minéraux à 7 Å.

dioctaédrique 6 O <sup>=</sup> 4 Si <sup>4+</sup> 4 O <sup>=</sup> , 2 OH <sup>-</sup> 4 Al <sup>3+</sup> 6 OH <sup>-</sup>	}	- 1 feuillet par maille (triclinique) ..... kaolinite
		- 2 feuillets par maille (monoclinique) ..... dickite
		- 6 feuillets par maille (pseudorhombédrique) .... nacrite
		- décalage aléatoire de $\frac{na_2}{3}$ ..... kaolinite désordonnée
		- empilement aléatoire ..... métahalloysite
		- équidistance variable (présence de H <sub>2</sub> O) ..... halloysite

trioctaédrique 6 O <sup>=</sup> (4-x) Si <sup>4+</sup> , xR <sup>3+</sup> 4 O <sup>=</sup> , 2 OH <sup>-</sup> 6 R <sup>2+</sup> 6 OH <sup>-</sup> x C.E. (*)	}	- x = 0 ..... antigorite
		- x ≠ 0 ..... berthiérine
		R <sup>3+</sup> = Al <sup>3+</sup> ou Fe <sup>3+</sup>
		R <sup>2+</sup> = Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ou Fe <sup>2+</sup>

B) Les minéraux à 10 Å.

dioctaédrique 6 O <sup>=</sup> (4-x) Si <sup>4+</sup> , xR <sup>3+</sup> 4 O <sup>=</sup> , 2 OH <sup>-</sup> (4-y) Al <sup>3+</sup> , yR <sup>2+</sup> 4 O <sup>=</sup> , 2 OH <sup>-</sup> (4-x) Si <sup>4+</sup> , xR <sup>3+</sup> 6 O <sup>=</sup> (2x+y) C.E., n H <sub>2</sub> O	}	- x = y = n = 0 ..... pyrophyllite
		- x = 0 ..... montmorillonite
		- y = 0 ..... R <sup>3+</sup> = Al <sup>3+</sup> ..... beidellite
		R <sup>3+</sup> = Fe <sup>3+</sup> ..... nontronite
		R <sup>3+</sup> = Cr <sup>3+</sup> ou Al <sup>3+</sup> ... wolkonskoïte
		- y = n = 0 ... R <sup>3+</sup> = Al <sup>3+</sup> ... illite ou muscovite (bien cristallisée) R <sup>3+</sup> = Fe <sup>3+</sup> ..... glauconite

(\*) C.E. : charges échangeables (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>,  $\frac{1}{2}$  Mg<sup>++</sup> etc.).

trioctaédrique 6 O <sup>=</sup> (4-x) Si <sup>4+</sup> , xR <sup>3+</sup> 4 O <sup>=</sup> , 2 OH <sup>-</sup> 6 R <sup>2+</sup> 4 O <sup>=</sup> , 2 OH <sup>-</sup> (4-x) Si <sup>4+</sup> , xR <sup>3+</sup> 6 O <sup>=</sup> 2x C.E., n H <sub>2</sub> O	{	- x = n = 0 ..... R <sup>2+</sup> = Mg <sup>2+</sup> ou Ni <sup>2+</sup> ..... talc
		R <sup>2+</sup> = Fe <sup>2+</sup> ..... minnesotaite
		- x = 0 ..... R <sup>2+</sup> = Mg <sup>2+</sup> ..... stévensite
		R <sup>2+</sup> = Mg <sup>2+</sup> ou Li <sup>+</sup> ..... hectorite
		- n = 0 ..... R <sup>2+</sup> = Fe <sup>2+</sup> ..... biotite
		R <sup>2+</sup> = Mg <sup>2+</sup> ..... phlogopite
		- Fe <sup>2+</sup> et Mg <sup>2+</sup> ..... vermiculite
		Zn <sup>2+</sup> et Al <sup>3+</sup> ..... sauconite
		Mg <sup>2+</sup> et Al <sup>3+</sup> ..... saponite

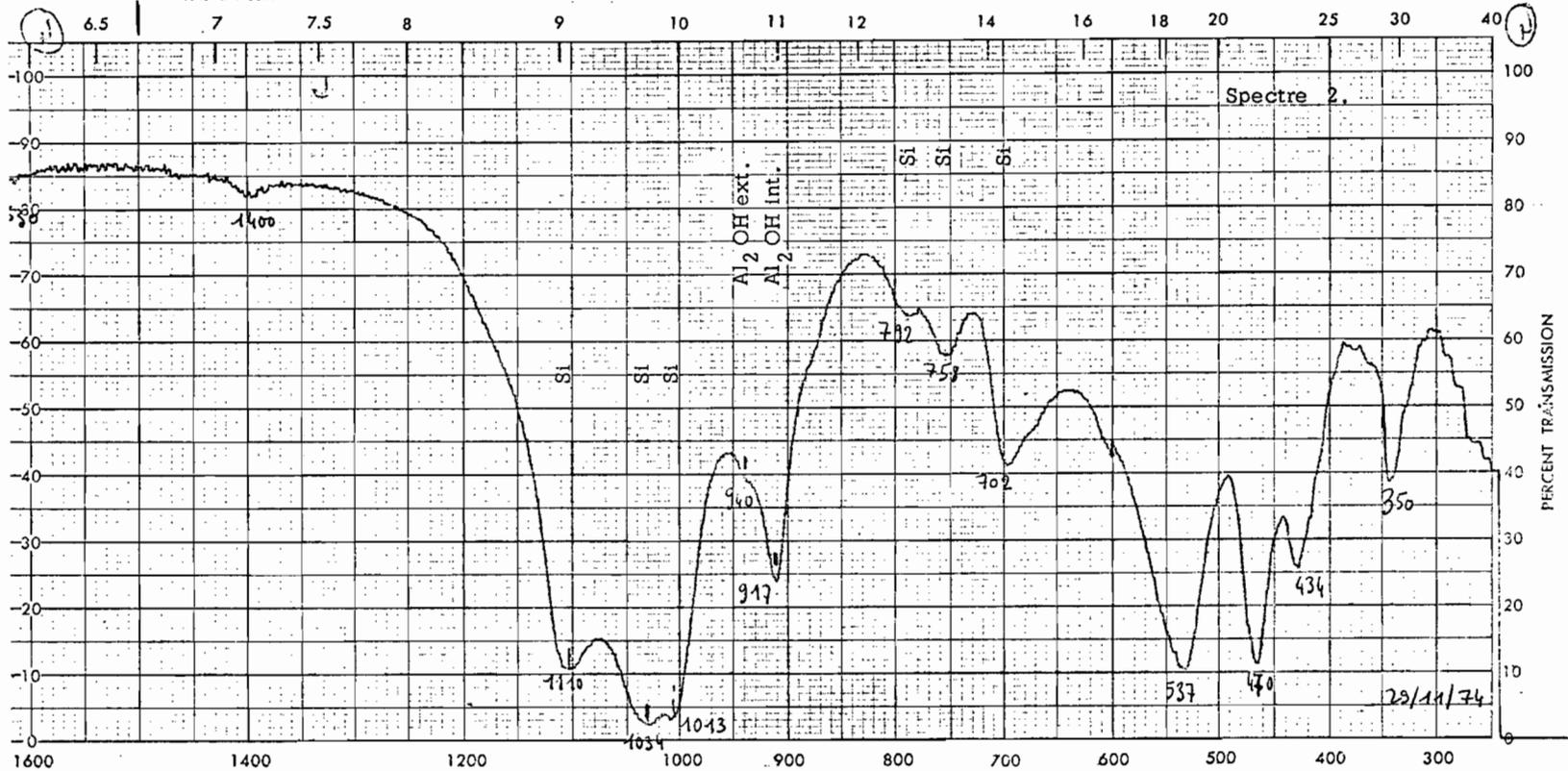
C) Minéraux à 14 Å.

