



**HAL**  
open science

# Influence de la température sur les fréquences de Raman des cristaux de topaze, de béryl et de calcite

Theodore Kopcewicz

► **To cite this version:**

Theodore Kopcewicz. Influence de la température sur les fréquences de Raman des cristaux de topaze, de béryl et de calcite. *Journal de Physique et le Radium*, 1937, 8 (1), pp.6-10. 10.1051/jphys-rad:01937008010600 . jpa-00233470

**HAL Id: jpa-00233470**

**<https://hal.science/jpa-00233470>**

Submitted on 4 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.

# INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES FRÉQUENCES DE RAMAN DES CRISTAUX DE TOPAZE, DE BÉRYL ET DE CALCITE

Par THÉODORE KOPCEWICZ.

**Sommaire.** — On a étudié d'une manière quantitative les spectres Raman des cristaux du béryl, de la topaze, et de la calcite pour différentes températures. Les mesures ont permis d'établir dans le cas de la calcite, la validité des théories donnant le déplacement des fréquences propres en fonction de la température et d'identifier sans ambiguïté les fréquences ramaniennes avec les fréquences du spectre infrarouge.

**1. Introduction.** — L'étude de l'influence de la température sur l'effet Raman peut être abordée par quatre voies différentes ayant trait :

- a) A la variation continue des fréquences ramaniennes avec la température,
- b) au changement de la distribution des intensités dans les raies ramaniennes,
- c) aux changements relatifs des intensités des raies stokesiennes et antistokesiennes, enfin,
- d) aux changements d'intensité des raies stokesiennes.

Les points *c* et *d* ont été l'objet de multiples recherches tant théoriques qu'expérimentales (2). Les résultats des expériences s'accordent en général bien et sont conformes aux prévisions théoriques.

Les premiers travaux expérimentaux relatifs au quartz ont mis en évidence une diminution de ces fréquences lorsque la température croît. Brickwedde et Peters (3) ont fait une étude qualitative de ce phénomène, tandis que Ney (4) a mesuré les déplacements des raies; toutefois, à cause de la faible dispersion qu'il a utilisée (à peu près 40 Å/mm dans le voisinage de la raie 4358 Å) ses résultats ne fournissent de renseignements que sur le sens du déplacement des fréquences propres.

En employant un spectrographe de dispersion plus élevée (17 Å/mm dans le voisinage 4358 Å) Ornstein et Went (*l. c.*) ont pu obtenir les valeurs numériques du déplacement des fréquences propres du quartz et de la calcite dans un intervalle de température de — 180° à + 150°C. Leurs résultats montrent que le déplacement est proportionnel à l'accroissement de la température et qu'il est plus important pour les petites fréquences.

Bien que le quartz et d'autres cristaux aient été l'objet de recherches de plusieurs auteurs les données ci-dessous sont les seuls résultats quantitatifs.

(1) LANDSBERG. MANDELSTAM. LEONTOWITSCH. *Z. Physik*, 1930, **60**, p. 334. — TAMM. *Z. Physik*, 1930, **60**, p. 343. — G. PLACZEK. *Z. Physik*, 1929, **58**, p. 585.

(2) L. S. ORNSTEIN. J. J. WENT. *Physica*, 1935, **5**, p. 503.

(3) F. G. BRICKWEDDE et M. F. PETERS. *Phys. Rev.*, 1929, **33**, p. 416.

(4) NEY. *Z. Physik*, 1931, **68**, p. 554.

Nous avons étudié, dans nos expériences, des cristaux taillés en parallélépipèdes rectangles et notamment : la topaze (AlF)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, de dimensions 18 × 18 × 18 mm<sup>3</sup>. le béryl Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, de dimensions 5 × 5 × 18 mm<sup>3</sup> et la calcite CaCO<sub>3</sub>, de dimensions 28 × 28 × 29.5 mm<sup>3</sup>.

Les cristaux étaient soigneusement polis et bien transparents.

Le spectre de Raman des deux premiers de ces corps a été déjà étudié par Krishnan (1) par la méthode des poudres cristallines.

Les résultats sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

CRISTAL	NOM DE L'AUTEUR	FRÉQUENCES EN CM <sup>-1</sup>
Topaze	Krishnan (2) Nisi Hisamitu (3)	—    —    1053 260,   911,   —
Béryl	Nisi Hisamitu (4)	694, 3602

Les valeurs relatives à la calcite, obtenues par d'autres auteurs seront données au cours de cet article.

