

LES POSSIBILITÉS DE LA SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE POUR L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES VERRES

par P. TARTE

Associé du Fonds National de la Recherche Scientifique

Résumé. — L'étude de la structure des verres par spectrométrie infrarouge est actuellement en plein développement. Parmi les possibilités actuelles de la méthode figurent : 1° la recherche d'une éventuelle analogie de structure entre les états cristallin et vitreux pour un composé défini. 2° la détermination de la coordination d'un ion donné; cette détermination est particulièrement importante lorsqu'il s'agit d'un ion à caractère intermédiaire, susceptible de fonctionner comme formateur ou comme modificateur de réseau. Cette double fonction a été démontrée dans le cas du titane. 3° l'étude du degré de désordre de certains verres, et en particulier, la répartition, ordonnée ou statistique, des formateurs de réseau dans un verre contenant deux formateurs. 4° l'étude du rôle structural de l'eau dans le verre.

Les résultats actuels montrent que la structure des verres ne peut être rapportée à une théorie unique : si la théorie des cristallites semble relativement bien vérifiée dans des verres très simples, la théorie du réseau désordonné paraît fournir un meilleur modèle des verres complexes.

Les possibilités de la spectrométrie infrarouge sont actuellement limitées par le manque de sensibilité de la méthode, l'absence à peu près totale de

données quantitatives sur l'intensité des bandes et la difficulté de pareilles mesures, et l'impossibilité actuelle d'observer les bandes caractéristiques des ions alcalins et alcalino-terreux. Il s'agit donc d'une méthode dont les possibilités sont incomplètement explorées, mais dont l'avenir est certainement prometteur.

Introduction

Rappel sur la nature physique des spectres infrarouges.

Chacun des photons d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν transporte une énergie E qui dépend uniquement de la fréquence de ce rayonnement :

$$E = h\nu.$$

h = constante de Planck.

Lorsque ce rayonnement est absorbé, l'énergie qui lui est associée est transférée à la substance absorbante, généralement sous forme d'excitation des molécules constitutives de cette substance. Pour une molécule donnée, le passage de l'état normal N à l'un des différents états excités possibles $E_1, E_2 \dots E_i$ exige une quantité

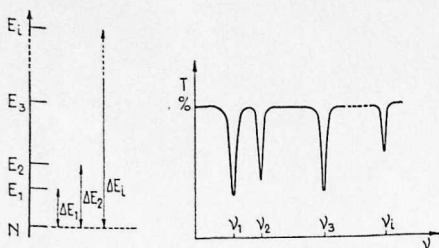


Fig. 1a. — Schéma donnant la disposition relative de l'état normal N et des états excités d'une molécule dans une échelle arbitraire des énergies.

Fig. 1b. — Spectre d'absorption correspondant (pourcentage de transmission T en fonction de la fréquence ν).

d'énergie parfaitement déterminée $\Delta E_1, \Delta E_2 \dots \Delta E_i$ (figure 1a). De plus, la molécule absorbera uniquement les rayonnements de fréquences telles qu'il y ait égalité de l'énergie de ce rayonnement et de l'énergie correspondant au passage de la molécule dans un état excité. Autrement dit, il y aura absorption de rayonnement uniquement pour une série de fréquences $\nu_1, \nu_2 \dots \nu_i$ telles que : $\Delta E_1 = h\nu_1, \Delta E_2 = h\nu_2 \dots \Delta E_i = h\nu_i$.

Si l'on trace un diagramme donnant le pourcentage de rayonnement transmis en fonction de la fréquence de ce rayonnement, on obtiendra donc une courbe présentant une série de maxima d'absorption correspondant aux fréquences $\nu_1, \nu_2 \dots \nu_i$, séparés par des zones de transparence. Un tel diagramme constitue un spectre d'absorption de la substance considérée (fig. 1b).

Parmi les différents types d'états excités, certains concernent les vibrations des atomes les uns par rapport aux autres; les fréquences correspondantes ν_i ont des valeurs habituellement comprises entre 100 et 10.000 cm^{-1} , c'est-à-dire se situent dans le domaine infrarouge.

Les bandes observées dans le spectre infrarouge d'une substance trouvent donc leur origine dans les vibrations que les atomes exécutent autour de leur position d'équilibre. La fréquence de vibration, à laquelle est liée la fréquence de la bande infrarouge correspondante, est essentiellement déterminée par les masses des atomes, les forces qui les unissent et la géométrie de la molécule (angles et distances interatomiques). On peut montrer qu'une molécule à N atomes possède $3N - 6$ fréquences fondamentales, que l'on peut répartir, en première approximation du moins, en deux catégories : les fréquences dites de valence, pour lesquelles la vibration s'effectue approximativement le long des lignes de valence, et les fréquences de déformation pour lesquelles le mouvement s'effectue perpendiculairement à cette direction : les premières affectent essentiellement les distances interatomiques; les secondes modifient surtout les

angles. Cette distinction n'est qu'approximative, mais elle est utile en pratique car les fréquences infrarouges correspondantes sont fort différentes.

Rappelons enfin que, lorsqu'une molécule est engagée dans une structure cristalline, les fréquences fondamentales observées ne correspondent pas à l'écriture chimique de cette molécule, mais bien aux groupes moléculaires ou coordonnés effectivement présents dans le cristal. Par exemple le spectre infrarouge du quartz ne correspond pas du tout à la formule chimique SiO_2 , mais s'interprète bien au contraire comme traduisant les vibrations d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 . De même, pour un orthosilicate tel que Mg_2SiO_4 , dont la structure résulte de la juxtaposition de tétraèdres SiO_4 et d'octaèdres MgO_6 , les bandes du spectre auront pour origine les vibrations des tétraèdres SiO_4 et des octaèdres MgO_6 (le fait de considérer séparément les fréquences SiO_4 et MgO_6 ne constitue cependant qu'une approximation).

Caractères généraux du spectre infrarouge d'un silicate.

D'une manière générale, les bandes observées dans le spectre infrarouge d'un silicate peuvent donc provenir : a) soit des vibrations des tétraèdres SiO_4 ; b) soit des vibrations correspondant aux liaisons métal-oxygène.

a) *Bandes des tétraèdres SiO_4 .* — Les facteurs qui en déterminent le nombre et la position sont relativement complexes. Nous retiendrons simplement ici que les bandes correspondant aux vibrations de déformation sont généralement observées dans le domaine 450-550 cm^{-1} , tandis que le domaine 900-1100 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence. D'une manière générale, cette fréquence est d'autant plus élevée que le degré de polymérisation du réseau silicaté est plus grand : la fréquence passe de 900-950 cm^{-1} pour un orthosilicate à 1100 cm^{-1} dans la silice.

b) *Bandes dues aux liaisons métal-oxygène.* — Deux cas sont à envisager ici.

