

Applications nouvelles de la spectrométrie infrarouge à des problèmes de cristallographie

par P. TARTE

Associé du Fonds National de la Recherche Scientifique
Institut de Chimie, Université de Liège

Introduction.

L'interprétation et parfois la prévision des propriétés physiques ou physico-chimiques des solides dépendent presque toujours de la connaissance de leur structure à l'échelle moléculaire. Ces données structurales sont généralement acquises par la radiocristallographie qui constitue en cette matière la méthode classique par excellence.

D'autre part, il se manifeste une tendance de plus en plus nette à rechercher les possibilités de la spectrométrie infrarouge dans ce domaine. En effet, la structure d'une substance solide est l'un des facteurs déterminant l'allure de son spectre infrarouge ; en outre, si le spectre infrarouge d'une part, le radiogramme X d'autre part, dépendent tous deux de la structure d'un solide, ils en dépendent de manière très différente. Si nous schématisons à l'extrême, nous pouvons dire que l'allure du radiogramme X d'un solide cristallin est déterminée en première ligne par l'existence de plans réticulaires, tandis que le spectre infrarouge est déterminé à la fois par les masses des atomes, les forces qui les unissent et la géométrie de la molécule ou du cristal.

La radiocristallographie et la spectrométrie infrarouge reposant sur des bases physiques très différentes, on peut espérer qu'elles se compléteront mutuellement, et que la spectrométrie infrarouge pourrait suppléer aux rayons X dans certains domaines où ceux-ci se révèlent inopérants ou, tout au moins, peu efficaces.

Nous nous proposons de montrer, sur une série d'exemples concrets, quelques applications récentes de la spectrométrie I.R. à l'étude des solides. Nous nous limiterons d'ailleurs à l'aspect expérimental et pratique des phénomènes ; les interprétations théoriques ont fait ou feront l'objet d'autres mémoires, et ne seront donnés ici que d'une manière très schématique.

Nous croyons cependant utile de rappeler de manière purement qualitative quelques données très élémentaires, mais importantes pour la compréhension des résultats.

Les vibrations interatomiques qui sont à l'origine des bandes d'absorption I.R. sont généralement rangées en deux classes : les vibrations dites de valence, qui s'affectent le long des lignes de valence, mais n'affectent que peu ou pas les angles que font entre elles les liaisons chimiques, et les vibrations dites de déformation, qui modifient ces angles. En toute rigueur, cette distinction est quelque peu arbitraire, surtout dans le cas des solides ; mais elle constitue une approximation parfaitement justifiée dans la pratique courante, où son emploi est fort commode. De ces deux types, les vibrations de valence possèdent les fréquences les plus élevées et sont de loin les plus caractéristiques : c'est généralement à elles que nous nous référerons lorsque nous parlerons de « fréquences caractéristiques ».

Dans un solide, les facteurs que nous avons énumérés précédemment (nature des atomes, distances et angles interatomiques) déterminent, non pas la position précise des bandes, mais le domaine spectral dans lequel elles apparaissent. La structure particulière du cristal intervient alors pour déterminer, dans le domaine spectral dont il vient d'être question, le nombre et la position exacte des bandes.

Isomorphisme.

Les relations qui existent entre l'isomorphisme et le spectre IR de deux substances sont complexes et ne peuvent être définies que dans certains types de structures. Nous distinguerons immédiatement deux cas très différents : 1) les composés formés de un ou plusieurs cations métalliques et d'un anion complexe (sulfates, silicates, carbonates, titanates) et 2) les oxydes purs (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) dont la structure consiste généralement en un réseau tridimensionnel de groupes coordonnés [(SiO_4) , (TiO_6) , (AlO_4) , (AlO_6)].

1. Composés du type $A_xR_yO_z$, comportant des cations A et des anions complexes (RO_n). L'expérience montre (et l'on peut aisément justifier) que les fréquences de vibration les plus élevées d'un tel composé correspondent presque toujours aux vibrations de l'anion complexe RO_n : dans le spectre IR d'un sulfate, d'un silicate, d'un carbonate, les ban-

des d'absorption de fréquence élevée correspondent aux vibrations de l'anion SO_4 , SiO_4 , CO_3 ; par contre, les bandes d'absorption correspondant aux vibrations cation-oxygène sont presque toujours situées dans un domaine de fréquences nettement plus basses; elles sont d'ailleurs pratiquement inexistantes lorsque le cation est un élément alcalin (Na ou K; Li fait exception) ou alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba). Au point de vue pratique, il en résulte que l'influence d'une substitution isomorphe sur le spectre d'un composé $\text{A}_x\text{R}_y\text{O}_z$ sera très différente suivant que cette substitution porte sur le cation A ou sur l'élément R (c'est-à-dire sur l'anion complexe RO_n).

a) Substitution portant sur le cation A.

Une substitution isomorphe $(\text{A},\text{B})_x\text{R}_y\text{O}_z$ n'altère ni la nature, ni la géométrie de l'anion RO_n ; comme d'autre part c'est ce même anion qui détermine l'allure, le nombre et la position des bandes dans le domaine des hautes fréquences, il s'ensuit qu'une substitution isomorphe portant sur le cation ne provoque généralement aucune modification importante du spectre dans le domaine des hautes fréquences.

La fig. 1 illustre ce fait pour une série de silicates du type akermanite $\text{Sr}_2\text{XSi}_2\text{O}_7$, où X = Mg, Zn, Co et Mn: à quelques détails près, l'ensemble des bandes du domaine $1100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ se retrouve semblable à lui-même, quelle que soit la nature du cation X (l'influence de ce dernier se marque toutefois par un faible déplacement des bandes vers les basses fréquences lorsque le rayon ionique du cation X augmente). Notons également, dans ces mêmes spectres, l'allure variable du domaine des basses fréquences (influence des vibrations cation-oxygène). De telles analogies ont été observées dans de nombreux cas (1-4) et tout semble indiquer que ce phénomène est général.