6 OH <sup>-</sup> (6-2x) Mg <sup>2+</sup> , 2xAl <sup>3+</sup> 6 OH <sup>-</sup>	}	feuille de brucite - x ≠ 0 ..... chlorite vraie
		charge + 2x - x = 0 ... chlorite gonflante
(4-x) Si <sup>4+</sup> , xAl <sup>3+</sup> 6 Mg <sup>2+</sup> (4-x) Si <sup>4+</sup> , xAl <sup>3+</sup>	}	feuille de phlogopite
		ou de talc : mica
		charge - 2x.

D) Interstratifiés.

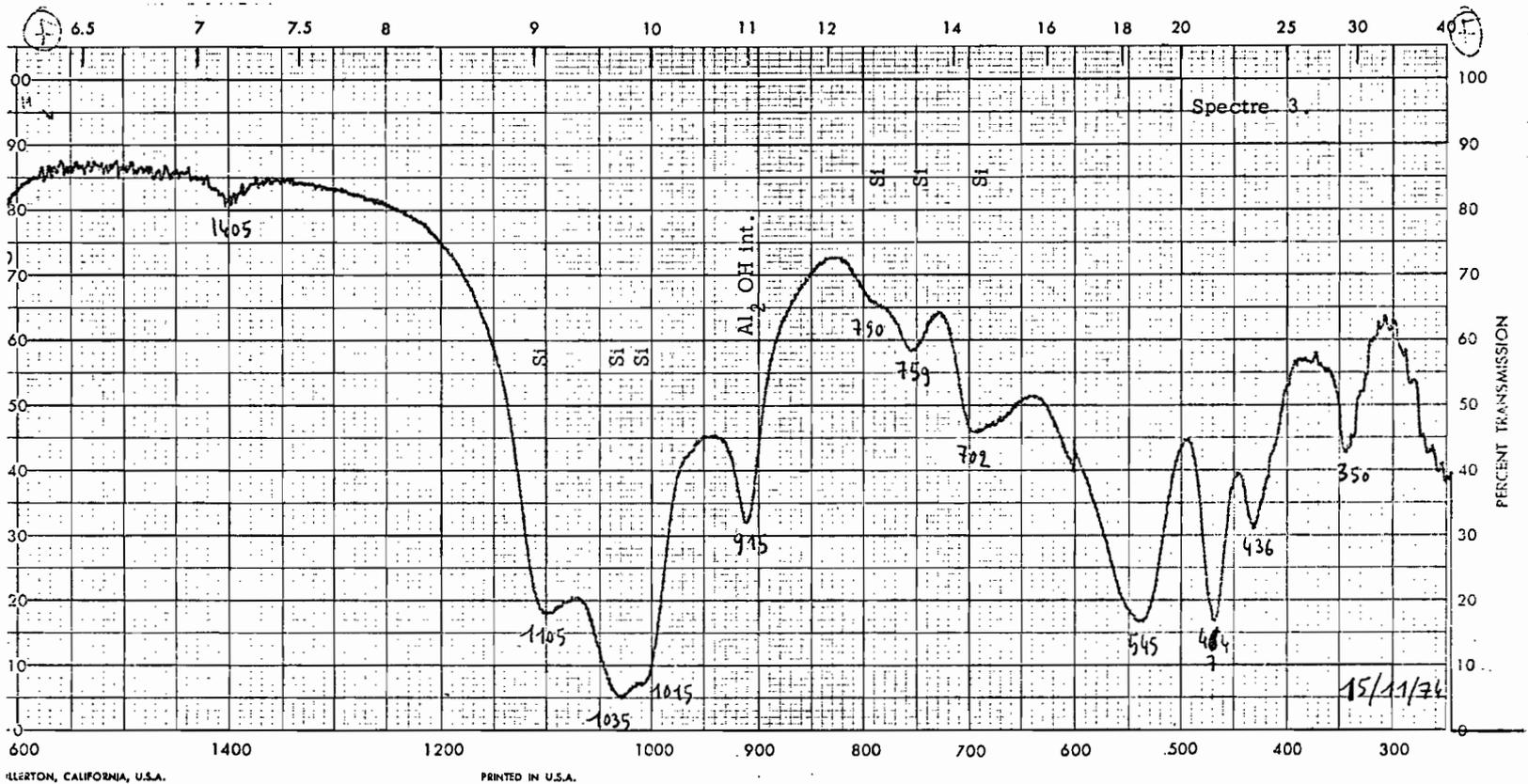
interstratification irrégulière	{	- illite-montmorillonite
		- montmorillonite-chlorite
		- montmorillonite-kaolinite etc.
		- anauxite : kaolinite et double couche tétraédrique Si
interstratification régulière	{	- muscovite - 2 H <sub>2</sub> O : allewardite
		- chlorite-chlorite gonflante : corrensité.