1) Si l'on a affaire à un métal alcalin ou alcalino-terreux (Na, K, Ca, Ba), les liaisons métal-oxygène sont essentiellement ioniques. Les bandes infrarouges correspondantes sont très diffuses et situées dans le domaine des très basses fréquences, inaccessibles dans la pratique habituelle. La situation est donc très défavorable, et jusqu'à présent, on n'a jamais observé dans les silicates, cristallisés ou vitreux, de bandes liées à la présence d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

2) Pour les autres métaux, il doit être possible, en principe du moins, d'observer des bandes caractéristiques. Les fréquences correspondantes sont déterminées par la masse de l'atome de

métal et par son état de valence, mais également par le nombre d'atomes d'oxygène entourant le métal, c'est-à-dire sa coordination. Par exemple, les bandes d'un groupe MgO_4 (coordination tétraédrique) ou d'un groupe MgO_6 (coordination octaédrique) se situent dans des domaines spectraux nettement différents. Nous reviendrons plus loin sur les possibilités offertes par ce phénomène.

Enfin le profil des bandes est notablement affecté par le fait que la substance étudiée est à l'état vitreux ou cristallin. L'état cristallin est un état généralement bien ordonné, auquel correspondent des fréquences de vibration bien déterminées, c'est-à-dire des bandes d'absorption plus ou moins fines; au contraire, le désordre lié à l'état vitreux provoque un élargissement notable des bandes, et l'on peut considérer que l'élargissement sera d'autant plus important que le degré de désordre sera plus élevé.

La structure de l'état vitreux.

Il est bien établi maintenant que l'état vitreux ne peut en aucune manière être assimilé à l'état amorphe, c'est-à-dire un état complètement désordonné. Nous nous bornerons à rappeler que les modèles de structure de l'état vitreux peuvent généralement être rapportés, soit à la théorie du réseau désordonné, soit à la théorie des cristallites, soit enfin à la théorie micellaire. La théorie du réseau désordonné admet seulement un ordre à très courte distance : la seule unité structurale qui subsiste des structures cristallines est les tétraèdre SiO_4 ; l'enchaînement de ces tétraèdres est désordonné; les ions modificateurs (alcalins ou alcalino-terreux) sont répartis statistiquement dans le réseau; enfin, les ions formateurs autres que le silicium (bore, aluminium...) s'intercalent au hasard dans le réseau.

La théorie micellaire et la théorie des cristallites admettent un ordre à plus longue distance (quelques dizaines d'angströms, pour prendre un chiffre) : ces domaines relativement bien ordonnés forment des micelles ou des cristallites entre lesquels subsistent des régions désordonnées. La théorie des cristallites admet en outre que ces régions ordonnées sont formées de composés chimiques définis.

Ces notions élémentaires étant rappelées, nous allons examiner dans quelle mesure la spectrométrie infrarouge permet de faire un choix entre les diverses hypothèses en présence.

Structure d'un verre correspondant à un composé chimique défini

C'est le cas le plus simple, et le plus favorable à la mise en évidence d'une éventuelle analogie de structure entre les états vitreux et cristallin.

SiO_2 et GeO_2 vitreux.

La silice vitreuse a été bien étudiée (1-4) et les auteurs sont d'accord sur une série de points importants : a) on retrouve dans le spectre de la silice vitreuse les bandes qui sont communes aux diverses variétés cristallines de SiO_2 ; b) cette analogie s'étend aussi bien à la position qu'à l'intensité relative des bandes; c) la largeur des bandes de la silice vitreuse n'est pas considérable, ce qui indique une structure relativement bien ordonnée (fig. 2).

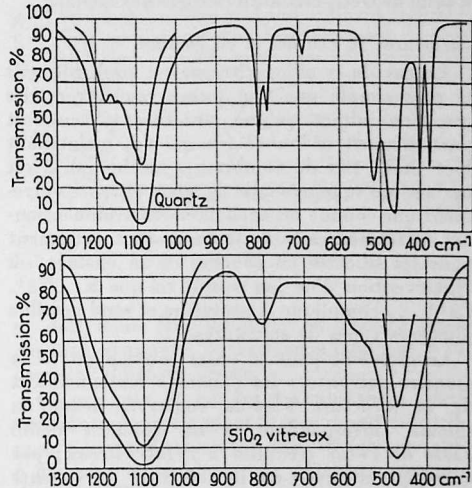


Fig. 2. — Spectres I. R. du quartz et de la silice vitreuse.

Ces résultats indiquent donc une grande analogie de structure entre la silice vitreuse et les variétés cristallines de SiO_2 , sans qu'il soit cependant possible de proposer un modèle structural défini. Les résultats de Florinskaya (5) dans ce domaine s'écartent quelque peu des données généralement admises. Selon cet auteur, les spectres infrarouges de la silice vitreuse montrent parfois des fins détails qui prouveraient l'existence, dans la silice vitreuse, de cristallites de quartz, de tridymite ou de cristobalite.

Nous ne croyons pas devoir retenir ces interprétations qui semblent reposer sur des bases insuffisantes. Dans un certain nombre de cas en effet, ces « fins détails » représentent des variations de transmission inférieures à 1 %, ne sont pas reproductibles et n'ont pas été retrouvés par d'autres auteurs travaillant avec une résolution au moins égale à celle utilisée par Florinskaya. Dans le cas du quartz fondu, ces détails disparaissent progressivement au fur et à mesure que l'on élève la température de fusion; il n'y a donc là aucune preuve de l'existence de cristallites de quartz dans la silice

vitreuse, mais bien l'indication d'un phénomène qui est en soi fort intéressant : lorsque l'on porte du quartz à une température quelque peu supérieure à son point de fusion, le liquide obtenu contient encore des motifs du type quartz, et ces fragments de structure sont capables de subsister pendant un temps relativement long ; ils ne disparaissent qu'à des températures très supérieures à la température de fusion.

L'oxyde de germanium vitreux montre un comportement tout à fait parallèle à celui de SiO_2 (3-4) : son spectre est en effet fort semblable à celui de GeO_2 cristallin (variété hexagonale).

Structures en couches et en chaînes.

Le cas de la silice vitreuse est probablement le plus simple que l'on puisse rencontrer ; dès que l'on admet qu'une structure vitreuse est partiellement ordonnée (ce qui est maintenant bien établi par de nombreuses méthodes), il est malaisé de se représenter la silice vitreuse autrement que comme un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 . Il en va tout autrement pour les silicates en couches et en chaînes, où l'intervention d'un ion positif tel que K^+ , Na^+ , Ca^{++} ... complique le problème et rend possible plusieurs types de structures.