Réciproquement, lorsque deux substances $\text{A}_x\text{R}_y\text{O}_z$ et $\text{B}_x\text{R}_y\text{O}_z$ comportant le même anion complexe RO_n possèdent, dans le domaine des fréquences élevées, des spectres très semblables au point de vue nombre, disposition et intensités relatives des bandes principales, il existe une très forte présomption que ces deux substances sont isomorphes. Cette proposition est basée sur deux types de faits expérimentaux: 1) les analogies spectrales entre substances

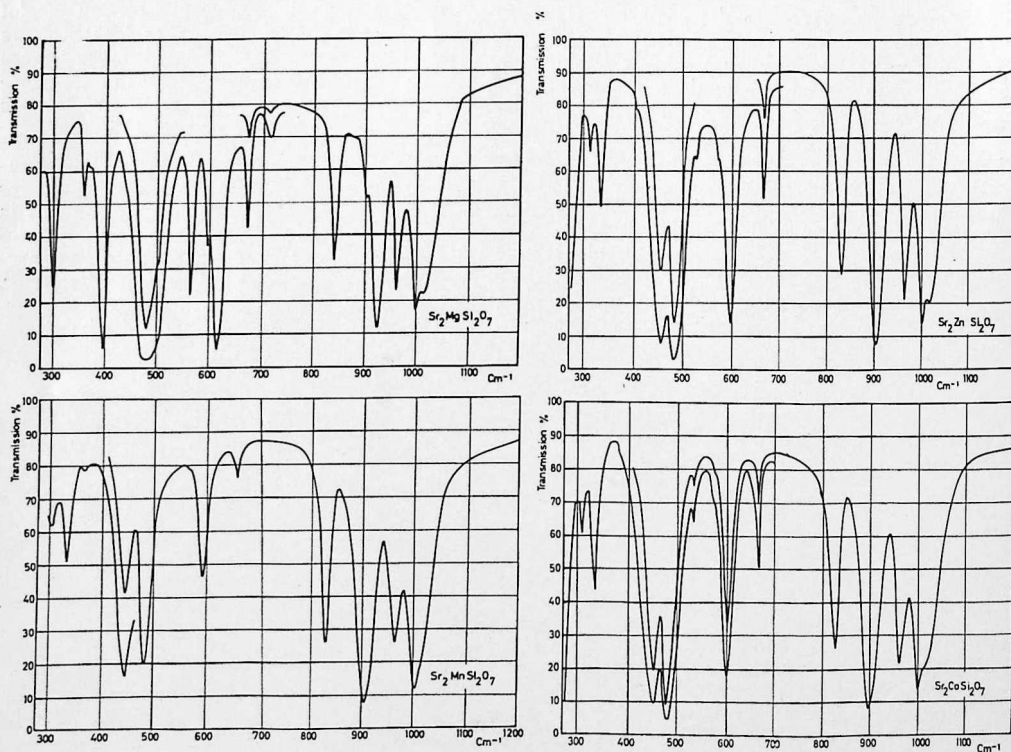


Fig. 1. — Spectres IR de silicates possédant la structure akermanite. Remarquer la similitude des spectres dans le domaine $1100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, en relation avec l'isomorphisme.

isomorphes, qui viennent d'être exposées ; 2) le fait que deux substances contenant le même anion complexe RO_n , mais *non isomorphes*, donnent presque toujours des spectres *nettement différents* : le domaine d'absorption reste le même (ce domaine est caractéristique de l'anion), mais le nombre et le profil des bandes sont différents. Par exemple, tous les orthosilicates donnent naissance à une ou plusieurs bandes dans le domaine $1000-800\text{ cm}^{-1}$ (vibrations de valence des tétraèdres SiO_4) ; mais l'allure du spectre varie considérablement d'une structure à l'autre (fig. 2). Nous avons justifié cette diversité sur des bases à la fois structurales (déformation des ions) et spectroscopiques (couplages vibrationnels) (3).

La fig. 3 illustre l'application des principes précédents à la détermination d'une structure inconnue. Le radiogramme de poudre de Cd_2GeO_4 publié par Ludakens (5) n'a jamais été indexé, et la structure de ce germanate est inconnue. Mais son spectre IR montre des analogies profondes avec celui de Mn_2GeO_4 , qui possède une structure olivine (6) ; ces analogies se confirment lorsque l'on

étudie le profil des bandes SiO_4 en solution solide diluée dans Mn_2GeO_4 (7). Les présomptions que Cd_2GeO_4 appartient, structurellement parlant, au groupe des olivines sont donc extrêmement fortes. Un dernier contrôle est d'ailleurs fourni par le radiogramme de poudre, dont l'interprétation devient à peu près immédiate par comparaison avec le radiogramme X de Mn_2GeO_4 (7).

b) *Substitution portant sur l'anion complexe (RO_n)*.

Il s'agit donc d'une substitution $A_x (R, S)_y O_z$ ou, en d'autres termes $(R, S)O_n$ portant sur l'anion complexe. C'est fréquemment le cas pour les couples silicate-germanate, phosphate-arséniate, etc... Au point de vue spectre IR, ce cas est beaucoup plus compliqué que le précédent : les bandes RO_n (qui, nous l'avons vu plus haut, occupent le domaine des fréquences élevées et sont les plus caractéristiques du spectre) sont remplacées par les bandes SO_n , de sorte que tout le spectre est modifié d'une manière relativement complexe et parfois imprévisible. Il est donc parfois malaisé ou impossible d'en tirer des indications pratiques quant à l'isomorphisme de deux substances.