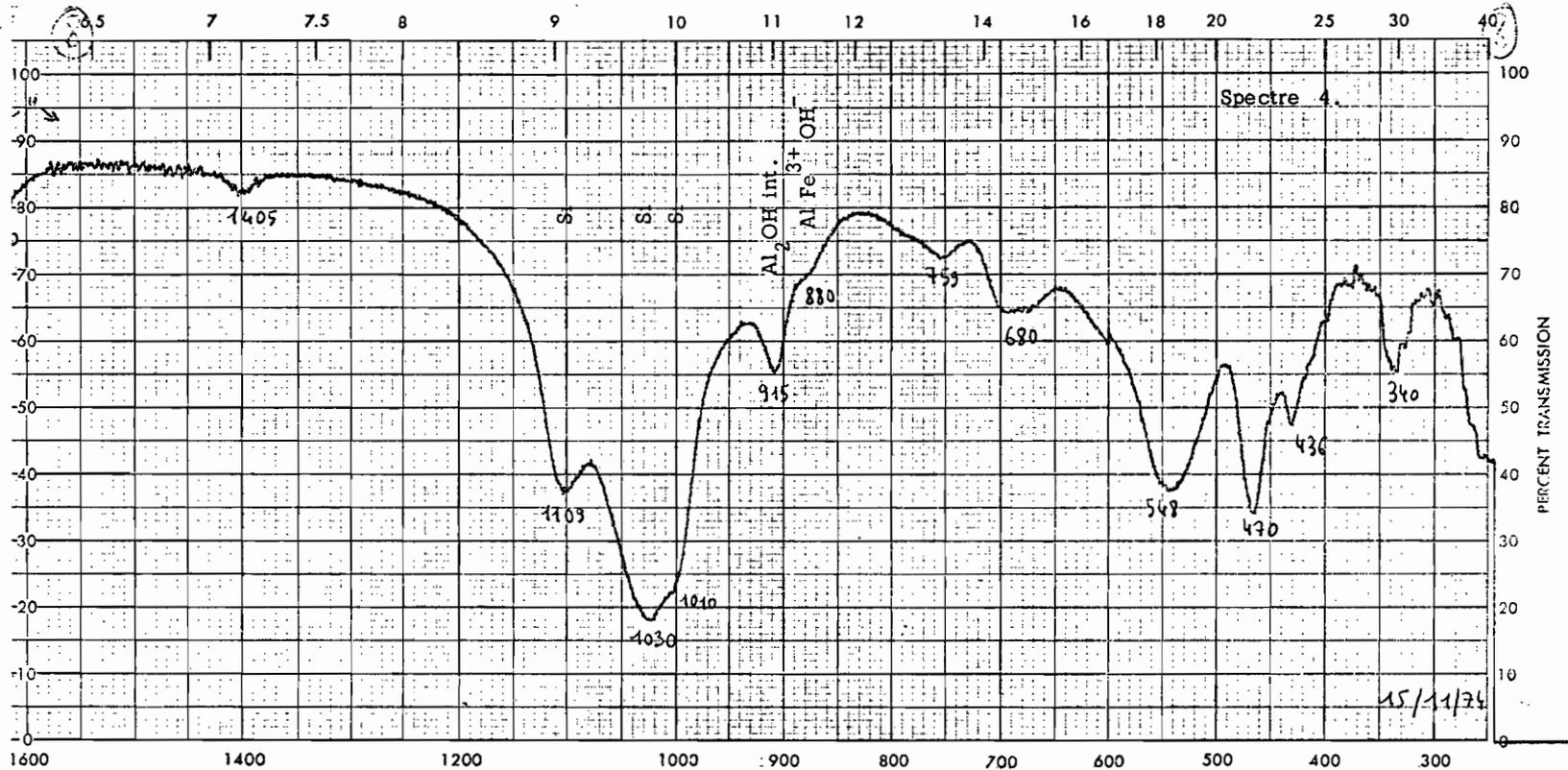


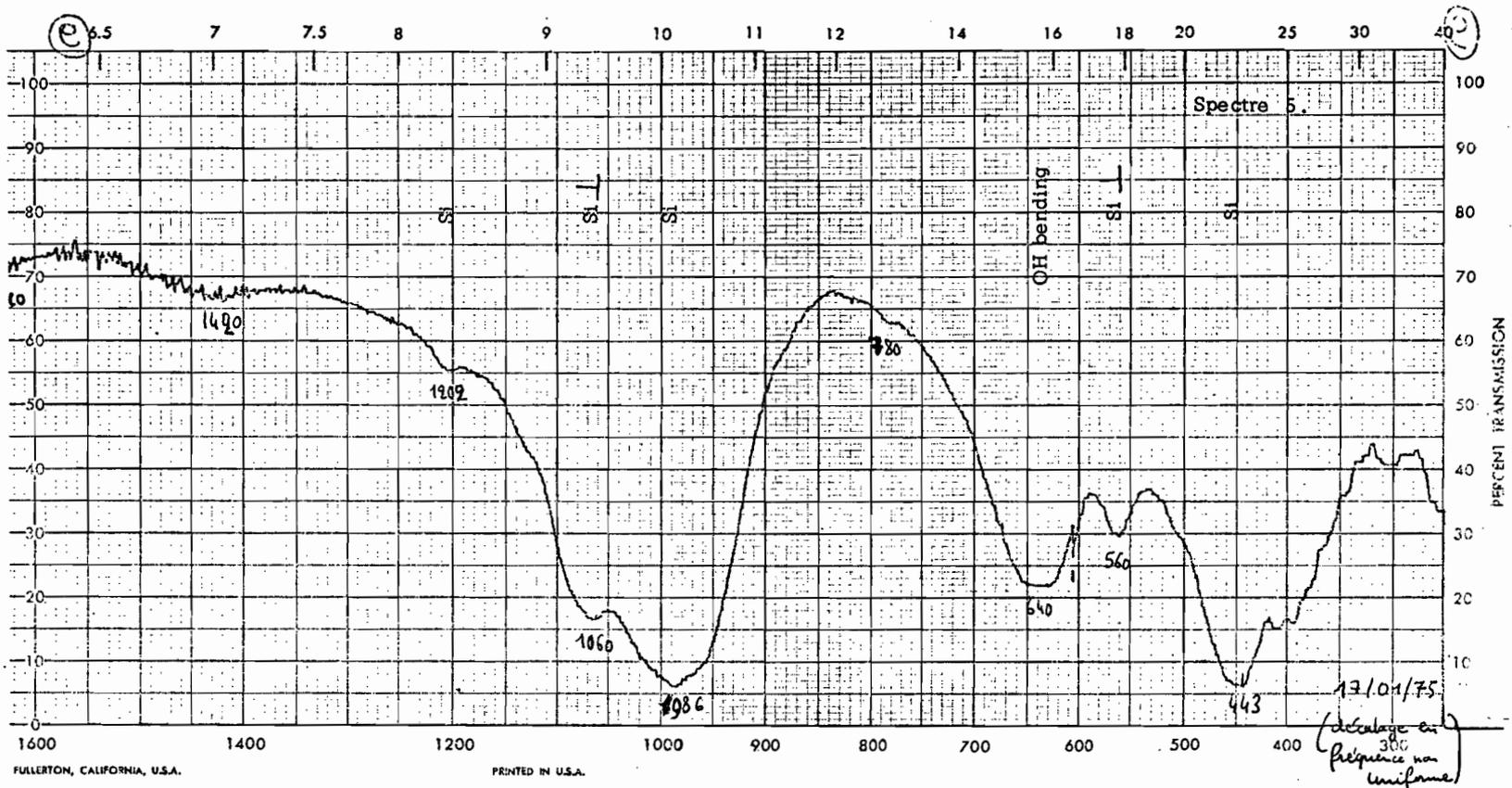


FULLERTON, CALIFORNIA, U.S.A.