**2. Méthode expérimentale.** — La figure 1 donne le schéma de l'appareillage dont nous nous sommes servis.

La lumière d'un arc au mercure brûlant dans un tube en quartz fondu L de 23 cm de longueur et d'un diamètre de 2 cm était projetée par un condenseur très lumineux K (distance focale 7 cm environ) sur le cristal A. Celui-ci se trouvait dans un four électrique P aux parois intérieures bien noircies. La lumière diffusée était projetée par un condenseur O sur la fente du spectrographe S.

(1) KRISHNAN. *Ind. J. Physics*, 1929, **4**, p. 127.

(2) KRISHNAN. *Ind. J. Physics* 1929, **4**, p. 127.

(3) NISI HISAMITU. *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 1929, **5**, p. 127.

(4) NISI HISAMITU. *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 1929, **5**, p. 407.

On pouvait faire varier la température du cristal dans de larges limites à partir de la température ordinaire. Afin d'éviter un fond continu sur les clichés on n'a pas dépassé 500°C. Des diaphragmes J et J' étaient refroidis à l'eau courante et de cette manière protégeaient les condenseurs K et O contre un échauffement par le rayonnement du four. Un thermocouple T permettait de mesurer la température à l'intérieur du four; celle-ci était constante à 5°C près.

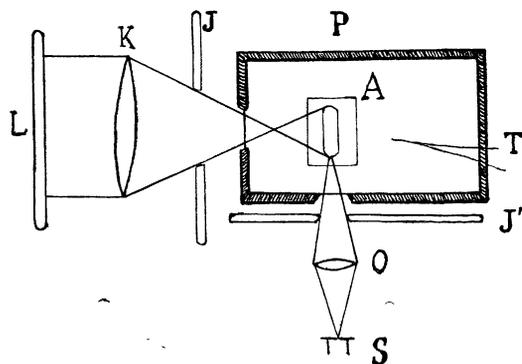


Fig 4.

Nous avons utilisé deux spectrographes de dispersion 17 et 42 Å/mm respectivement au voisinage de 4 358 Å.

Les temps de pose pour une fente de 0,03 mm étaient de l'ordre de 100 h dans le cas du béryl et de la topaze et de 40 h dans le cas de la calcite. Cette grande durée des poses nécessaires était due principalement à la petitesse du volume du corps diffusant et à la distance assez élevée, de 60 cm environ, entre celui-ci et la source lumineuse.

Nous avons employé les plaques Lumière Opta-Ortho-Super.

Nous avons photographié sur chaque plaque les spectres de Raman à 20°C et à 500°C, ainsi que la lumière de l'arc au mercure diffusé sur du papier noir.

Les longueurs d'onde λ des raies étaient évaluées à l'aide de la formule de Hartmann

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{a}{x - x_0}$$

où a, λ<sub>0</sub> et x<sub>0</sub> sont des constantes pour des régions spectrales déterminées et x la distance mesurée au comparateur entre la raie étudiée et un repère fixe sur le cliché.

TABLEAU II.

Topaze	20 C ν <sub>20</sub> en cm <sup>-1</sup>	189	232	270*	920*	1056*
	500°C ν <sub>500</sub> en cm <sup>-1</sup>	174	223	258	116	1053
	Δν = ν <sub>20</sub> - ν <sub>500</sub>	15	9	12	4	3

3. Résultats pour la topaze et le béryl. — Les tableaux II et III donnent les valeurs des fréquences propres pour la topaze et le béryl.

TABLEAU III.

Béryl	20°C ν <sub>20</sub> en cm <sup>-1</sup>	235	709*	1002*
	500°C ν <sub>500</sub> en cm <sup>-1</sup>	221	697 (diff.)	998
	Δν = ν <sub>20</sub> - ν <sub>500</sub>	14	12	4

Le spectre de Raman de la topaze se compose de 5 raies dont trois (munies d'astérisques) ont été déjà obtenues par Krishnan et Nisi. Les deux autres raies sont faibles mais mesurables

Dans le cas du béryl la raie 235 cm<sup>-1</sup> est assez faible et diffuse. Les raies 709 et 1 002 cm<sup>-1</sup> ont été observées par Nisi, qui a également signalé l'existence de la raie 3 602 cm<sup>-1</sup>; cette raie n'était pas observée dans nos expériences.

Ces données montrent d'une manière tout à fait certaine que les fréquences propres dépendent de la température et que, en particulier, elles diminuent lorsque la température croît; ce déplacement est moins prononcé pour les fréquences plus élevées.