II. — *Oxydes purs*. — Le cas des oxydes purs ressemble au cas Ib ci-dessus (substitution sur l'anion complexe), aggravé par l'impossibilité de rapporter

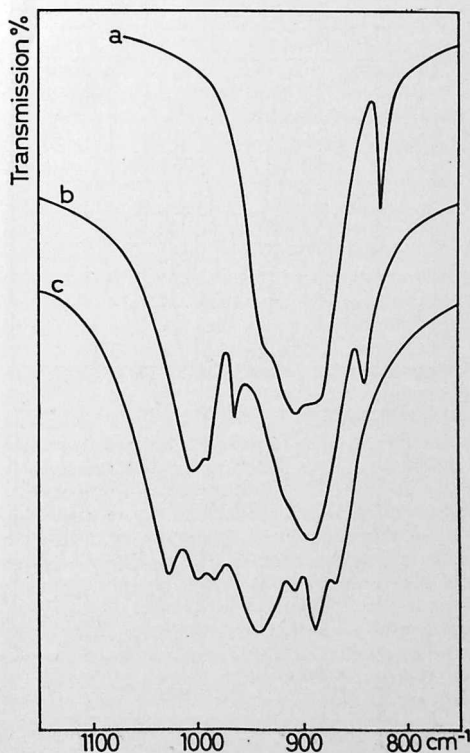


Fig. 2. — Spectres de quelques silicates non isomorphes dans la région $1100-800\text{ cm}^{-1}$ (fréquences de valence).
a Ba_2SiO_4 b Mg_2SiO_4 c $Ca_3Mg(SiO_4)_2$

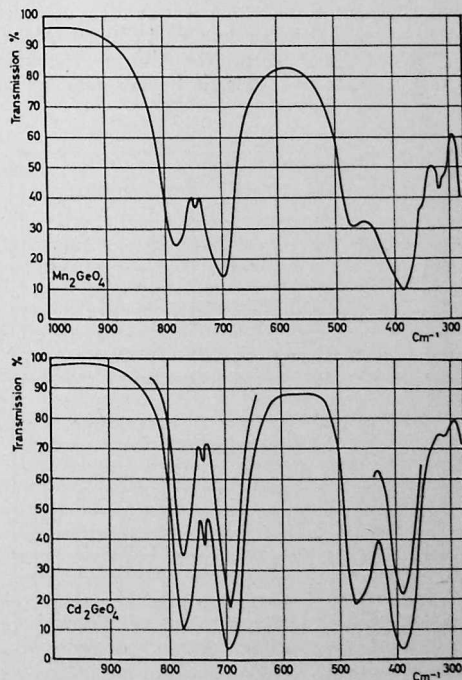


Fig. 3. — Démonstration de la structure olivine de Cd_2GeO_4 par la comparaison des spectres de Cd_2GeO_4 et Mn_2GeO_4 .

les vibrations à des groupes coordonnés « isolés » (7). D'une manière générale, il n'y a aucune analogie simple entre les spectres d'oxydes isomorphes (fig. 4 et 5), et les possibilités pratiques de la spectrométrie IR peuvent être considérées comme négligeables dans ce domaine.

Polymorphisme.

Des variétés polymorphes d'une même substance donnent évidemment des spectres IR différents. Le cas des variétés classiques de la silice (quartz, tridymite, cristobalite) a déjà été publié (8) et nous n'y reviendrons pas. Remarquons simplement que, pour toutes ces variétés, les bandes du domaine des hautes fréquences sont situées aux environs de 1100 cm^{-1} . Par contre, le spectre de la Stishovite (variété rutile de SiO_2), récemment publié par R. J. P. Lyon (9), indique la disparition de ce domaine d'absorption, remplacé par de nouvelles bandes vers $950\text{-}900\text{ cm}^{-1}$: la fig. 6 montre clairement cette différence de comportement. L'interprétation en est d'ailleurs immédiate : lorsque le silicium passe de la coordination tétraédrique (quartz, tridymite, cristobalite, coesite) à la coordination octaédrique (Stishovite), la distance Si-O devient plus longue et la fréquence de vibration diminue.

Le même type de phénomène se retrouve chez l'alumine par exemple : le corindon (variété α), dont la structure ne contient que des octaèdres AlO_6 , n'absorbe pas au-dessus de 650 cm^{-1} , tandis que la variété β (octaèdres AlO_6 + tétraèdres AlO_4) possède une série de bandes intenses qui

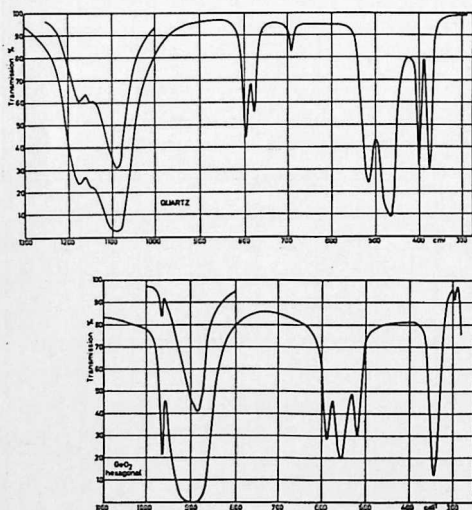


Fig. 4. — Absence de relations simples entre isomorphisme et spectre IR pour SiO_2 et GeO_2 .

s'étendent au-delà de 800 cm^{-1} (fig. 7) ; nous avons également observé ce relèvement des fréquences Al-O dans les variétés γ et θ de l'alumine, qui contiennent également des tétraèdres AlO_4 . Ce même relèvement des fréquences lorsque le nombre de coordination devient plus petit a également été observé pour les variétés polymorphes de GeO_2 (8) et de B_2O_3 (10). En fait, il s'agit là d'un phénomène général (sur lequel nous reviendrons d'ailleurs un peu plus loin), et nous croyons pouvoir proposer la règle suivante :