PRINTED IN U.S.A.

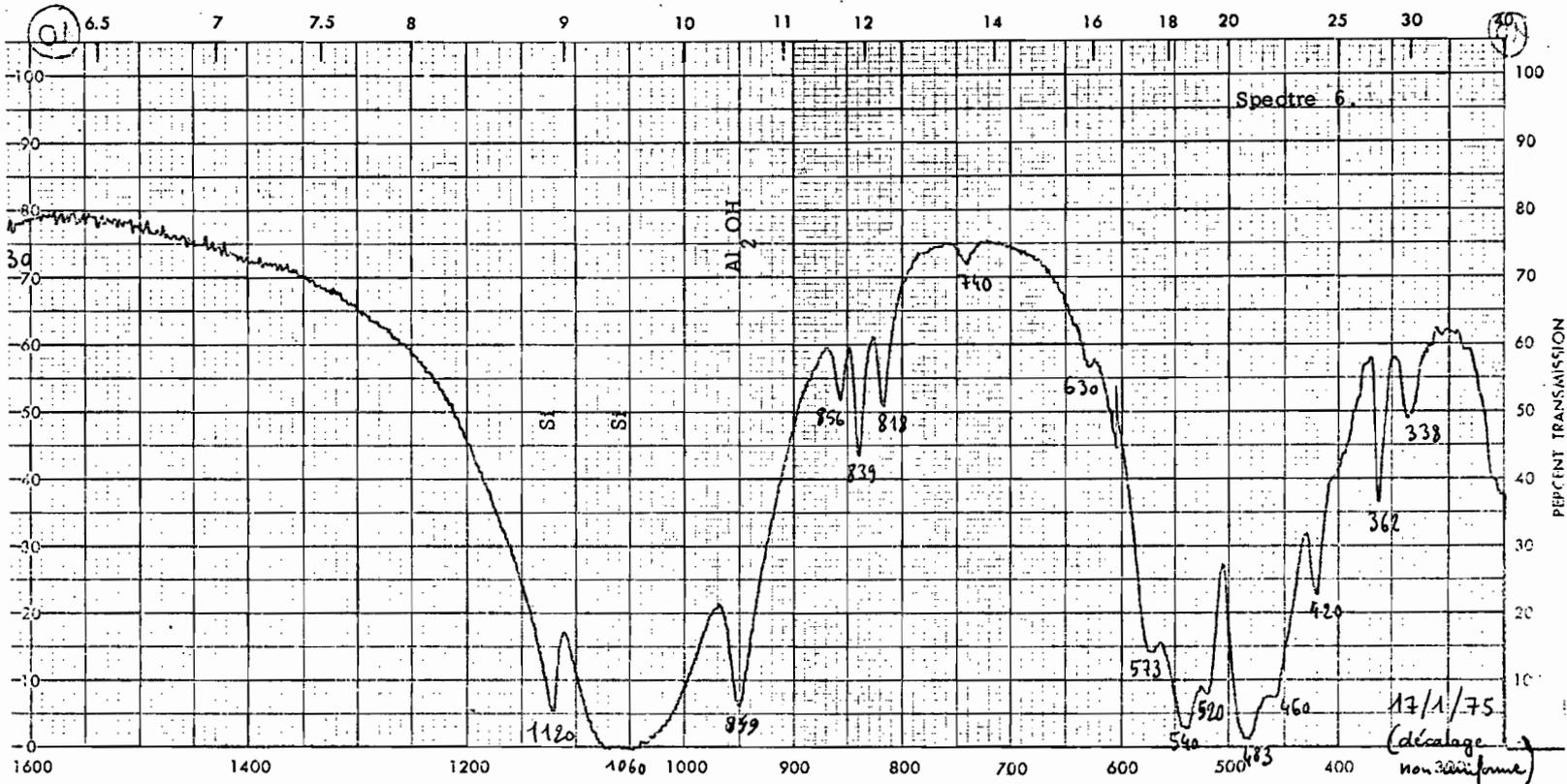






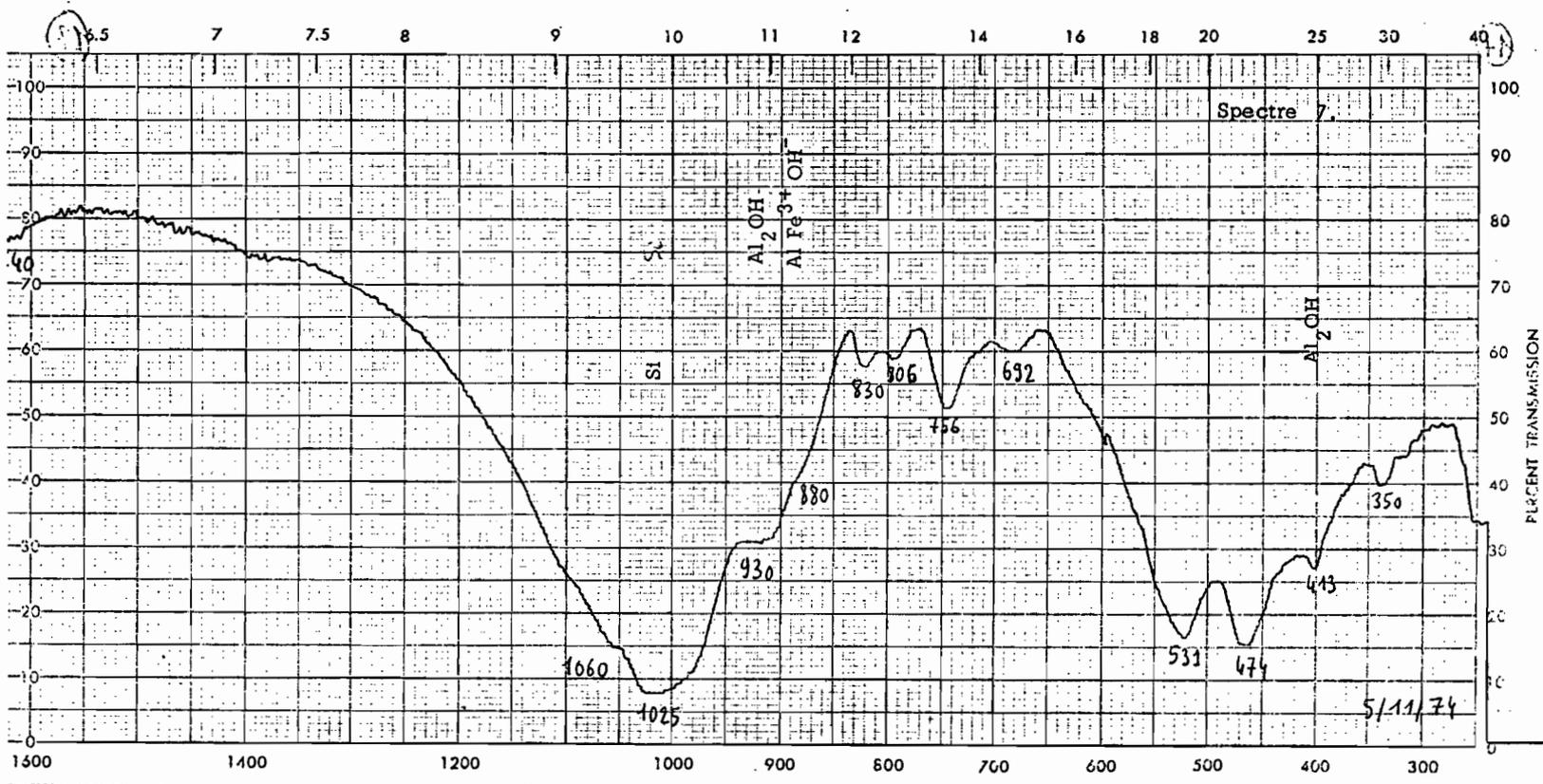
FULLERTON, CALIFORNIA, U.S.A.