L'erreur expérimentale dans nos conditions ne dépassait pas 5 cm<sup>-1</sup>; une variation des fréquences est donc hors de doute dans le cas des raies de la topaze 189, 232, 270 et des raies 235, 709 du béryl. Pour les autres raies le déplacement Δν n'est pas supérieur à l'erreur de nos mesures.

Les mesures des fréquences propres et de leurs déplacements ne suffisent pas pour établir une correspondance entre les fréquences et les vibrations caractéristiques des molécules. Il faut pour ça des mesures du degré de polarisation des raies ramaniennes. On pourrait faire certaines hypothèses basées sur l'analogie entre diverses molécules, toutefois la structure des molécules du béryl et de la topaze nous semble trop compliquée pour qu'on puisse tenter d'y tirer des conclusions certaines.

4. Résultats pour la calcite. — Les recherches sur le spectre de Raman de la calcite nous semblent importants à deux points de vue :

TABLEAU IV.

20°C ν <sub>20</sub> en cm <sup>-1</sup>	154	273±5	711	1080	1433	1745
410°C ν <sub>410</sub> en cm <sup>-1</sup>	143	263	706	1080	1420	1745
Δν = ν <sub>20</sub> - ν <sub>410</sub>	11	10	5	0	4	0

1. Ce cristal a une structure relativement simple, ce

qui permet d'établir quelles sont les vibrations au sein de la molécule correspondant aux fréquences observées.

2. La température pouvant être variée dans un intervalle assez large, le déplacement des raies peut

être mesuré avec une précision plus élevée, que celle qui a été atteinte jusqu'à présent.

Le tableau IV donne les résultats de nos mesures. Ceux-ci sont en bon accord avec les valeurs numériques obtenues par d'autres auteurs (tableau V).

TABLEAU V.

Cabannes (1).....	157	221	283	713	1083	1433	1750
Nisi (2).....	155	—	282	710	1084	1436	1743
Wood (4).....	147-161	—	280	—	1087	—	1730
Schaefer, Matossi i Aderhold (3)...	154	—	281	715	1088	1437	1739
Bhagavantham (3).....	159	242	283	717	1087	1440	—
	154	—	273	711	1080	1433	1745

5. **Vibrations propres et structure de la molécule  $\text{CaCO}_3$ .** — Nous allons considérer d'un peu plus près nos résultats relatifs à la calcite. Les recherches aux rayons X nous conduisent à admettre la structure suivante de la molécule  $\text{CaCO}_3$ . Les atomes de l'ion  $\text{CO}_3^{--}$  se trouvent dans un plan, les atomes O formant les sommets d'un triangle équilatéral dont le centre est occupé par l'atome C. L'ion  $\text{Ca}^{++}$  se trouve sur une droite passant par C et perpendiculaire au plan des atomes O. Cette droite est parallèle à l'axe optique de la calcite.

Les vibrations à l'intérieur du groupe  $\text{CO}_3^{--}$  sont dites vibrations intérieures, celles des ions  $\text{CO}_3^{--}$  et  $\text{Ca}^{++}$ , l'un par rapport à l'autre, vibrations extérieures.

Le nombre des vibrations intérieures en général différentes est égal à  $p = 3n - 6$  où  $n$  désigne le nombre d'atomes dans le groupe; dans le cas de notre molécule  $p = 6$ .

En admettant des hypothèses supplémentaires sur la structure du groupe  $\text{CO}_3^{--}$ , notamment en supposant que la valence de l'atome de carbone est quadruple et celle des atomes d'oxygène double, H Kornfeld (6) a pu calculer quatre valeurs des fréquences propres de ce groupe parmi lesquelles deux sont doubles. Ce sont :

1. Une fréquence  $\nu_0$ , optiquement inactive (moment électrique zéro), qui correspond à un mouvement simultané des atomes O le long des droites C — O.

2. Une fréquence  $\nu_1$  ayant trait aux mouvements suivants : l'atome C vibrant le long de l'axe de symétrie de la molécule, et les atomes O se déplaçant simultanément dans un sens opposé. Le moment électrique correspondant est donc parallèle à la droite Ca — C.

(1) J. CABANNES *Trans. Farad. Soc.*, 1929, p. 82.

(2) H. NISI. *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 1929, 5, p. 127.

(3) CH. SCHAEFER, FR. MATOSSI, H. ADERHOLD. *Z. Physik*, 1930, 65, p. 289.

(4) WOOD. *Phil. Mag.*, 1928, 6, p. 729.