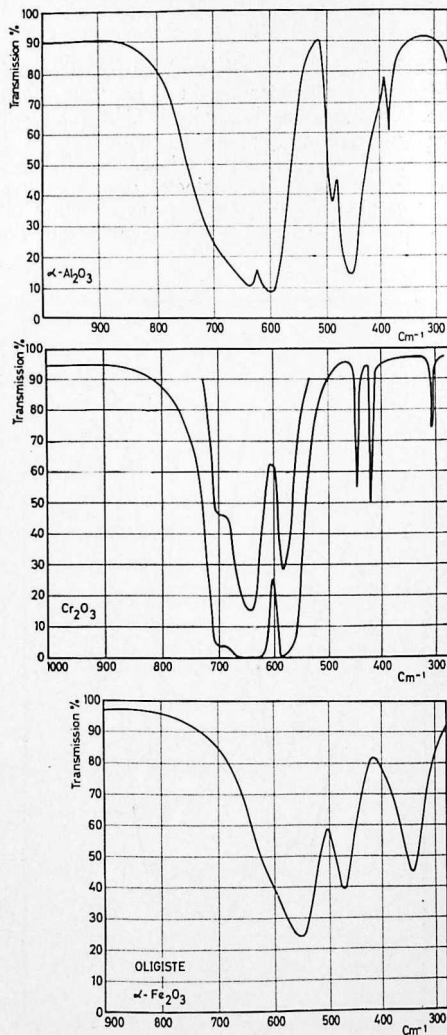


Fig. 5. — Absence de relations simples entre isomorphisme et spectre IR pour Al_2O_3 , Cr_2O_3 et Fe_2O_3 .

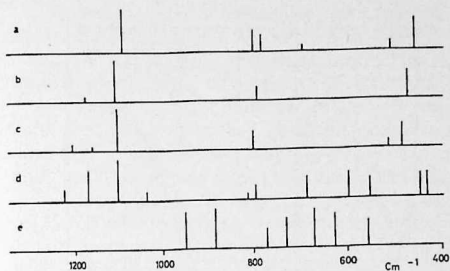


Fig. 6. — Schéma indiquant la position des bandes IR des différentes variétés de la silice : a) quartz; b) tridymite; c) cristobalite; d) coesite; e) stishovite.

Lorsque, dans deux variétés polymorphes d'un même composé, les bandes intenses de haute fréquence sont situées dans des domaines nettement différents, ces variétés polymorphes correspondent fréquemment à un changement de coordination du cation responsable de ces bandes, les fréquences les plus élevées correspondant aux nombres de coordination les plus faibles.

Nous avons cependant observé un cas où des différences notables dans les fréquences caractéristiques proviennent, non pas d'un changement du nombre de coordination, mais d'une déformation importante des groupes coordonnés (4). La règle proposée plus haut n'est donc pas d'application absolument générale.

La fig. 8 illustre les résultats donnés par les variétés polymorphes de TiO_2 (rutile, anatase, brookite) et un échantillon de TiO_2 commercial. La coordination du titane y est octaédrique (coordination de loin la plus fréquente chez cet élément) et, en accord avec les faits que nous venons d'exposer, il n'y a pas de modification importante du domaine d'absorption principal, qui reste centré dans tous les cas vers $550-600\text{ cm}^{-1}$. Remarquons également que les spectres ne sont pas particulièrement caractéristiques, surtout dans le domaine des fréquences supérieures à 400 cm^{-1} , par suite du caractère très diffus des bandes : il est bien évident que, dans un cas semblable, la radiocristallographie constitue une méthode d'investigation plus favorable. L'étude de l'échantillon commercial illustre toutefois une supériorité de la spectrométrie infrarouge sur la radiocristallographie : la mise en évidence d'une phase non cristalline. Le radiogramme X du TiO_2 commercial étudié ici indique qu'il s'agit d'anatase (et non de rutile, qui est la variété naturelle la plus abondante) ; ceci est confirmé par la présence, dans le spectre IR, de la bande fine 350 cm^{-1} , qui est très caractéristique de l'anatase ; mais cette concordance disparaît dans le domaine $700-400\text{ cm}^{-1}$, et il est extrêmement probable que les divergences observées dans ce domaine sont

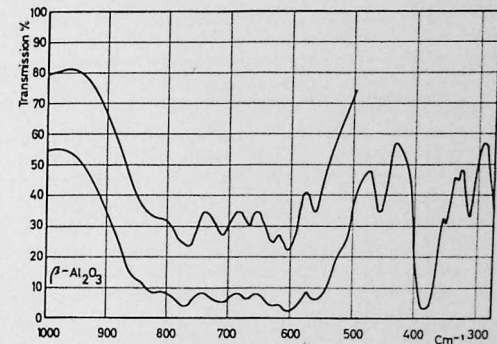
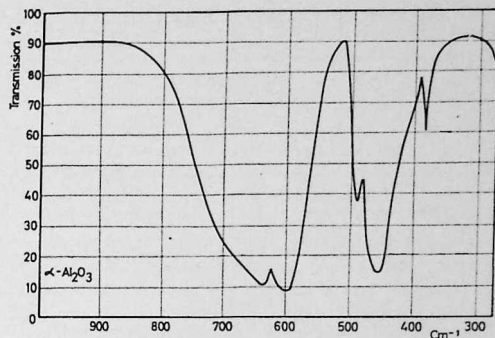


Fig. 7. — Spectres de deux variétés polymorphes de l'alumine caractérisées par un changement du nombre de coordination du cation.

dues à la superposition de deux courbes d'absorption : l'une correspondant à l'anatase, l'autre due à la présence d'une fraction non cristalline.