Le problème peut se poser simplement de la manière suivante : les éléments fondamentaux de la structure sont-ils conservés lorsqu'un silicate correspondant à un composé défini passe de l'état cristallin à l'état vitreux ; par exemple retrouve-t-on la structure en couches lorsqu'un disilicate tel que $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ passe de l'état cristallin à l'état vitreux.

Zarzycki et Naudin (4) ont récemment tenté de répondre à cette question en comparant le spectre infrarouge d'une série de verres simples avec les spectres théoriques déduits de la théorie de Stépanov et Prima (6). Cette théorie ne tenant pas compte des vibrations de déformation est nécessairement limitée au domaine des fréquences fondamentales élevées (1200-900 cm^{-1}), qui sont à peu près indépendantes de ces vibrations de déformation.

Dans le cas des disilicates $\text{X}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et des digermanates $\text{X}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) pris à l'état vitreux, la concordance entre le spectre observé et le spectre théorique est relativement satisfaisante, et l'on peut admettre que ces substances ont conservé à l'état vitreux la structure en feuillets caractéristiques de l'état cristallin.

Le cas des métagéranates et des métagermanates est moins clair, et ceci pour diverses raisons : le spectre théorique est notablement plus complexe que celui d'un disilicate ; les bandes du spectre expérimental sont plus larges ; et enfin, la carbonatation partielle de l'échantillon provoque l'apparition de bandes parasites. Les

résultats expérimentaux n'excluent pas la présence de chaînes $(\text{SiO}_3)_\infty^{--}$ ou $(\text{GeO}_3)_\infty^{--}$, mais, selon notre opinion, ils ne permettent pas de trancher la question.

Un autre résultat de Stépanov et Prima, confirmé par le travail de Zarzycki et Naudin, est l'existence de deux constantes de forces différentes suivant que l'on a affaire à des liaisons Si-O-Si, ou Si-O ... X : les tétraèdres SiO_4 sont donc déformés.

Examen de cas plus complexes.

Le cas des polysilicates alcalins est encore relativement simple. En effet, les ions alcalins, de faible charge et de grand rayon ionique (sauf Li), ne possèdent qu'un faible champ électrostatique et ne peuvent donc perturber sensiblement la structure et les fréquences de vibration du squelette silicaté. Cette approximation devient probablement insuffisante lorsque la structure contient des ions plus fortement chargés. Les données expérimentales relatives à cet aspect de la question font défaut dans le cas des substances vitreuses ; mais les données spectrales que nous avons obtenues sur les composés cristallins du type (Mn, Ca) SiO_3 confirment ce point de vue. Dans le composé MnSiO_3 (variété cristalline γ), on peut remplacer jusqu'à 25 % de Mn par du Ca sans modifier la structure cristalline (γ), donc sans modifier le mode d'enchaînement des tétraèdres SiO_4 ; on a affaire à une chaîne infinie de périodicité 5. Cependant le remplacement de quantités croissantes de Mn par du Ca s'accompagne de modifications relativement importantes du spectre infrarouge (fig. 3), bien que la structure cristalline reste la même : ces modifications résultent donc d'une influence spécifique du cation.

Comme la théorie ne tient pas compte de ces interactions entre le squelette silicaté et les cations (et il est assez improbable que la chose devienne possible, par suite de la complexité des calculs qui en résulteraient), la comparaison entre la théorie et les résultats expérimentaux perd beaucoup de son sens dès que l'on n'a plus affaire à des cations alcalins.

Nous terminerons ce paragraphe par la comparaison des spectres du composé $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$, qui donne facilement un verre stable. La structure de ce composé n'est pas connue, et le spectre infrarouge ne permet pas de décider si cette structure contient effectivement les groupements Si_2O_7 , que montre la formule brute. Il est bien évident cependant (fig. 4) que les spectres infrarouges de ce composé sont très différents suivant qu'il se trouve à l'état vitreux ou cristallisé, ce qui semble indiquer un changement important de la structure. Nous reviendrons d'ailleurs plus loin sur le cas des verres à forts teneur en titane.

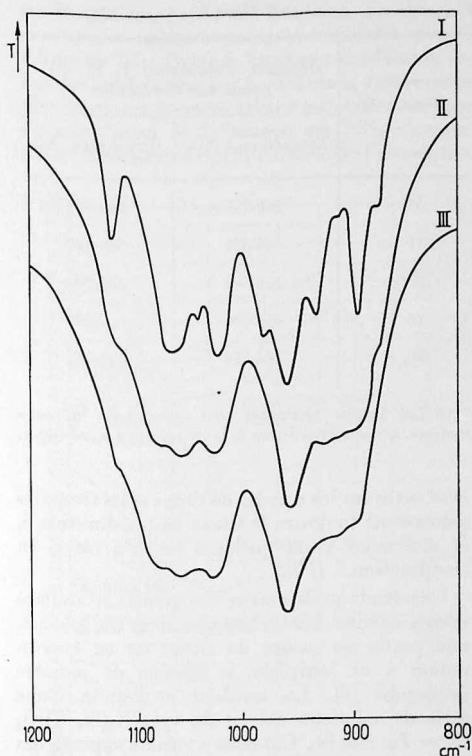


Fig. 3. — Spectres de composés isomorphes du type $[Mn_{(1-x)}Ca_x]SiO_3$ I : $x = 0$
II : $x = 0.10$
III : $x = 0.20$

Existence de composés définis dans un verre de composition complexe

Sous sa forme moderne, la théorie des cristallites (essentiellement défendue par l'école russe) admet que, dans un verre de composition complexe, les cristallites sont formés de composés chimiques définis ou de solutions solides de ces composés, dont la nature est déterminée par le diagramme d'état du système en cause. Par exemple, un verre Na_2O-SiO_2 de composition comprise entre Na_2SiO_3 et $Na_2Si_2O_5$ contiendra des cristallites de ces deux derniers composés. Par contre, les autres théories (réseau continu de Zachariasen; théorie micellaire) considèrent que l'existence de régions plus ou moins ordonnées n'est pas nécessairement liée à la présence de composés chimiques définis.

En principe, ce problème pourrait être résolu par spectrométrie infrarouge : le spectre infrarouge d'un mélange de composés est la somme des spectres infrarouges des composés individuels,

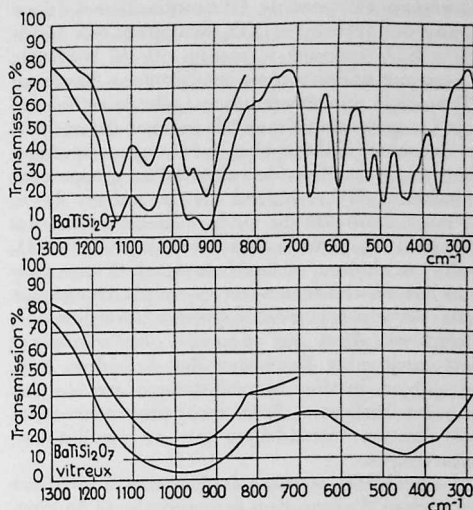


Fig. 4. — Spectres I. R. du composé $BaTiSi_2O_7$, à l'état cristallin et vitreux.

et doit donc être différent du spectre donné par une structure ne correspondant pas à un composé chimique défini.