(5) BHAGAVANTHAM. *Z. J. Krist.*, 1931, 77, p. 43.

(6) H. KORNFELD. *Z. Physik*, 1924, 26, p. 205.

3. Des fréquences  $\nu_2$  et  $\nu_3$  (doubles) à moments électriques, contenus dans le plan des O.

Chacune des vibrations correspondantes à ces fréquences peut être envisagée comme la somme géométrique de deux vibrations composantes.

La première de celles-ci est constituée d'une part par un déplacement d'amplitude  $S_1$ , de tous les atomes O perpendiculairement à un des côtés du triangle O<sub>3</sub> et dans le plan de ce triangle, d'autre part d'un déplacement d'amplitude  $\frac{3mS_1}{M}$  de l'atome C dans un sens opposé ( $m$ , masse de l'atome O;  $M$ , masse de l'atome C).

Dans la seconde composante celui des atomes O qui dans la première vibration se déplace le long de la droite O — C se déplace également dans le même sens avec une amplitude  $S_2$ ; les deux autres atomes du groupe vibrent avec la même amplitude  $S_2$  et dans le même plan dans une direction faisant un angle de 60° avec la direction du mouvement du premier atome d'oxygène. Dans la fréquence  $\nu_2$  les vibrations composantes sont synchrones, dans la fréquence  $\nu_3$  les phases diffèrent de  $\pi$ .

Les figures 2 montrent le caractère des vibrations  $\nu_2$  et  $\nu_3$  dans ces deux cas.

En tenant compte de la grande asymétrie du champ pour les atomes O, il faut s'attendre à ce que la raie ramanienne correspondant à  $\nu_0$  soit la plus intense. Les autres raies dues aux autres fréquences (à l'exception de  $\nu_1$ ) devraient être plus faibles.

Ces problèmes ont été traités d'une manière plus générale par H. H. Nielsen (1) et A. C. Menzies (2), qui ont calculé les  $\nu_3$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) et qui ont obtenu des résultats analogues. Dans nos considérations nous nous bornerons aux résultats de Kornfeld.

Les vibrations extérieures  $\nu_4$  et  $\nu_5$  correspondent aux forces entre  $\text{CO}_3^{--}$  et  $\text{Ca}^{++}$ ; les groupes se déplacent

(1) H. H. NIELSEN. *Phys. Rev.* 1928, 32, p. 773.

(2) A. C. MENZIES. *Proc. Roy. Soc. A*, 1931, 134, p. 235.

en sens opposé soit le long de l'axe de symétrie de la molécule (fréquence  $\nu_4$ ), soit perpendiculairement à cet axe (fréquence  $\nu_3$ ).

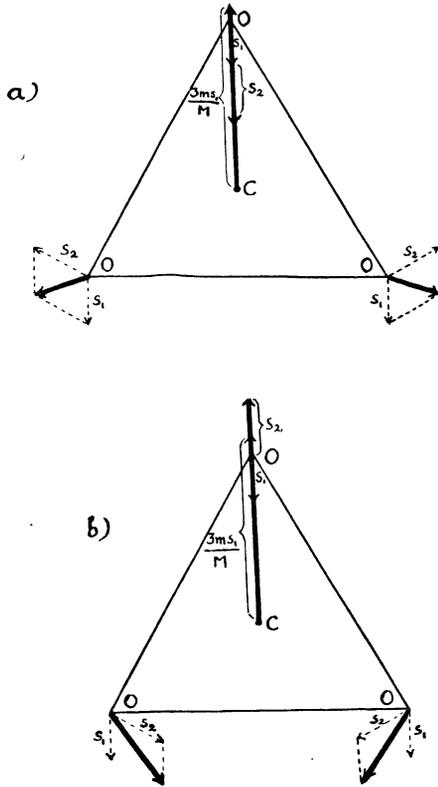


Fig. 2.

**6. Discussion des résultats.** — Nous allons considérer la variation des fréquences propres en fonction de la température en prenant pour base la théorie de Kornfeld. Nous pouvons transcrire les formules nécessaires de la manière suivante adaptée à nos calculs

$$\nu_i^2 = \frac{A_i}{r^3} + \frac{B_i \alpha}{r^6} \quad (i = 0, 1, 2, 3) \dots \quad (1)$$

où  $A_i$  et  $B_i$  sont des constantes caractéristiques pour les fréquences intérieures  $\nu_i$  et  $r$  la distance C - O, qui à la température normale est égale à 1,24 Å (v. p. ex. Wyckoff, Bragg). Le facteur  $\alpha$  s'exprime par la formule

$$\alpha = \frac{3}{4 \pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

( $N$ , nombre d'Avogadro;  $n$ , indice de réfraction) et est égal, d'après Born et Heisenberg (1), à  $3.1.10^{-2}$ .