Détermination du nombre de coordination d'un cation.

Le fait que les fréquences caractéristiques d'un groupe coordonné XO_n dépendent de la valeur du nombre de coordination n indique qu'il doit être possible — en principe du moins — de déterminer par spectrométrie IR le nombre de coordination d'un cation donné.

Cependant, si les fréquences de vibration d'un groupe XO_n dépendent essentiellement de la nature de X et de la valeur de n , elles dépendent également, dans une mesure assez variable, d'une série d'autres facteurs tels que la structure cristalline du composé, et surtout d'éventuelles interactions vibrationnelles avec les groupements coordonnés voisins. Le problème se pose donc, en pratique, de savoir s'il est possible de définir des domaines d'absorption réellement caractéristiques pour une série de groupements coordonnés XO_n , lorsque ces groupes coordonnés sont engagés dans un solide.

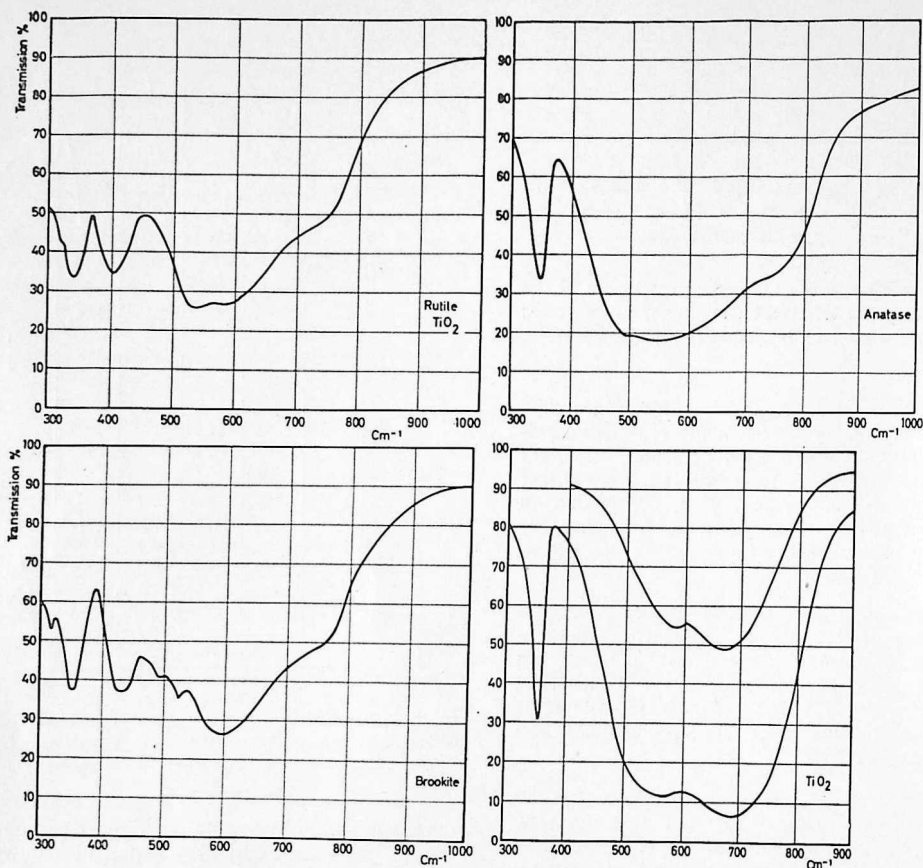


Fig. 8. — Spectres des variétés polymorphes et d'un échantillon commercial de TiO₂.

Nous avons déjà, dans d'autres publications (3, 7, 11), discuté les aspects spectroscopiques de ce problème; l'étude expérimentale de très nombreux composés inorganiques et de solutions solides nous a montré qu'il n'y avait pas de règle unique en cette matière: dans un certain nombre de cas, les vibrations XO_n sont peu influencées par la nature des groupements voisins et vérifient avec une excellente approximation ce que nous avons appelé l'hypothèse des vibrations séparées (3); assez fréquemment, cette hypothèse des vibrations séparées n'est plus qu'une approximation relativement grossière, mais suffisante encore pour qu'il reste possible de définir un domaine de fréquences caractéristique. Enfin, nous avons mis en évidence quelques cas où les vibrations de différents groupes coordonnés XO_n et YO_p sont couplées d'une manière tellement importante que l'attribution des bandes à des groupes coordonnés définis n'a plus aucun sens. C'est le cas, par exemple, de certains fer-

rites spinellés, dont le spectre IR ne permet pas de tirer des conclusions quant à la répartition des cations sur les sites tétraédriques et octaédriques (11).

Si nous ajoutons encore que les fréquences de vibration d'un groupe XO_n dépendent également de l'état de valence du cation X et du caractère « isolé » (comme SiO₄ dans les orthosilicates) ou « condensé » (SiO₄ dans la silice) du groupe XO_n, l'on se rend compte que la détermination, par spectrométrie IR, du nombre de coordination d'un cation ne peut être abordée d'une manière simpliste et peut donner lieu à de sérieuses erreurs entre les mains d'un expérimentateur insuffisamment documenté.

Toutefois, pour autant que l'on s'entoure des garanties expérimentales indispensables, la méthode peut être très efficace et, dans certains cas, extrêmement simple et rapide.

C'est par la méthode infrarouge que nous avons résolu, indépendamment de toute investigation radiocristallographique, une série de problèmes relatifs à la coordination tétraédrique du titane. Cette question possède une certaine importance pratique : d'une part, le titane est une impureté courante des substances minérales naturelles ; d'autre part, certains verres contiennent des quantités élevées de TiO_2 : une partie du titane y joue probablement le rôle de formateur de réseau, mais cette hypothèse n'avait jamais été vérifiée par une méthode directe ; enfin, à l'époque où nous avons entrepris ce travail, la possibilité même de l'existence de tétraèdres TiO_4 était fortement mise en doute.