En pratique, les bandes des substances vitreuses sont toujours larges et se recouvrent mutuellement : les conditions sont donc très défavorables à la mise en évidence de plusieurs composés distincts. En outre, les résultats de Zarzycki et Naudin déjà signalés plus haut (4) ont montré que les spectres des disilicates d'une part, des méta-silicates d'autre part, pris à l'état vitreux, présentaient des ressemblances notables. Il y a donc fort peu d'espoir que la spectrométrie infrarouge permette de mettre en évidence ces deux types de structures lorsqu'ils sont simultanément présents.

Il serait donc impossible de décider par spectrométrie infrarouge si un verre de composition comprise entre $Na_2Si_2O_5$ et Na_2SiO_3 se présente ou non comme un mélange des deux structures vitreuses $Si_2O_5^{--}$ et SiO_3^{--} . Le problème serait à reprendre dans d'autres cas.

Détermination du rôle structural d'un élément susceptible de fonctionner comme formateur ou comme modificateur de réseau

On sait que, à côté des formateurs (Si, B, P, As, Ge) ou des modificateurs de réseau typiques (Na, K, Ca, Ba) existe une catégorie d'éléments à caractère intermédiaire, susceptibles de jouer le rôle de formateur ou de modificateur de réseau. Un tel élément sera considéré comme formateur

de réseau s'il possède la coordination 4, donc donne des tétraèdres XO_4 analogues aux tétraèdres SiO_4 formant le réseau silicaté habituel; il sera considéré comme modificateur de réseau s'il possède une coordination égale ou supérieure à 6. Or, pour un élément de valence déterminée, le domaine d'absorption infrarouge correspondant aux vibrations de valence d'un groupement coordonné XO_n dépend de la valeur de n , et aussi d'ailleurs du mode d'enchaînement des groupes XO_n dans la structure (8) (groupes XO_n isolés, en chaînes, en couches, etc...). Si nous nous limitons provisoirement au cas simple d'un groupe isolé, l'expérience montre que des tétraèdres XO_4 absorbent dans un domaine de fréquences nettement plus élevé que des octaèdres XO_6 , ce qui se justifie immédiatement par le fait que les distances X-O sont plus courtes en coordination tétraédrique que en coordination octaédrique.

Le problème consiste évidemment à identifier les régions d'absorption caractéristiques de groupements tétraédriques XO_4 et octaédriques XO_6 pour une série d'éléments X tels que Ti, Zn, Mg, Al, Fe, susceptibles d'intervenir dans les structures vitreuses à titre d'éléments mixtes (formateurs-modificateurs de réseau). Or, jusqu'en ces dernières années, on ne connaissait pas de méthode d'identification des bandes d'un silicate, et l'on ne possédait pratiquement aucune donnée sur les domaines d'absorption correspondant à des groupements coordonnés tétraédriques tels que TiO_4 , ZnO_4 ou MgO_4 .

L'étude systématique d'une série d'orthosilicates cristallins nous a récemment conduit à une méthode assez générale d'identification des bandes, et il est devenu possible de déterminer les régions d'absorption correspondant à une série de groupements coordonnés (9). Quelques-unes de ces données sont reprises dans le tableau I : il apparaît clairement que, pour un élément X donné, les domaines d'absorption infrarouges sont très différents suivant que l'on a affaire à des tétraèdres XO_4 ou à des octaèdres XO_6 . Ces données peuvent à présent être étendues à l'étude de la coordination de ces mêmes éléments dans les structures vitreuses. Il faudra cependant s'attendre à ce que l'élargissement des bandes diminue beaucoup la sensibilité de la méthode.

A titre d'exemple, nous reprendrons avec quelques détails le cas du titane, que nous avons pu étudier systématiquement.

A l'origine, le problème se présentait comme assez complexe : non seulement on ne connaissait pas le domaine d'absorption infra-rouge des groupes TiO_4 ou TiO_6 isolés, mais on n'avait aucune preuve définitive, cristallographique ou autre, de la possibilité d'existence de tétraèdres TiO_4 ; en fait, les données cristallographiques

Tableau I

Élément X	Domaine d'absorption I. R. (*) pour une coordination	
	Tétraédrique XO_4	Octaédrique XO_6
Al	850-750 cm^{-1}	500-350 cm^{-1}
Ti	800-650	500-400
Fe ^{III}	650-600	400-300
Zn	650-500	~300
Mg	700-550	450-350

(*) Les limites indiquées sont évidemment approximatives, surtout dans le cas de la coordination octaédrique.

existantes sur les oxydes de titane et les titanates montraient toujours le titane en coordination 6, et seulement dans quelques cas très rares, en coordination 5 (10).

Une étude préliminaire des grenats titanifères nous a conduit à conclure que, dans ces grenats, une partie au moins du titane est en coordination 4 et remplace le silicium de manière isomorphe (8). La synthèse et l'étude d'une série de solutions solides du type $X_2(Si, Ti)O_4$ ($X = Zn, Ba, Sr, Ca$) nous a ensuite apporté des preuves indiscutables du remplacement isomorphe du silicium par le titane. Enfin, l'orthotitanate de baryum lui-même possède un spectre infrarouge très particulier, tout à fait différent de celui des autres titanates (dans lesquels le titane possède la coordination octaédrique) : ce spectre indique clairement une coordination tétraédrique du titane (11). Cette première étape du travail expérimental a donc prouvé que le titane peut occuper des sites tétraédriques dans une série de composés cristallins; ces résultats indiquent d'autre part que le domaine d'absorption des tétraèdres TiO_4 se situe généralement dans la région 700-800 cm^{-1} .