PRINTED IN U.S.A.



WILMINGTON, CALIFORNIA, U.S.A.

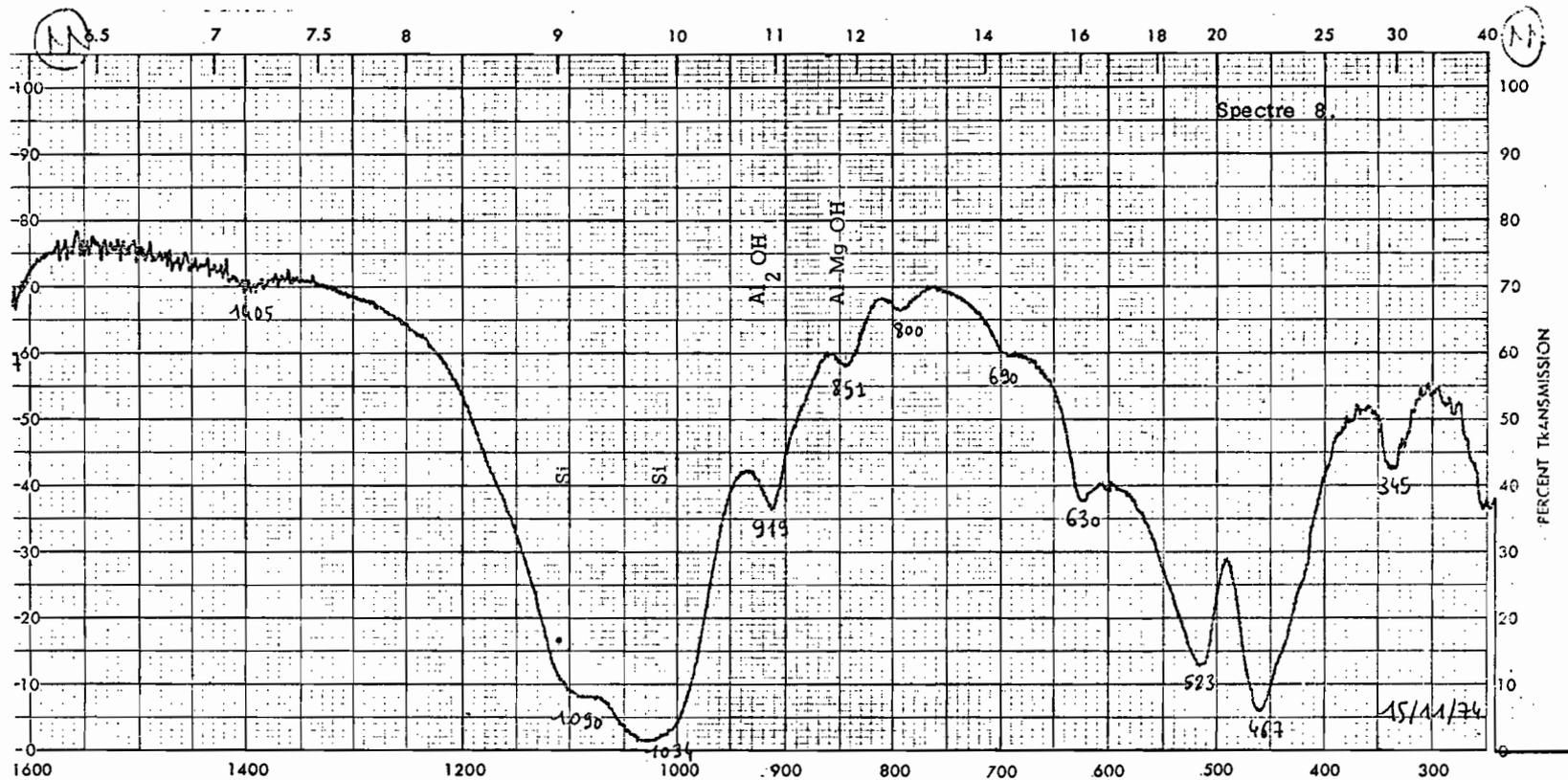
PRINTED IN U.S.A.

