

Académie royale de Belgique

Koninklijke Academie van België

BULLETIN

DE LA

CLASSE

DES SCIENCES



MEDEDELINGEN

VAN DE

KLASSE DER

WETENSCHAPPEN

5^e Série. — Tome XLVI5^{de} Reeks. — Boek XLVI

1960 — 3

EXTRAIT — UITTREKSEL

Recherches sur le spectre infra-rouge des silicates.
 Le comportement de la vibration antisymétrique
 de valence dans des solutions solides
 orthosilicates-orthogermanates

PAR

P. TARTE

Institut de Chimie Générale-Université de Liège.

BRUXELLES
 PALAIS DES ACADÉMIES
 RUE DUCALE, 1

BRUSSEL
 PALEIS DER ACADEMIËN
 HERTOGSSTRAAT, 1

1960

CHIMIE GÉNÉRALE

Recherches sur le spectre infra-rouge des silicates.

Le comportement de la vibration antisymétrique de valence
dans des solutions solides orthosilicates-
orthogermanates.

par P. TARTE (*),

Institut de Chimie Générale-Université de Liège.

Résumé. — La fréquence fondamentale ν_3 de l'ion SiO_4 en solution solide diluée dans un orthogermanate donne généralement naissance à 3 bandes d'absorption IR. Cette multiplicité résulte d'une déformation de l'ion SiO_4 , déformation qui dépend elle-même du type de structure dans lequel l'ion est engagé.

Cet effet n'apparaît clairement que dans les solutions solides diluées.

INTRODUCTION.

Des considérations classiques (voir par exemple G. Herzberg) [1], conduisent à attribuer à une molécule ou à un ion tétraédrique régulier XO_4 quatre modes distincts de vibration ; au mode ν_3 (vibration antisymétrique de valence) correspondent généralement la fréquence la plus élevée et une absorption intense dans l'infra-rouge. Dans le cas de l'ion SiO_4^{4-} des orthosilicates, cette absorption, connue depuis longtemps, est observée dans le domaine 1000-800 cm^{-1} .

L'étude du spectre infra-rouge de plusieurs dizaines d'orthosilicates nous a cependant montré une étonnante diversité,

(*) Associé du Fonds National de la Recherche Scientifique.

(**) Présenté par M. L. D'Or.

aussi bien dans le profil que dans le nombre des bandes observées dans cette région. La figure 1 donne un aperçu, fort sommaire d'ailleurs, de cette diversité, et la question se pose évidemment de savoir quelles en sont les causes.

Deux facteurs déterminants doivent être envisagés : 1) une déformation de l'ion SiO_4 , avec pour conséquences la disparition de la dégénérescence triple du mode ν_3 . 2) le type de symétrie de la maille-unité, et le nombre de molécules qu'elle contient. Ces considérations, d'ailleurs classiques, ont été appliquées par Wickersheim et al. [4] à l'interprétation du spectre infrarouge des grenats. Nous les reprendrons rapidement dans le cas plus général envisagé ici.

Origine de la multiplicité des bandes correspondant à la fréquence ν_3 .

1) Le mode de vibration ν_3 étant triplement dégénéré, on n'observera une bande unique que si l'ion SiO_4 conserve une symétrie tétraédrique parfaitement régulière (groupe de symétrie T_d). Si l'ion est déformé, le degré de symétrie est abaissé et la dégénérescence est partiellement ou totalement levée. Une diminution de la symétrie du groupe T_d au groupe C_{3v} provoquera la séparation de ν_3 en deux niveaux, l'un non dégénéré ν_{3a} , l'autre doublement dégénéré ν_{3bc} ; un nouvel abaissement de la symétrie (passage du groupe C_{3v} au groupe C_{2v}) provoquera la séparation de ν_{3bc} en ses deux niveaux non dégénérés ν_{3b} et ν_{3c} [2]. Si l'écart à la symétrie tétraédrique est suffisant, on doit donc observer trois bandes, d'ailleurs situées dans la même région spectrale.