L'étude du spectre IR de substances, tant naturelles que synthétiques, démontre que, chez certains orthosilicates au moins, il est possible de remplacer une fraction non négligeable (de l'ordre de 10 %) du silicium par du titane : on obtient des solutions solides où des tétraèdres SiO_4 sont remplacés par des tétraèdres TiO_4 (12) ; des verres à

teneur élevée en titane absorbent dans le domaine des fréquences IR caractéristique des tétraèdres TiO_4 , ce qui démontre la fonction formateur de réseau de cet élément. Enfin, une étude IR comparée des orthotitanates Sr_2TiO_4 et Ba_2TiO_4 (fig. 9) indique clairement (12) que si la coordination du titane est octaédrique dans Sr_2TiO_4 , elle doit nécessairement être tétraédrique dans Ba_2TiO_4 (qui est le seul titanate actuellement connu à posséder cette coordination). Cette conclusion a été confirmée d'une manière tout à fait indépendante par une étude radiocristallographique (13). Mais alors que la coordination tétraédrique du titane dans Ba_2TiO_4 apparaît immédiatement au simple examen du spectre IR, elle ne peut être démontrée, par radiocristallographie, qu'après étude détaillée de la structure d'un monocristal, ce qui implique des calculs toujours fort longs. Il est juste de noter que la méthode radiocristallographique reprend définitivement l'avantage si l'on passe aux aspects quantitatifs du problème : le spectre IR montre très aisément qu'il existe dans Ba_2TiO_4 , des tétraèdres TiO_4 , plus ou moins déformés, mais là s'arrêtent ses possibilités actuelles, tandis que l'étude détaillée par rayons X permet de mesurer les distances et les angles des liaisons Ti-O (et aussi d'ailleurs la position des ions Ba^{++} , sur lesquels l'infrarouge ne fournit aucune indication). Ce cas illustre assez bien certains des avantages et des inconvénients respectifs des deux méthodes, et montre comment il pourrait s'établir une collaboration fructueuse entre ces deux disciplines.

Le tableau I rassemble les données actuelles relatives à la variation des fréquences caractéristiques de groupes coordonnés XO_n en fonction du nombre de coordination n. Ces données peuvent être appliquées, soit à la détermination du nombre de coordination d'un cation présent dans une substance pure, soit à l'étude du rôle structural d'un cation présent comme impureté (une impureté peut en effet se trouver, soit en solution solide, soit sous forme d'un composé distinct) : dans ce dernier cas, l'identification des bandes IR liées à la présence de ce cation doit être accompagnée d'un examen du profil des bandes. La position des bandes (leur fréquence) indique, par comparaison avec les données du tableau I, quelle est la coordination du cation-impureté ; le profil de ces mêmes bandes indique d'autre part si ce cation est en solution solide (*) ou, au contraire, forme un composé distinct présent, par exemple, sous forme d'inclusions microscop-

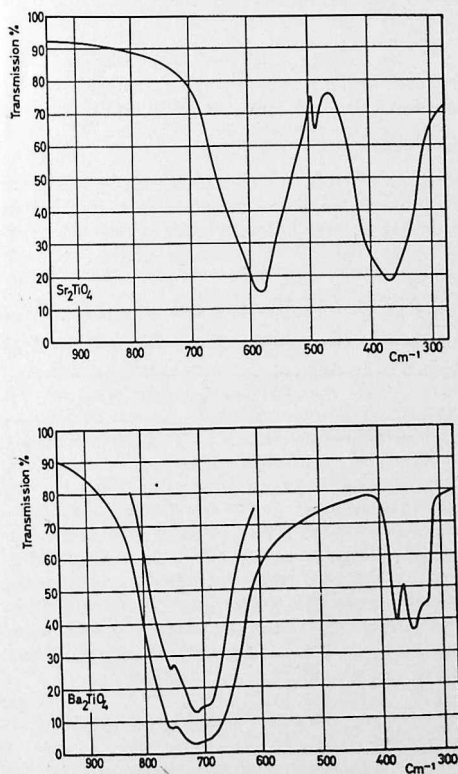


Fig. 9. — Modification du domaine d'absorption caractéristique des liaisons Ti-O en fonction du nombre de coordination : octaèdres TiO_6 dans Sr_2TiO_4 , tétraèdres TiO_4 dans Ba_2TiO_4 .

(*) Le nombre et le profil des bandes correspondant à un groupe coordonné déterminé est souvent très différent suivant que ce groupe coordonné fait partie d'une substance pure ou, au contraire, est présent en solution solide diluée. Nous n'aborderons pas ici la théorie, d'ailleurs élémentaire si l'on se borne aux aspects qualitatifs de ce phénomène (3, 14). La fig. 10 illustre cette différence de comportement dans le cas des tétraèdres TiO_4 .