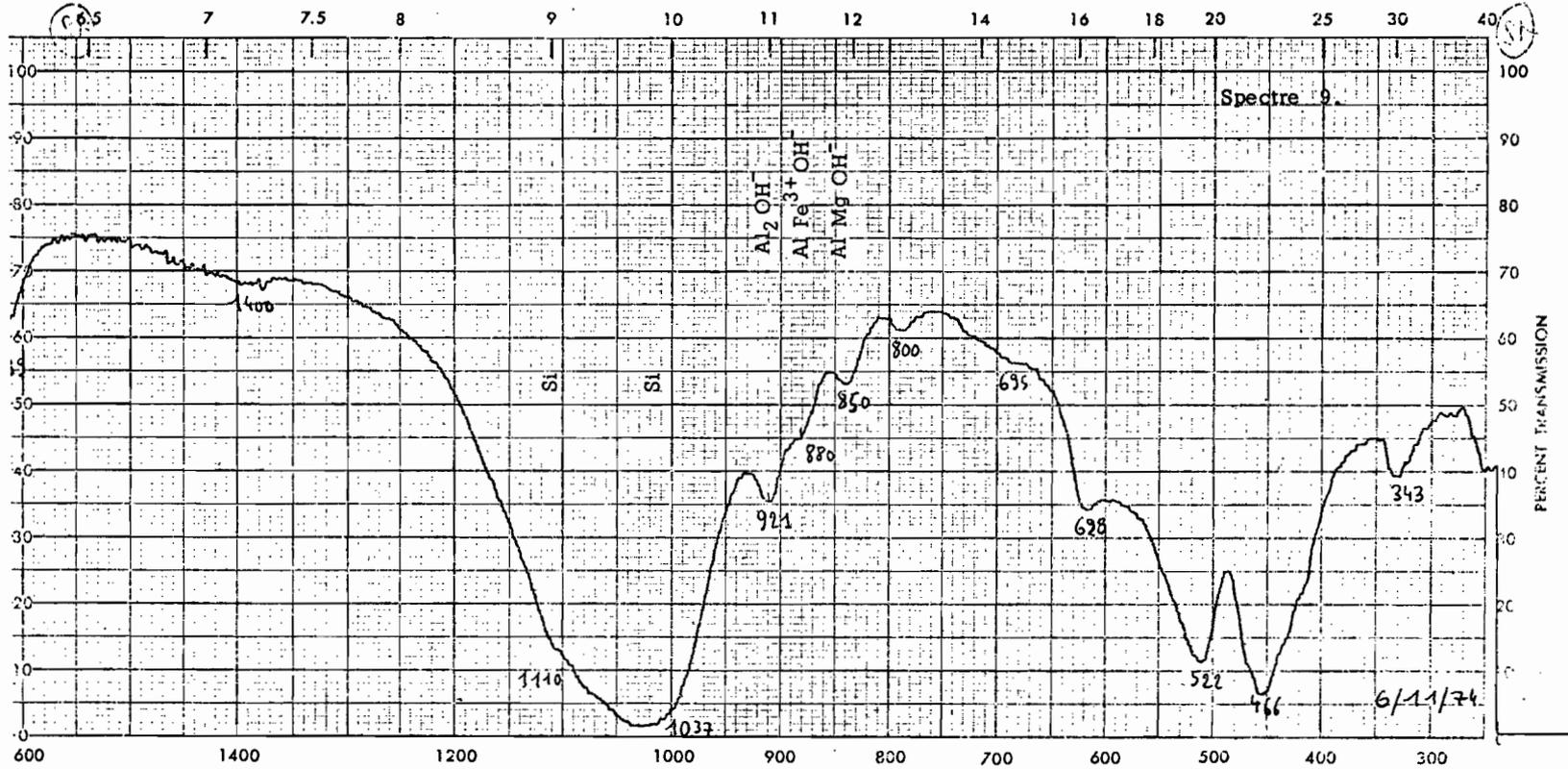


FULLERTON, CALIFORNIA, U.S.A.

PRINTED IN U.S.A.