La seconde étape du travail consiste à étudier une série de verres au titane et à rechercher si ces verres montrent, dans la région 700-800 cm^{-1} , une absorption dont l'intensité croît avec la teneur en titane. Nous avons choisi pour cela des verres à très haute teneur en TiO_2 (jusqu'à 50 moles % de TiO_2); ce choix était dicté par les considérations suivantes : 1° la méthode sera probablement peu sensible par suite du caractère diffus des bandes; 2° tous les verres à teneur élevée en SiO_2 possèdent une bande de moyenne intensité vers 780 cm^{-1} ; cette bande se situe dans le même domaine spectral que la bande TiO_4 , et peut donc éven-

tuellement masquer cette dernière. La figure 5 montre les spectres de trois verres à teneur élevée en TiO_2 . Outre la largeur considérable des bandes (phénomène sur lequel nous reviendrons plus loin), ces spectres montrent clairement que l'augmentation de la teneur en TiO_2 s'accompagne d'un accroissement notable de l'absorption

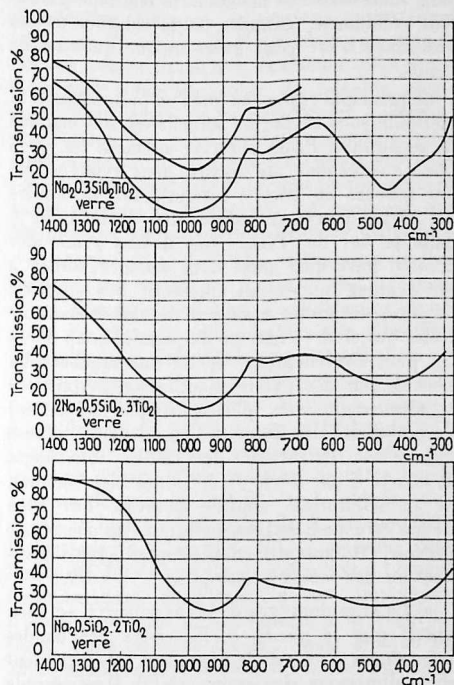


Fig. 5. — Spectres I. R. de 3 verres à teneurs croissantes en TiO_2

dans tout le domaine $800-400\text{ cm}^{-1}$. Dans la région $800-650\text{ cm}^{-1}$ en particulier, l'évolution du spectre quand la teneur en TiO_2 augmente est caractérisée par les points suivants : a) une disparition progressive de la bande centrée vers 785 cm^{-1} . Cette bande, d'intensité modérée dans un verre de composition courante (environ 70 moles % de SiO_2) (fig. 6) est déjà fortement affaiblie dans le verre $Na_2O.3SiO_2.TiO_2$ (donc 60 moles % de SiO_2 et 20 moles % de TiO_2) et a complètement disparu dans le verre $Na_2O.SiO_2.2TiO_2$ (25 moles % de SiO_2 et 50 moles % de TiO_2). Cette bande, qui existe dans la silice vitreuse et les verres dont la teneur en SiO_2 est supérieure à 50 % est par contre absente dans les verres dont la composition correspond à un métasilicate (50 moles % de SiO_2) : son affaiblissement et sa disparition correspondent donc à une dépolymérisation progressive du

squelette silicaté. b) l'augmentation progressive d'une absorption s'étendant dans tout le domaine $600-800\text{ cm}^{-1}$, mais paraissant centrée aux environs de $700-750\text{ cm}^{-1}$. Dans les verres à teneur modérée en TiO_2 (25-30 moles %), l'observation du profil de cette bande est gênée par le voisinage de la bande 785 cm^{-1} dont il vient d'être question. Mais cette bande est bien apparente (encore qu'elle soit très large) dans le verre à très haute teneur en TiO_2 (50 moles %). Cette absorption est manifestement liée à la présence du titane ; d'autre part, nous avons montré plus haut que, dans une série de composés cristallins, ce domaine d'absorption correspond à des tétraèdres TiO_4 . Dès lors, il devient difficile d'échapper à la conclusion que, dans ces verres, une partie au moins du titane est en coordination tétraédrique et joue le rôle de formateur de réseau.

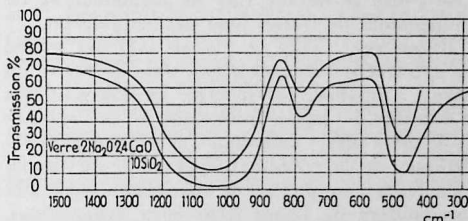


Fig. 6. — Spectre I. R. d'un verre $Na_2O-CaO-SiO_2$ de composition courante.

On peut considérer a priori qu'une partie seulement du titane est en coordination tétraédrique, le restant se trouvant en coordination octaédrique, qui est la coordination habituelle du titane dans les composés cristallins. Nous avons d'autre part montré, sur des bases semi-empiriques, que les octaèdres TiO_6 « libres » (c'est-à-dire non organisés en un réseau tridimensionnel comme dans TiO_2) doivent absorber dans la région 500 cm^{-1} (8). C'est donc dans le domaine des basses fréquences ($600-300\text{ cm}^{-1}$) qu'il faut rechercher la présence éventuelle de titane en coordination octaédrique. La situation est cependant compliquée par le fait que tous les silicates (cristallins ou vitreux) possèdent une ou plusieurs bandes d'absorption relativement intenses dans la région 500 cm^{-1} : ces bandes correspondent à des vibrations de déformation des tétraèdres SiO_4 , et leur intensité est suffisante pour masquer la présence des bandes TiO_6 .

Ici, c'est la considération du profil des bandes et de leurs intensités relatives qui nous permettra de tirer des conclusions quant à la présence de bandes TiO_6 . Dans le verre exempt de titane (fig. 6) la bande 500 cm^{-1} est nettement moins intense que la bande 1000 cm^{-1} ; ceci correspond d'ailleurs à un phénomène habituel en spectro-

métrie infrarouge : les bandes correspondant aux vibrations de déformation d'un groupement donné sont presque toujours moins intenses que les bandes correspondant aux vibrations de valence de ce même groupement. Deux phénomènes accompagnent l'introduction de quantités croissantes de TiO_2 : un élargissement considérable du domaine d'absorption situé vers 500 cm^{-1} , et un accroissement assez important de l'intensité relative de cette absorption. Dans le verre $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 2 TiO_2$, les bandes 950 et 500 cm^{-1} possèdent des intensités approximativement équivalentes. La présence de titane en coordination octaédrique donne évidemment une interprétation immédiate de cette évolution du spectre.

L'étude infrarouge de verres à haute teneur en titane a donc permis d'y montrer la présence simultanée des coordinations 4 et 6 du titane, c'est-à-dire le double rôle de formateur et de modificateur de réseau joué par cet élément.

Récemment, Trap et Stevels (12) ont publié les spectres infrarouges d'une série de verres au titane. Toutefois, ces spectres ne couvrent pas le domaine des basses fréquences, et en l'absence de données sur les domaines d'absorption caractéristiques de la coordination 4 ou 6 du titane, les auteurs n'ont pu tirer de conclusions quant à la coordination du titane dans leurs échantillons.

La méthode de travail que nous venons d'appliquer au cas des verres titanifères est en principe générale, et doit permettre d'étudier la coordination d'un certain nombre d'éléments dans les structures vitreuses ; sont exclus toutefois les métaux alcalins et alcalino-terreux dont les liaisons avec l'oxygène sont fortement ioniques : les bandes infrarouges correspondantes doivent être extrêmement larges et situées dans le domaine des très basses fréquences : il y a donc fort peu d'espoir que la spectrométrie infrarouge puisse résoudre la question encore controversée de savoir si l'entourage de ces ions est complètement désordonné ou non.