La formule (1) montre, que le déplacement  $\Delta \nu_i$  est du même ordre de grandeur pour toutes les fréquences intérieures. On trouve en première approximation

$$\Delta \nu_i = - \frac{1}{2 \nu_i} \left( \frac{3 A_i}{r^4} + \frac{6 \alpha B_i}{r^7} \right) \cdot \frac{\partial r}{\partial T} \Delta T.$$

La dérivée  $\frac{\partial r}{\partial T}$  étant positive. On voit que  $\frac{\Delta \nu_i}{\Delta T} < 0$ , c'est-à-dire que la fréquence propre diminue lorsque la température croît. D'autre part  $\Delta \nu_i$  est inversement proportionnel à  $\nu_i$ , par conséquent  $\Delta \nu_i$  est moins important pour les fréquences plus élevées.

Les températures entre 20°C et 410°C sont suffisamment éloignées de la température de dissociation de la calcite, on peut donc admettre la constance de  $\frac{\partial r}{\partial T}$ . Nous

trouvons  $\frac{\partial r}{\partial T} = 1.5.10^{-14}$  cm/degré en nous basant sur les recherches aux rayons X de A. H. Compton, Beets et De Foe (1).

De cette manière on trouve par exemple pour  $\nu_0$

$$\Delta \nu_0 = - \frac{1}{\nu_0} \left( \frac{3 A_0}{2 r^4} + \frac{3 \alpha B_0}{r^7} \right) \cdot 585.10^{-14} = - \frac{1}{\nu_0} \cdot 2.693.10^{26}$$

or

$$\nu_0 = 2.54.10^{14} \text{ sec}^{-1} \text{ donc}$$

$$\left| \frac{\Delta \nu_0}{\nu_0} \right| \approx 3.35.10^{-3}$$

ce qui donne

$$|\Delta \nu_0| = 3,6 \text{ cm}^{-1}.$$

En admettant la valeur de 5  $\text{cm}^{-1}$  pour l'erreur limite de nos mesures, nous voyons que pour les fréquences intérieures le déplacement prévu théoriquement ne peut pas être constaté avec certitude dans nos conditions expérimentales. En effet, le tableau IV montre que tous les déplacements observés sont inférieurs en valeur absolue à l'erreur possible de 5  $\text{cm}^{-1}$ .

Remarquons cependant que nos calculs étaient basés sur l'hypothèse  $\frac{\partial r}{\partial T} = \text{const.}$ , hypothèse dont le degré d'exactitude est difficile à évaluer. D'autre part, la théorie de Kornfeld n'est également qu'une théorie approchée.

On devrait s'attendre à une influence plus forte de la température sur les fréquences extérieures  $\nu_4$  et  $\nu_3$ . En effet la relation entre la force de rappel et la distance entre les ions  $\text{CO}_3^{--}$  et  $\text{Ca}^{++}$  a un caractère semblable à celui relatif aux fréquences intérieures; par contre, les masses vibrantes sont de beaucoup supérieures; les fréquences sont, par conséquent, moins élevées et doivent être influencées par la température d'une manière plus importante. Une difficulté expérimentale assez grande consiste en ce que la mesure des petits déplacements des raies de Raman doit être effectuée sur des raies relativement faibles.

Dans le cas des fréquences  $\nu_4$  et  $\nu_3$  nous pouvons envisager les vibrations des centres de gravité des

(1) M. BORN et W. HEISENBERG *Z. Physik*, 1924, 23, p. 383.

(1) A. H. COMPTON, BEETS et DE FOE *Phys. Rev.*, 1925, 25, 618.

ions  $\text{CO}_3^{--}$  et  $\text{Ca}^{++}$  par rapport au centre de gravité de la molécule. Admettons encore, afin de simplifier le raisonnement, que les molécules, les plus proches de la molécule envisagée sont immobiles et que ce sont seulement ces molécules qui exercent une influence appréciable sur les fréquences extérieures. En admettant la force quasi élastique on a l'expression suivante pour la fréquence d'un oscillateur harmonique

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \dots \dots \quad (3)$$

A une augmentation de la température correspond une augmentation de la distance  $a$  entre le centre de gravité des deux masses vibrantes; la force agissant entre ces masses diminue et il en est de même pour la fréquence propre.