2) Si la maille-unité contient plusieurs ions SiO_4 , il apparaîtra de nouveaux niveaux vibratoires dont le nombre et l'activité en infra-rouge seront déterminés par le nombre d'ions SiO_4 contenus dans une maille, et par le type de symétrie de cette maille.

Ces facteurs interviennent fréquemment, et simultanément, dans les solides cristallins : les ions complexes y sont souvent déformés ; et, chez les silicates au moins, la maille-unité contient

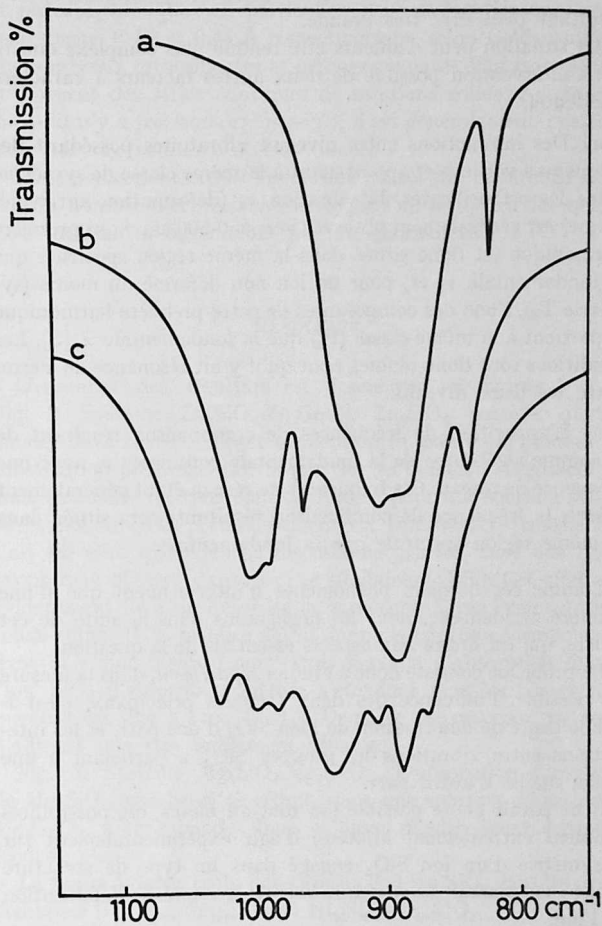


FIG. 1. — Spectres de quelques orthosilicates dans la région 1100-800 cm⁻¹ (fondamentale ν_3)

a Ba₂SiO₄

b Mg₂SiO₄

c Ca₂Mg(SiO₄)₂

presque toujours plusieurs ions SiO_4 . La complexité du spectre résultant peut être très grande.

La situation peut d'ailleurs être rendue plus complexe encore par l'intervention possible de deux autres facteurs à caractère accidentel.

a) Des interactions entre niveaux vibratoires possédant des fréquences voisines et appartenant à la même classe de symétrie. Dans les orthosilicates, la vibration ν_4 (déformation antisymétrique) est généralement observée vers $450\text{-}500\text{ cm}^{-1}$; sa première harmonique est donc située dans la même région spectrale que la fondamentale ν_3 et, pour un ion non déformé du moins (symétrie T_d), l'une des composantes de cette première harmonique appartient à la même classe (F_2) que la fondamentale ν_3 [3]. Les conditions sont donc réunies pour qu'il y ait résonance de Fermi entre les deux niveaux.

b) L'apparition de fréquences de combinaison résultant de la somme algébrique de la fondamentale considérée ν_3 avec une fréquence de réseau. Ces fréquences de réseau étant généralement basses, la fréquence de combinaison résultante sera située dans la même région spectrale que la fondamentale.

Comme ces derniers phénomènes n'interviennent que d'une manière accidentelle, nous les négligerons dans la suite de cet article, qui est limité aux aspects essentiels de la question.