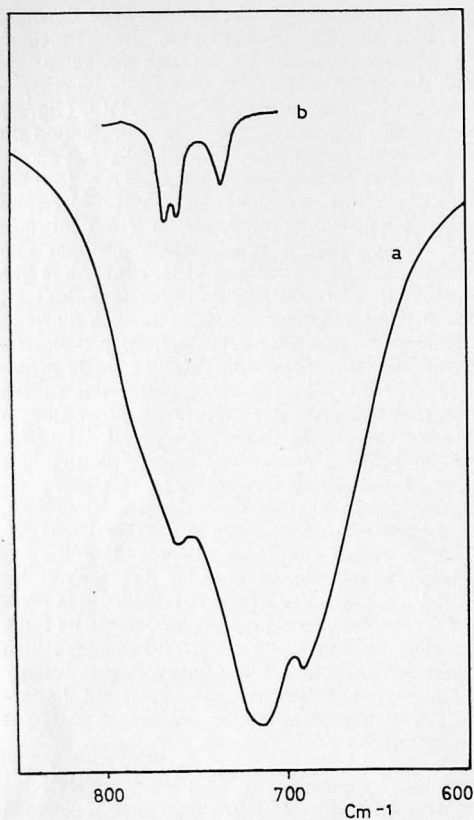


Fig. 10. — Profil des bandes TiO_4 : a) dans Ba_2TiO_4 pur ; b) dans une solution solide diluée $\text{Ba}_2(\text{Si}_{0.99}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_4$.

piques. Cette détermination du rôle structural d'une impureté présente un intérêt pratique immédiat lorsque se pose le problème d'éliminer cette impureté par des procédés physiques ou chimiques : il est bien évident que les méthodes de purification utilisables a priori seront radicalement différentes suivant que l'impureté sera présente en inclusions distinctes ou, au contraire, sera dispersée à l'échelle moléculaire sous forme de solution solide.

La question se pose évidemment de savoir quelle est la sensibilité de la méthode IR pour la recherche et l'étude des impuretés. Comme pour la plupart des techniques, cette sensibilité est variable d'un cas à l'autre : les conditions les plus favorables sont évidemment réunies lorsque les bandes les plus intenses de l'impureté se trouvent dans un domaine spectral où la substance principale n'absorbe pas : on peut alors détecter aisément 0,1 à 1 % d'impureté, quel que soit l'état physique de cette dernière (composé distinct ou solution solide) ; dans ces conditions, et surtout lorsqu'il s'agit de solutions solides, la spectrométrie IR possède une sensibi-

lité nettement supérieure à celle de la radiocristallographie. Mais d'autre part, la sensibilité de la méthode IR est considérablement réduite lorsque les bandes de l'impureté sont, ou bien très diffuses, ou bien masquées par des bandes intenses de la substance principale. Ce sera fréquemment le cas, par exemple, lorsque l'impureté est un oxyde de métal lourd qui ne donne habituellement que des bandes IR assez diffuses et peu caractéristiques dans le domaine des basses fréquences. Ici, la radiocristallographie reprend l'avantage car, par suite de leur pouvoir diffusant élevé, les atomes lourds donnent naissance à des raies intenses dans le radiogramme X. Nous voyons apparaître, une fois de plus, le caractère de complémentarité des deux méthodes.

Etude des phases désordonnées.

Les phases solides désordonnées peuvent être réparties en deux grandes catégories :

1°) les solides non cristallins, essentiellement caractérisés par l'absence de plans réticulaires définis (états « amorphe » et vitreux).

2°) les solides cristallins dans lesquels 2 ou plusieurs cations sont répartis statistiquement sur des sites cristallographiquement équivalents.

1°) Solides non cristallins.

On ne possède aucune donnée sur le spectre de substances solides qui seraient véritablement amorphes au sens strict du terme (c'est-à-dire dans lesquelles régnerait un désordre total) ; l'existence

TABLEAU I. — Influence du nombre de coordination n sur les fréquences caractéristiques de groupes coordonnés XO_n .

Nature du cation X	Domaines caractéristiques (en cm^{-1})			
	groupes « isolés »		groupes « condensés »	
	XO_1	XO_2	XO_3	XO_4
Si	1050-800	?	1200-1000	950-900
Ge	850-680	< 500 ?	900 et moins	700 et moins
Ti	800-690	< 500 ?	?	600-500
Al	800-650	500-400	870-700	650 et moins
Fe^{III}	650-550	400-300	700-550	550-400
Cr^{III}		450-300		650 et moins
Ga	700-570	~ 400	750-600	600-500
Zn	500-450		600-400	
Mg	600-500			480 et moins
Fe^{II}	~ 450			~ 320
Mn^{II}	~ 450			~ 320
Li	500-400	< 300 ?	600-400	< 300 ?

de pareilles substances est d'ailleurs mise en doute actuellement car, même dans ces solides non cristallins, les méthodes physico-chimiques modernes

indiquent fréquemment la présence d'un ordre à courte distance ; en d'autres termes, ces substances « amorphes » contiennent encore des groupes coordonnés que l'on peut mettre en évidence, soit par radiocristallographie (analyse de Fourier des halos de diffraction diffus donnés par la substance), soit encore par spectrométrie IR (les groupes coordonnés donnent naissance à des bandes d'absorption discrètes, élargies par effet de désordre, mais dont la position est caractéristique des groupes coordonnés présents).

TABLEAU II. — Mise en évidence de la coordination de certains cations dans des verres.

Constituant introduit dans un verre CaO-Na ₂ O-SiO ₂	Bandes IR supplémentaires (cm ⁻¹)	Attribution d'après données du tabl. I
Al	600-500	AlO ₄
Mg	800-600	MgO ₄
Zn	~ 500	ZnO ₄
Ti	800-300	TiO ₄ et TiO ₆

C'est un domaine où les possibilités de la spectrométrie IR paraissent notablement supérieures à celles de la radiocristallographie : en se référant à des données du type de celles que nous avons rassemblées dans le tableau I, il devient possible de mettre en évidence la nature de certains au moins des groupes coordonnés présents dans une structure non cristalline, et en particulier dans les phases vitreuses. Ce dernier cas a été discuté dans un article récent (15) et nous n'y reviendrons pas en détail. Les résultats du tableau II constituent une démonstration directe de la coordination tétraédrique (c'est-à-dire de la fonction formateur de réseau) de certains éléments susceptibles de jouer, dans un verre, le double rôle de formateur et de modificateur de réseau. Toutefois, par suite du caractère diffus des bandes, la méthode est beaucoup moins sensible que dans le cas des substances cristallines. De plus, les données expérimentales que l'on possède actuellement sur ces questions sont encore peu nombreuses, et une somme considérable de travail systématique sera nécessaire pour cataloguer et délimiter les possibilités de la spectrométrie IR dans ce domaine.