Par contre, des ions tels que Mg^{++} ou Zn^{++} donnent naissance à des bandes situées dans des régions encore accessibles, et caractéristiques de la coordination de ces ions (se reporter au tableau I) ; l'étude de verres contenant, soit du magnésium, soit du zinc, nous a montré qu'une partie au moins de ces éléments était en coordination tétraédrique et jouait donc le rôle de formateur de réseau.

Il reste évidemment une somme considérable de travail à effectuer pour étendre systématiquement ces résultats à une série d'autres éléments. Comme nous l'avons souligné au début de ce paragraphe, ce travail comporte nécessairement deux phases : tout d'abord, la détermination des régions d'absorption infrarouges correspondant à l'élément choisi, dans un état de coordi-

nation donné ; cette détermination ne peut se faire que par l'étude d'une série de composés cristallins appropriés et de leurs solutions solides (9) ; ensuite, la recherche de ces mêmes régions d'absorption dans une série de verres contenant des proportions variables de l'élément considéré. Ce travail peut d'ailleurs être fort long, mais les bases mêmes de la méthode paraissent solidement établies, et la solution de ces problèmes n'est plus guère qu'une question de temps.

Le principal reproche que l'on puisse faire à la méthode sous sa forme actuelle est son manque de sensibilité. Pour observer aisément les effets que nous venons de décrire, nous avons utilisé des teneurs en oxyde intermédiaire de l'ordre de 20 %, pouvant même aller jusqu'à 50 % dans le cas de TiO_2 . Mais il faut remarquer d'autre part que nous nous sommes bornés à un examen purement qualitatif des spectres, les interprétations résultant de variations spectrales qui sont évidentes du premier coup d'œil. On peut évidemment espérer une amélioration sensible par une étude quantitative, portant sur la mesure (et non plus la simple estimation) de l'intensité des bandes. Cependant, la mesure précise de l'intensité des bandes infrarouges se heurte à une série de difficultés bien connues, et l'amélioration espérée pourrait fort bien ne pas être aussi substantielle que l'on pourrait le prévoir. Il faut en effet compter avec l'intervention des facteurs suivants :

a) La granulométrie de l'échantillon : il est bien établi que le profil et l'intensité des bandes infrarouges d'un solide dépendent très fortement de la dimension des grains (13-17). Il est possible que ces effets soient partiellement atténués lorsque les bandes sont très larges (ce qui est le cas de la plupart des verres), mais en tout état de cause, le phénomène n'a pas encore été étudié dans ce cas particulier. On peut également espérer réduire ces effets en faisant, non pas des mesures absolues d'intensité (ce qui est toujours très difficile), mais des mesures relatives consistant à étudier le rapport d'intensité de 2 ou plusieurs bandes. Quoi qu'il en soit, il y a là un facteur fort gênant, dont l'intervention doit certainement réduire la précision des résultats, mais dans une mesure qu'il est actuellement impossible d'évaluer.

b) Le caractère très diffus des bandes est la source d'inconvénients beaucoup plus graves. En effet, la meilleure méthode de mesure des intensités consiste à mesurer, non pas simplement l'absorption maximum, mais l'absorption intégrée correspondant à toute la surface de la bande. Le procédé ne comporte pas de difficultés majeures pour une bande isolée ; il reste applicable à des bandes qui se recouvrent partiellement,

pour autant que le degré de recouvrement ne soit pas trop important et que le profil de ces bandes soit symétrique. Malheureusement, ces conditions ne sont que très rarement respectées dans le cas des verres : la largeur des bandes a pour conséquence des recouvrements relativement importants, et leur profil fréquemment asymétrique ne permet pas de décomposer la zone d'absorption commune en régions appartenant à l'une ou l'autre bande. Il est clair que, dans le cas des verres titanifères examinés plus haut, il est tout à fait impossible de calculer, même approximativement, la surface propre à chacune des bandes. La seule méthode possible reste alors la mesure de la transmission en une série de points convenablement choisis (correspondant à des maxima d'absorption), en espérant que ces mesures fourniront des données utilisables.

L'interprétation de faibles variations de l'intensité d'une bande en fonction de la teneur en un élément donné n'est d'ailleurs pas immédiate. En effet, si une bande liée aux vibrations SiO_4 augmente d'intensité avec la teneur en un certain élément X, deux interprétations sont possibles : ou bien l'élément X donne naissance à une bande qui se superpose à la bande SiO_4 initialement présente, augmentant ainsi son intensité apparente; la position de cette bande donnera des renseignements sur la coordination de X; ou bien l'introduction de X, en modifiant l'entourage des groupes SiO_4 modifie aussi l'intensité intrinsèque des bandes SiO_4 . Lorsque l'accroissement de l'intensité est important, il correspond très probablement à la superposition d'une nouvelle bande; mais lorsque les effets observés sont faibles, il est actuellement impossible de choisir entre les deux hypothèses : on ne connaît pratiquement rien de l'influence d'un ion étranger sur l'intensité intrinsèque des bandes SiO_4 .

Ici encore, le travail à accomplir ne manque pas, tant pour établir une relation entre la granulométrie de l'échantillon et le profil des bandes, que pour rechercher l'influence des constituants étrangers, sur l'intensité intrinsèque des bandes SiO_4 .

Répartition des formateurs de réseau dans un verre contenant plusieurs formateurs

Deux possibilités peuvent être envisagées a priori : ou bien les ions formateurs sont répartis dans le réseau vitreux de manière statistique : ce cas correspond bien au modèle du réseau désordonné proposé par Zachariasen (18); ou bien les ions formateurs sont groupés en micelles ne contenant qu'un seul type de formateur : cette seconde possibilité est conforme à la théorie des cristallites. Au point de vue infrarouge,

la dispersion des fréquences sera évidemment beaucoup plus grande dans le premier cas que dans le second.

Parmi les verres à plusieurs formateurs de réseau, seuls les verres du type borosilicate paraissent avoir été bien étudiés du point de vue structural. En particulier, il est bien établi que ces verres possèdent une tendance marquée à former deux phases, que l'on peut facilement mettre en évidence par le microscope électronique (19). Ces verres constituent un cas typique où les deux formateurs de réseau sont séparés (20). Dans un verre commercial du type pyrex, le microscope électronique ne montre qu'une seule phase; mais, il est probable que l'on y retrouve la tendance très marquée du bore et du silicium à former des micelles distinctes. Effectivement, le spectre infrarouge d'un verre pyrex ne montre aucun élargissement des bandes par rapport à un verre conventionnel $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ (fig. 6 et 7). Les résultats sur la structure des verres du type borosilicate sont considérés par l'école russe comme un argument essentiel en faveur de la théorie des cristallites.