Le problème consiste donc à étudier *séparément*, dans la mesure du possible, l'influence des deux facteurs principaux, c'est-à-dire le degré de déformation de l'ion SiO_4 d'une part, et les interactions entre vibrations des groupes SiO_4 appartenant à une même maille d'autre part.

Il ne paraît guère possible (ou tout au moins, ces possibilités semblent extrêmement limitées) d'agir expérimentalement sur la symétrie d'un ion SiO_4 engagé dans un type de structure donné: en général, la structure *impose* le degré de déformation de l'ion.

Par contre, il existe une méthode assez générale pour supprimer les interactions entre groupes SiO_4 d'une même maille: c'est l'étude de solutions solides diluées de l'orthosilicate dans l'orthogermanate correspondant. En effet, le silicium et le ger-

manium sont étroitement apparentés au point de vue chimique et physico-chimique ; en particulier, leurs rayons ioniques sont très voisins (0,39 et 0,44 Å respectivement, selon Goldschmidt). De nombreux orthosilicates et orthogermanates sont isomorphes et forment des séries continues de solutions solides ; et même lorsqu'il n'y a pas isomorphisme ⁽¹⁾, il est généralement possible d'obtenir des solutions solides diluées.

Nous avons donc étudié l'évolution du spectre infrarouge d'un certain nombre d'orthosilicates lorsque l'on remplace des quantités croissantes de silicium par du germanium.

RÉSULTATS.

L'essentiel des résultats est donné par les figures 2 à 4. Fig. 2. Système Zn_2SiO_4 - Zn_2GeO_4 . Zn_2SiO_4 possède quatre bandes dans la région spectrale considérée (courbe *a*) ; lors de la substitution progressive de Si par Ge, les bandes s'élargissent et leurs intensités relatives sont modifiées ; pour une solution solide 50 % molaire en Ge, l'élargissement est considérable (courbe *b*) : c'est un effet que nous ne discuterons pas ici, mais que nous avons déjà observé dans des cas similaires [5] [6]. Cet effet est évidemment lié à un désordre de structure. Enfin, une solution solide diluée (1 % molaire de Si) donne la courbe *c*, comportant dans la région 900-950 cm^{-1} trois maxima d'absorption dus à l'ion SiO_4 (l'absorption intense s'étendant vers les basses fréquences est due à l'ion GeO_4). Deux de ces maxima ne sont d'ailleurs que très faiblement séparés.

Fig. 3. Système Mg_2SiO_4 - Mg_2GeO_4 . L'absorption complexe de Mg_2SiO_4 (courbe *a*) se réduit, dans une solution diluée dans Mg_2GeO_4 , à trois bandes fines et assez régulièrement espacées (courbe *c*).

La figure 4 donne enfin l'absorption de l'ion SiO_4 dans les deux composés $Ba_2(Si_{0,01}Ge_{0,99})O_4$ et $Ni_2(Si_{0,01}Ge_{0,99})O_4$.

Le composé de baryum donne une courbe semblable à celle obtenue précédemment (fig. 3), sauf en ce qui concerne la sépara-

⁽¹⁾ Au sens cristallographique du terme.