2°) Solides cristallins.

Les effets de désordre dans les solides cristallins n'ont pas encore fait l'objet d'une investigation systématique par spectrométrie infrarouge et il ne peut être question de tirer des conclusions générales quant aux possibilités offertes dans ce

domaine par les techniques IR. Un fait est certain : ces phénomènes de désordre se traduisent toujours par un élargissement des bandes IR de la substance ; mais l'importance des effets observés est variable d'un cas à l'autre.

Chez les feldspaths, où la répartition des cations Si et Al sur les sites tétraédriques peut être ordonnée ou désordonnée, les effets de désordre sont très nets (16) mais l'élargissement ne paraît porter que sur certaines bandes. Selon Laves (16), les effets de désordre sont plus importants dans le spectre IR que dans le radiogramme X.

Ces mêmes effets sont également très importants et affectent cette fois toutes les bandes dans le cas du spinelle LiAl₅O₈ (17) (fig. 11).

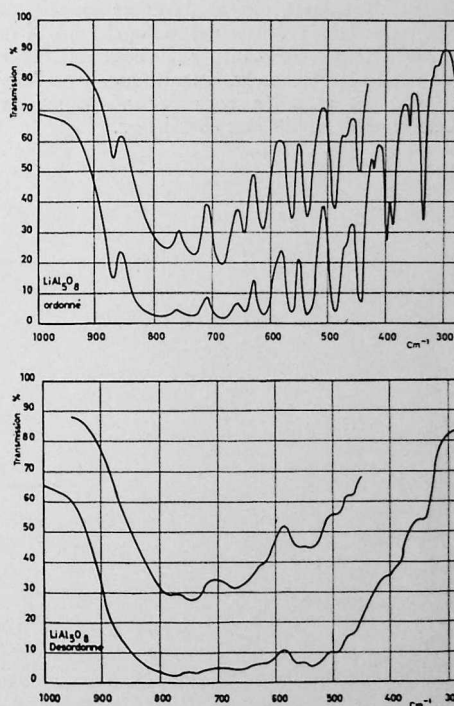


Fig. 11. — Influence de la transition ordre-désordre sur le spectre IR du spinelle LiAl₅O₈.

Nous avons signalé, il y a quelques années, une application pratique importante de ces phénomènes, à savoir la distinction entre mullite et sillimanite par spectrométrie IR (18) : les effets de désordre sont tout particulièrement importants dans la mullite et donnent naissance à un spectre IR extrêmement diffus, radicalement différent de celui de la sillimanite : la distinction entre ces deux réfractaires,

très malaisée par radiocristallographie, est pratiquement immédiate par spectrométrie IR.

Dans des cas semblables d'ailleurs, une collaboration étroite RX-IR devient presque indispensable : le spectre IR indique de suite un état désordonné, mais il est tellement diffus qu'il est impossible de décider entre les deux grands types de désordre possibles a priori (substance vitreuse, ou substance cristalline désordonnée) ; un radiogramme X de contrôle permet de lever l'indécision.

REMERCIEMENTS.

Nous remercions très sincèrement Monsieur Mélon, Professeur à l'Université de Liège, auquel nous devons la plupart des minéraux étudiés, et Monsieur Toussaint, chargé de cours associé qui a bien voulu faire exécuter des radiogrammes X de contrôle. Nous remercions également le Fonds National de la Recherche Scientifique pour l'aide qu'il nous a accordée sous forme de mandat d'Associé et de crédit aux chercheurs.

REFERENCES

- (1) F. MILLER et C. H. WILKINS : *Anal. Chem.* **24**, 1253, 1952
P. J. LAUNER : *Amer. Mineral.* **37**, 764, 1952.
- (2) P. TARTE : *Nature*, **186**, 234, 1960.
- (3) P. TARTE : *Spectrochim. Acta*, **18**, 467, 1962.
- (4) P. TARTE : *Spectrochim. Acta*, **19**, 25, 1963.
- (5) W. LUDEKENS : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 281, 1956.
- (6) A. DURIF-VARAMBON : Thèse de Doctorat, Grenoble, 1958.
- (7) P. TARTE : Thèse d'Agrégation de l'Enseignement Supérieur, en préparation.
- (8) E. R. LIPPINCOTT et al. : *J. Res. Nat. Bur. Standards* **61**, 61, 1958.
- (9) R. J. P. LYON : *Nature* **196**, 266, 1962.
- (10) F. DACHILLE et R. ROY : *J. Amer. Ceram. Soc.* **41**, 78, 1959.
- (11) P. TARTE et J. PREUDHOMME : *Acta Cryst.*, **16**, 227, 1963.
- (12) P. TARTE : *Nature* **191**, 1002, 1961.
- (13) J. A. BLAND : *Acta Cryst.* **14**, 875, 1961.
- (14) P. TARTE : *Bull. Acad. Roy. Belg.* **1960**, 169.
- (15) P. TARTE : *Revue Universelle des Mines* [9] **18**, 384, 1962.
- (16) F. LAVES et S. HAFNER : *Zts. Krist.* **108**, 52, 1956 et **109**, 204, 1957.
- (17) P. TARTE : *C. R. Acad. Sci. Paris*, **254**, 2008, 1962.
- (18) P. TARTE : *Silic. Ind.* **24**, 7, 1959.

Extrait de la Revue
Silicates Industriels
N° 7-8 1963