5/11/74

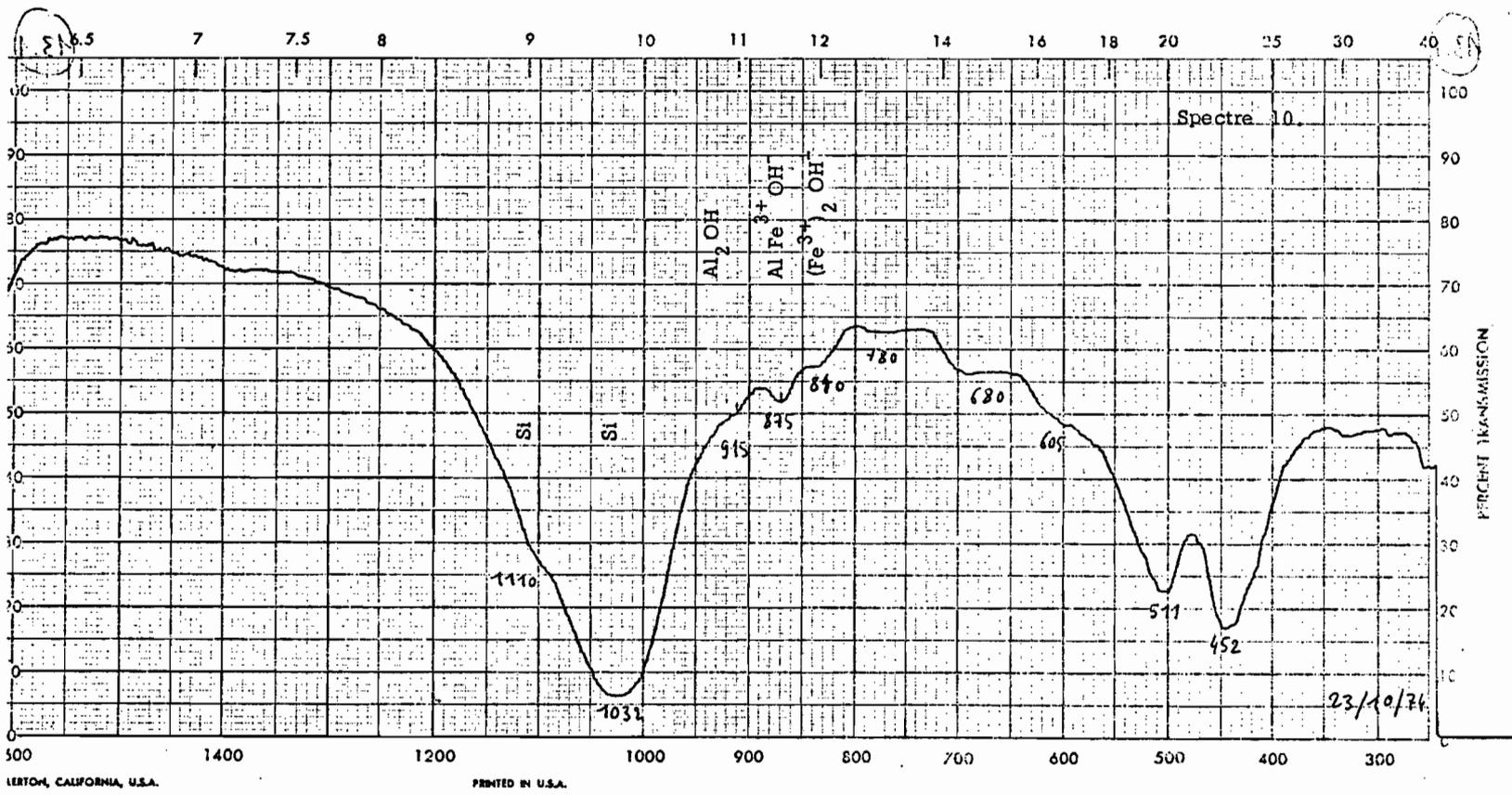


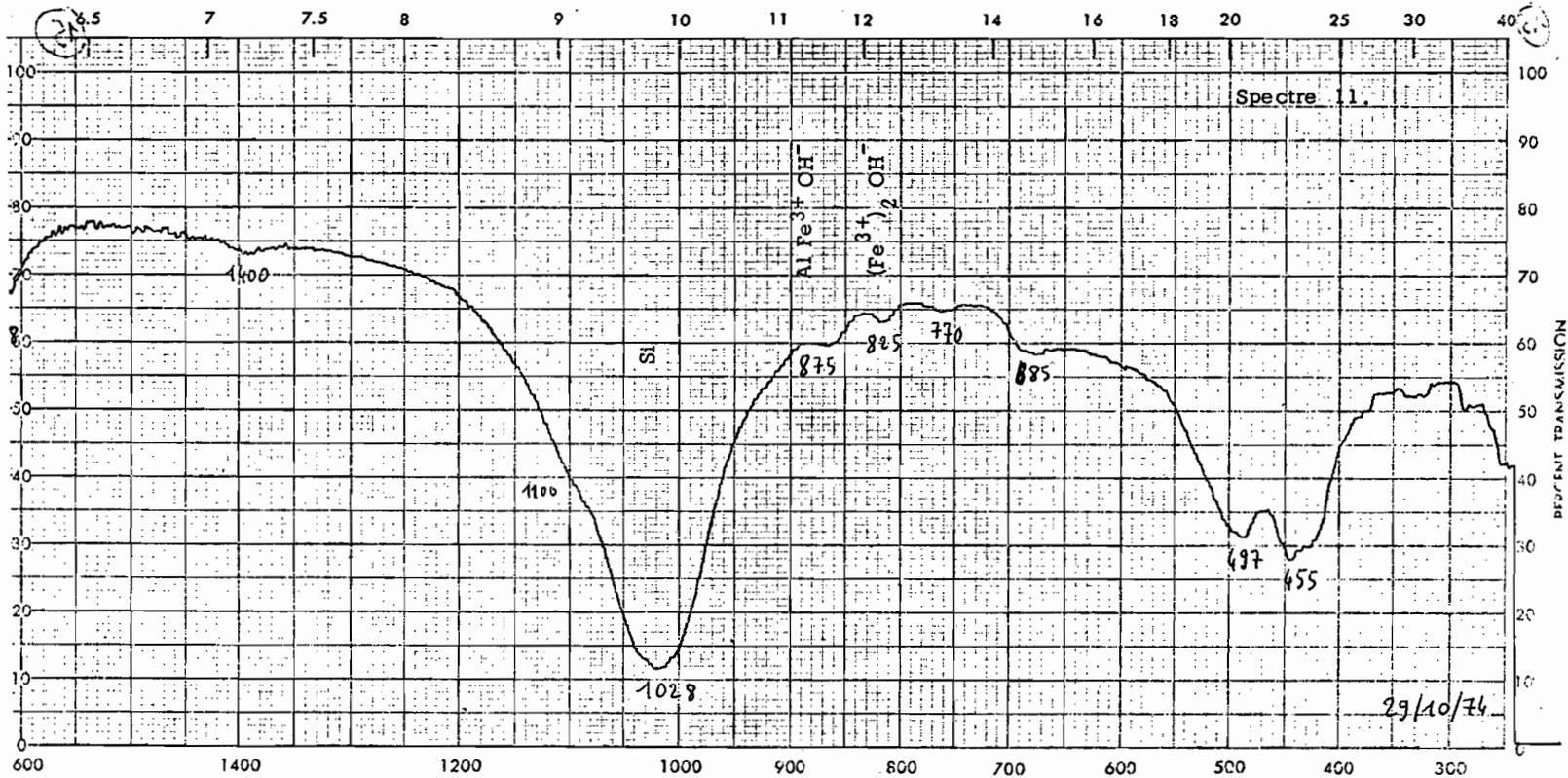


LLERTON, CALIFORNIA, U.S.A.

PRINTED IN U.S.A.