La formule (3) donne

$$\Delta\nu = \frac{1}{8\pi^2 m \nu} \cdot \frac{\partial f}{\partial a} \cdot \frac{\partial a}{\partial T} \cdot \Delta T \dots \dots \quad (4)$$

La dérivée  $\frac{\partial f}{\partial a}$  étant négative et tous les autres facteurs du second membre de cette formule étant positifs (en admettant  $\Delta T > 0$ ),  $\Delta\nu$  est négative. Comme a paravant  $\Delta\nu$  est inversement proportionnelle à  $\nu$ .

En supposant

$$\frac{\partial f}{\partial a} = \text{const.}$$

nous obtenons

$$\Delta\nu = \frac{A}{\nu} \cdot \frac{\partial a}{\partial T} \Delta T$$

où  $A \cong 1,94 \cdot 10^5$  ( $\nu$  étant mesuré en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $a$  en cm, et  $T$  en degrés).

En substituant dans cette formule les valeurs expérimentales de  $\nu$ ,  $\Delta T$  et les valeurs calculées d'une manière approchée de  $A$ , de  $\frac{\partial a}{\partial T}$  (A. H. Compton..., *l. c.*)

nous trouvons  $\Delta\nu_{273 \text{ cm}^{-1}} = 8,4 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta\nu_{154 \text{ cm}^{-1}} = 15 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est non seulement supérieur à nos erreurs expérimentales, mais aussi en bon accord avec les résultats de nos mesures :  $10 \text{ cm}^{-1}$  et  $11 \text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Il nous reste encore à identifier les fréquences observées avec les vibrations propres de la molécule. Schae-

fer et Schubert<sup>(1)</sup> en étudiant le spectre infrarouge de calcite y ont trouvé trois bandes d'absorption de longueur d'onde de 7, 11 et 14  $\mu$ , environ, qui correspondent aux vibrations intérieures du groupe  $\text{CO}_3$ . Les recherches sur la polarisation conduisent à attribuer à la bande 11  $\mu$  un moment électrique perpendiculaire aux moments des deux autres et au plan  $\text{CO}_3$ . Les fréquences  $\nu_2$  et  $\nu_3$  doivent donc correspondre aux bandes 7 et 14  $\mu$ , ce qui est en très bon accord numérique avec nos mesures de longueurs d'onde.

La fréquence  $\nu_0$  n'apparaît pas dans l'infrarouge, toutefois sa grande intensité nous conduit à lui attribuer la valeur mesurée de  $1080 \text{ cm}^{-1}$ .

Le fréquence  $\nu_1$  n'existe pas dans le spectre de Raman comme fréquence fondamentale. Cependant il n'est pas exclu que la fréquence observée de  $1745 \text{ cm}^{-1}$  soit égale à  $2\nu_1$ ; les règles de sélection interdisent l'existence de la fréquence  $\nu_1$  comme fréquence fondamentale, par contre  $2\nu_1$  pourrait se manifester comme première harmonique. De cette manière, on aurait un accord complet avec le nombre 11,38  $\mu$  de Schubert et Schaefer. Certains auteurs supposent que la fréquence  $1745 \text{ cm}^{-1}$ , correspond à  $\nu_0 + \nu_2$ ; dans cette hypothèse l'accord avec les valeurs pour l'infrarouge n'est cependant pas aussi bon.

Les autres fréquences, notamment  $155$  et  $273 \text{ cm}^{-1}$ , sont celles des vibrations extérieures, ce qui est confirmé également par la valeur du déplacement des raies ramaniennes en fonction de la température.

**7. Résumé.** — 1. On a étudié le spectre Raman des cristaux du béryl du topaze et de la calcite à différentes températures.

2. On a constaté une diminution des fréquences propres lorsque la température croît.

3. En prenant pour base la théorie de Korrfeld on a calculé les déplacements des fréquences et comparé ces déplacements avec les résultats des mesures.

4. On a identifié les fréquences propres mesurées pour la calcite avec celles observées par Schaefer et Schubert dans l'infrarouge.

Nous terminons en remerciant le professeur S. Pienkowski, directeur de l'Institut de Physique Expérimentale de l'Université Joseph Pilsudski pour les précieux conseils qu'il a bien voulu nous prodiguer au cours de nos recherches.

(1) Cf. SCHAEFER et M. SCHUBERT. *Ann. der Physik*, 1916, **50**, p. 283.