Nos propres résultats sur les verres au titane montrent cependant combien il serait dangereux de vouloir étendre ces conclusions à d'autres verres contenant plusieurs formateurs de réseau.

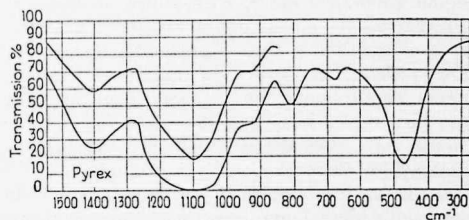


Fig. 7. — Spectre I. R. d'un verre commercial Pyrex (la bande centrée vers 1400 cm^{-1} est due au bore en coordination 3)

Dans les verres à haute teneur en titane, le caractère extrêmement diffus des bandes (fig. 5) indique une dispersion considérable des énergies de liaison, ce qui ne peut guère s'expliquer que par une répartition statistique des tétraèdres SiO_4 et TiO_4 dans le réseau vitreux. On notera d'autre part que la bande de haute fréquence habituellement observée vers 1050 cm^{-1} dans les verres à teneur normale en SiO_2 se trouve décalée vers 950 cm^{-1} dans le spectre du verre $\text{Na}_2\text{O.SiO}_2.2\text{ TiO}_2$; cette valeur proche de celle observée dans les orthosilicates, indique une dépolymérisation importante du réseau silicaté, ce qui concorde également avec une répartition désordonnée des tétraèdres SiO_4 et TiO_4 . Enfin, la cristallogénie nous fournit un troisième argument, indirect cette fois : les tétraèdres TiO_4 ne paraissent pas susceptibles de s'associer

mutuellement par mise en commun d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène pour former des chaînes ou des réseaux tridimensionnels : dans les rares structures actuellement connues où existent des tétraèdres TiO_4 (11), ces tétraèdres sont « isolés » (c'est-à-dire ne sont pas mutuellement soudés); et dans toutes les structures contenant des « ponts » $Ti-O-Ti$ (TiO_2 et métatitanates en particulier), le titane est en coordination octaédrique (on connaît en outre quelques cas où le titane possède la coordination 5) (10).

Il est donc très probable que, dans les verres à forte teneur en titane, les tétraèdres SiO_4 et TiO_4 ne forment pas des micelles séparées, mais au contraire sont répartis dans le réseau de manière plus ou moins désordonnée. Ces verres sont donc proches du modèle proposé par Zachariasen.

L'eau dans le verre

On sait que les verres contiennent fréquemment de faibles quantités d'eau (0,1 à 0,01 % en poids), et la spectrométrie infrarouge constitue une méthode de choix pour l'étude de ce problème. En effet, l'eau et les groupements OH possèdent des bandes d'absorption dans la région 2500-3800 cm^{-1} , c'est-à-dire un domaine spectral où les constituants essentiels du verre ne sont que faiblement absorbants, même sous une épaisseur de l'ordre du millimètre : le problème expérimental se présente donc sous un jour favorable, bien que la teneur en eau des verres soit généralement faible. Les premiers travaux ont montré que l'eau était dispersée à l'échelle moléculaire dans toute la masse du verre; elle n'est donc pas présente, ni sous forme de vésicules microscopiques, ni sous forme de film adsorbé en surface (l'existence d'un film de surface est pratiquement certaine, mais ce film ne représente qu'un faible pourcentage de l'eau totale). Toutefois la principale contribution dans ce domaine a été récemment apportée par Scholze (21).

Dans le domaine spectral 3800-2500 cm^{-1} , les verres peuvent donner naissance à trois bandes d'absorption, situées respectivement dans les régions 3400-3600, 2700-3000 et ~ 2350 cm^{-1} . Seule la première de ces régions avait été attribuée à des groupements OH, les deux suivantes étant considérées comme provenant des ions CO_3^{--} et de CO_2 dissous respectivement (22). Les travaux de Scholze ont démontré que les trois bandes doivent être attribuées aux groupements OH (ces bandes disparaissent en effet si l'on fond le verre en atmosphère sèche; elles réapparaissent toutes les trois après une fusion en atmosphère humide; enfin, elles ne sont pas modifiées après fusion en présence de CO_2).

La présence de trois bandes distinctes correspondant à des groupements OH indique l'existence d'atomes d'hydrogène structuralement différents. En effet, l'étude de nombreux composés cristallins contenant des groupes OH a montré que l'hydrogène possède une tendance marquée à former des liaisons secondaires avec un oxygène voisin : on obtient ainsi des structures du type $-O-H \dots O$, habituellement désignées sous le nom de « liaisons hydrogène » ou « ponts hydrogène ». Il existe d'ailleurs une relation relativement précise entre la fréquence infra-rouge du groupement OH, et la distance $O-O$, de sorte que cette distance peut être déduite de la mesure de la fréquence infrarouge du groupe OH (23) : la première des bandes (~ 3500 cm^{-1}) mentionnée plus haut correspond à une distance $O-O$ de l'ordre de 2,95 Å, et à une liaison secondaire $H \dots O$ peu énergétique ($\sim 2,2$ k cal/mole); par contre, la troisième bande (~ 2350 cm^{-1}) correspond à une distance $O-O$ relativement très courte ($\sim 2,55$ Å) et à une liaison $H \dots O$ beaucoup plus énergétique (~ 10 kcal/mole) (23).

D'autre part, les travaux de Scholze ont montré que les intensités relatives de ces trois bandes peuvent varier considérablement en fonction de la composition du verre. La bande de haute fréquence (environ 3500 cm^{-1}) est largement prédominante dans les verres à haute teneur en silice (et d'une manière générale, les verres à haute teneur en formateur de réseau) : c'est la seule bande présente dans la silice vitreuse. Au fur et à mesure que la teneur en modificateur de réseau augmente, son intensité relative diminue considérablement, en même temps qu'elle se déplace vers les basses fréquences; corrélativement, on observe un accroissement important de l'intensité de la bande située vers 2700-2800 cm^{-1} . De plus, l'évolution observée dépend, non seulement de la quantité de modificateur de réseau, mais également de la nature même du modificateur : l'effet maximum est obtenu avec le potassium, c'est-à-dire l'élément pour lequel le caractère modificateur de réseau est le plus accusé. Les variations observées possèdent un caractère réellement systématique et, selon l'auteur, sont directement liées à la structure des verres. Le verre de silice possède une structure relativement « ouverte », d'où la présence exclusive de groupes OH non liés (ou faiblement liés) par ponts hydrogène. L'introduction d'un modificateur de réseau comble partiellement les vides, et d'autre part, fait apparaître des atomes d'oxygène « libres » (c'est-à-dire non liés à deux atomes de silicium) par une réaction du type :

$$\begin{array}{ccc} \equiv Si - O - Si \equiv + Na_2O \rightarrow & \equiv Si - O - Na + \\ \downarrow & Na - O - Si \equiv & \downarrow \\ \text{oxygène « ponté »} & & \text{oxygène « libre »} \end{array}$$

Or, un atome d'oxygène « libre » est beaucoup plus apte qu'un atome d'oxygène « ponté » à former des liaisons hydrogène courtes. Ces deux facteurs (diminution des espaces vides, et accroissement du nombre d'atomes d'oxygène « libres ») favorisent la formation de ponts hydrogène relativement courts, d'où l'évolution observée.