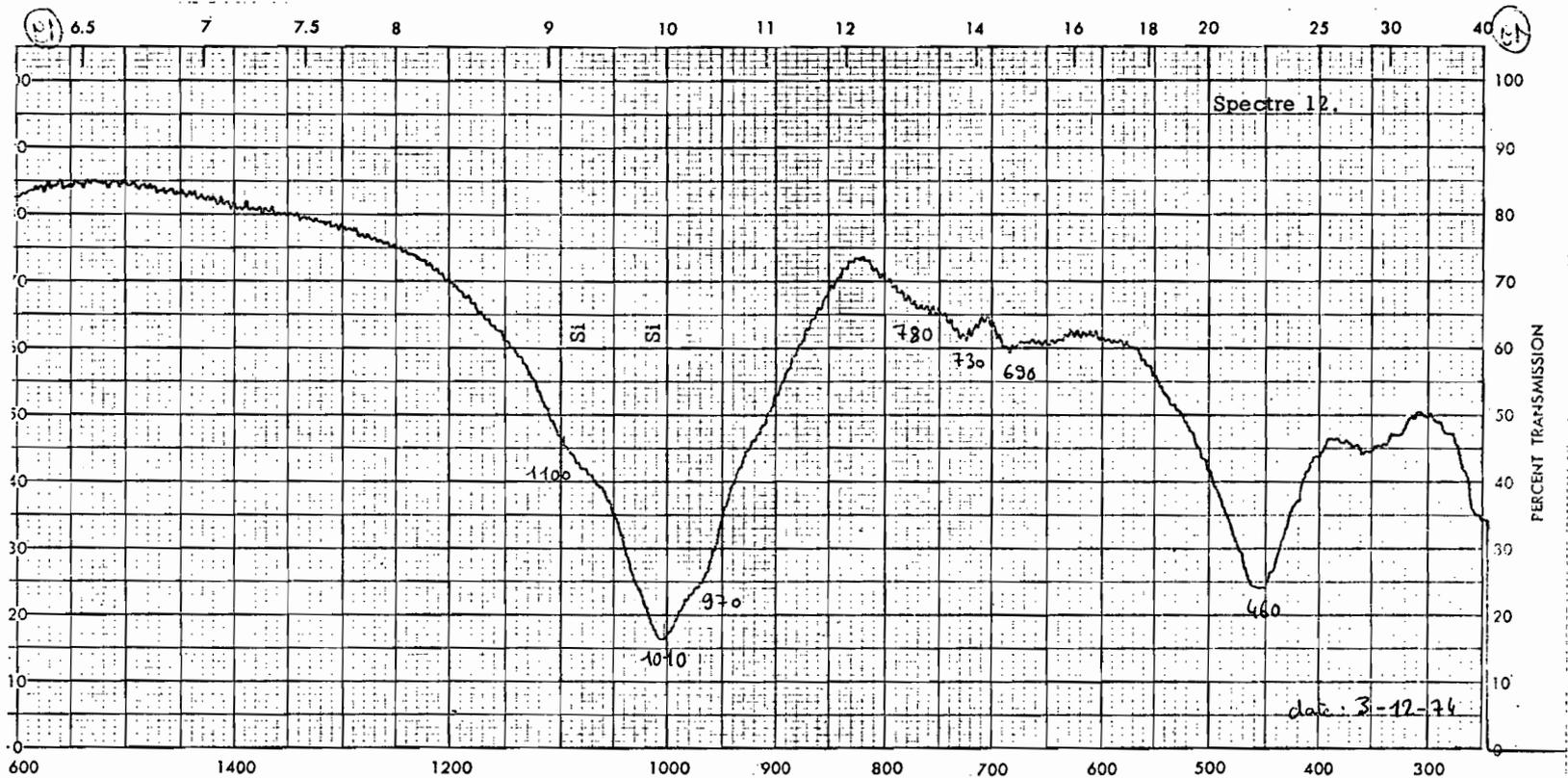
6/11/74

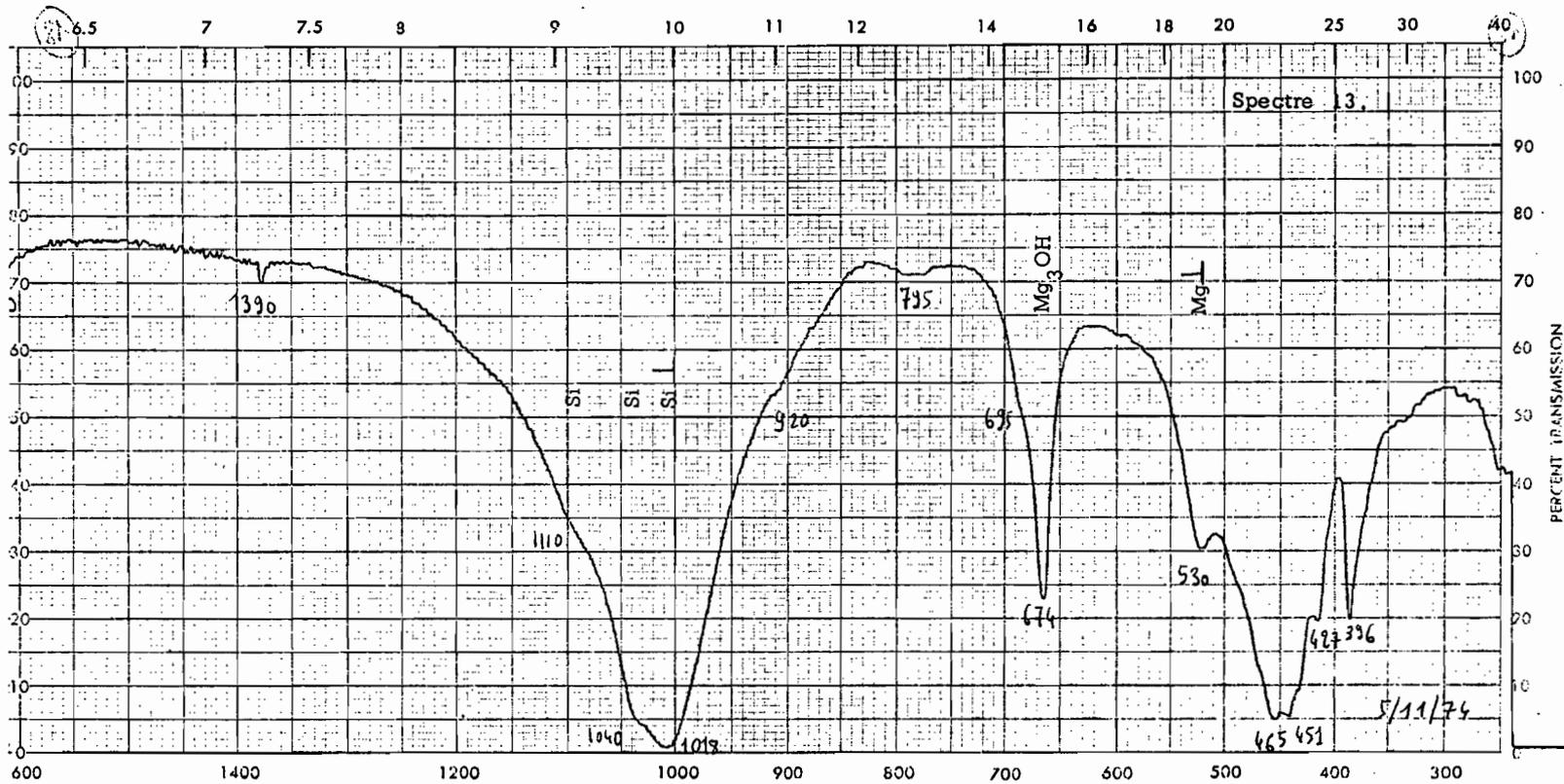




MERTON, CALIFORNIA, U.S.A.

PRINTED IN U.S.A.





Spectre 13.

5/11/74