Conclusions

Des travaux récents de divers auteurs et de nos propres recherches, il ressort que la spectrométrie infrarouge peut apporter des renseignements à caractère fondamental sur la structure des verres. Ces renseignements portent actuellement sur les points suivants :

1) Une éventuelle analogie de structure entre les états cristallin et vitreux pour un composé pur : nous avons vu que cette analogie, pratiquement certaine pour la silice et probable pour certains silicates très simples, semble disparaître dans des composés complexes.

2) Par sa nature même, le spectre infrarouge peut nous donner des renseignements directs sur la coordination d'un ion donné : d'où la possibilité de déterminer le rôle structural (formateur ou modificateur de réseau) d'un oxyde à caractère intermédiaire.

3) La répartition, ordonnée ou statistique, des formateurs de réseau dans un verre contenant 2 ou plusieurs formateurs. Ces deux possibilités existent effectivement, la première dans les borosilicates, la seconde dans les verres à forte teneur en titane.

4) Le rôle structural de l'eau dans les verres : l'eau est en réalité présente sous forme de groupements OH, diversement liés à la structure suivant la composition du verre.

Il se dégage une leçon importante de ces résultats : nous devons renoncer à une théorie unique de la structure des verres. Si la théorie des cristallites sous sa forme moderne paraît applicable, en première approximation du moins, à des verres très simples ; si certains verres plus complexes du type borosilicate paraissent également posséder une structure relativement bien ordonnée, les exemples traités plus haut nous ont montré que d'autres types de verres complexes sont beaucoup moins ordonnés et se rapprochent

du modèle de Zachariasen. Il ne faut donc plus se demander si l'état vitreux relève de la théorie des cristallites ou de la théorie du réseau désordonné : ces deux types de structures sont effectivement représentés.

Cependant, en dépit de ses possibilités incontestables, la méthode infrarouge présente encore des points faibles évidents :

1) Le spectre infrarouge ne permet pas de déceler les ions typiquement modificateurs (Na, K, Ca, Ba) et ne peut donc donner aucun renseignement sur le degré d'ordre ou de désordre qui préside à la répartition de ces ions. Il n'est pas exclu toutefois que l'étude du domaine des très basses fréquences apporte des renseignements sur ce problème.

2) La méthode est encore essentiellement qualitative, et par conséquent peu sensible. Ici, les possibilités d'amélioration sont presque certaines, et l'exploration de ce domaine sera probablement fructueuse. Cependant, comme nous l'avons montré plus haut, l'étude quantitative ou semi-quantitative de l'intensité des bandes se heurte à de nombreuses difficultés de principe. Seul un travail vraiment systématique (et qui sera nécessairement fort long) permettra de mettre en évidence les principaux facteurs en cause.

3° Le nombre de verres actuellement bien étudiés par spectrométrie infrarouge est fort restreint. Ici encore, il reste un travail considérable à accomplir si l'on désire vraiment tirer parti des possibilités de la méthode.

Ces points faibles ne constituent donc pas à proprement parler des objections : ils indiquent simplement que l'application de la spectrométrie infrarouge à l'étude structurale des verres est en plein essor et que l'intérêt de la méthode est, non pas dans son passé, mais dans son avenir.

Remerciements

Nous remercions vivement M. P. Gilard et M. P. Migeotte, Directeur et Sous-Directeur de l'Institut National du Verre, qui ont bien voulu faire préparer la plupart des verres qui ont servi à cette étude. Nous remercions également le Fonds National de la Recherche Scientifique pour l'octroi d'un mandat d'associé et d'un crédit aux chercheurs.

BIBLIOGRAPHIE

1. I. Simon et H. McMahon. — *J. Chem. Phys.*, **21**, 23, 1953.
2. J. Reitzel. — *J. Chem. Phys.*, **23**, 2407, 1955.
3. E. Lippincott et al. — *J. Research Nat. Bur. Standards*, **61**, 61, 1958.
4. J. Zarzycki et F. Naudin. — *Verres et Réfractaires*, 1960, n° 3.
5. V. Florinskaya et R. Pechenkina. — Symposium sur la structure du Verre, Leningrad 1953 ; traduction anglaise, New-York 1959, p. 55.
6. B. Stepanov et A. Prima. — *Opt. i Spekr.*, **4**, 734, 1958, 5, 15, 1958.
7. F. Liebau, M. Sprung et E. Thilo. — *Zts. anorg. Chem.*, **297**, 213, 1958.

8. P. Tarte. — *Silicates Industriels*, 1960, 171.
 9. P. Tarte. — Communication présentée au 5^e Congrès de Spectroscopie Moléculaire, Amsterdam 1961.
 10. S. Andersson et A. Wadsley. — *Nature*, 187, 499, 1960.
 11. P. Tarte. — Résultats en cours de publication.
 12. H. Trap et J. Stevels. — *Physics and Chem. of Glasses*, 1, 181, 1960.
 13. R. Henry. — *J. Opt. Soc., Am.* 38, 775, 1948.
 14. H. Primas et H. Gunthard. — *Helv. Chim. Acta*, 37, 360, 1954.
 15. R. Lejeune et G. Duyckaerts. — *Spectrochim. Acta*, 6, 194, 1954.
 16. G. Duyckaert. — *Spectrochim. Acta*, 7, 25, 1955.
 17. J. Bonhomme. — *Spectrochim. Acta*, 7, 32, 1955.
 18. W. Zachariassen. — *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3841, 1932.
 19. W. Vogel. — *Glastechn. Ber.*, 31, 15, 1958.
 20. E. Porai-Koshits. — Symposium sur la Structure du Verre, Léningrad 1953 ; Traduction anglaise, New-York 1959, p. 28.
 21. H. Scholze. — *Glastechn. Ber.*, 32, 81, 1959 ; 32, 149, 1959.
 22. J. Florence et al. — *J. Res. Nat. Bureau Stand.*, 45, 121, 1950.
 23. E. Lippincott et R. Schroeder. — *J. Chem. Phys.*, 23, 1099, 1955.
-