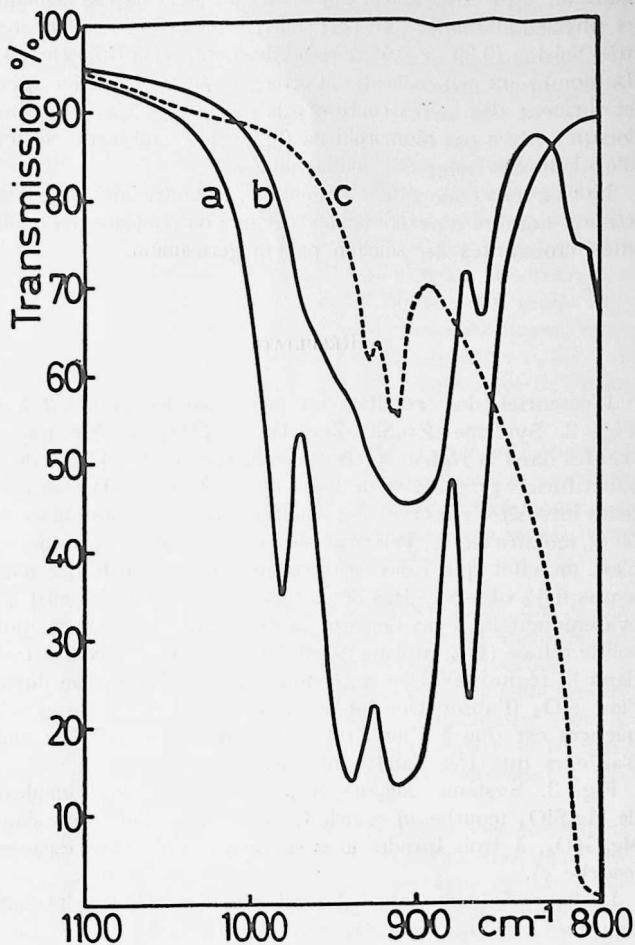


FIG. 2. — Évolution du spectre de l'ion SiO₄ dans les solutions solides Zn₂SiO₄ Zn₂GeO₄

a Zn₂SiO₄ pur

b Zn₂(Si_{0,5}Ge_{0,5})O₄

c Zn₂(Si_{0,01}Ge_{0,99})O₄

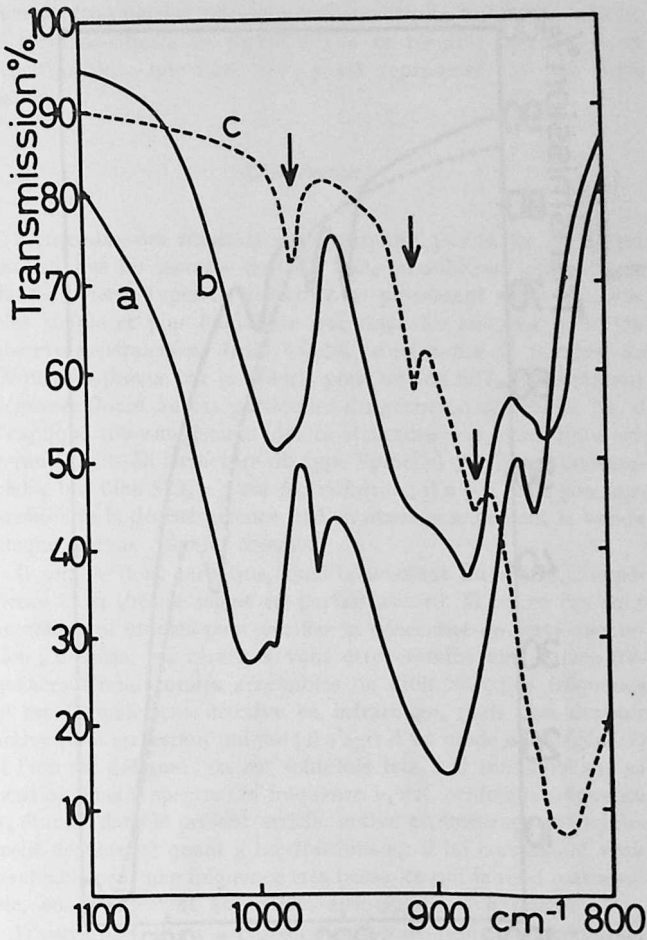


FIG. 3. — Évolution du spectre de l'ion SiO_2 dans les solutions solides Mg_2SiO_4 - Mg_2GeO_4

a Mg_2SiO_4 pur

b $\text{Mg}_2(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{O}_4$

c $\text{Mg}_2(\text{Si}_{0.01}\text{Ge}_{0.99})\text{O}_4$

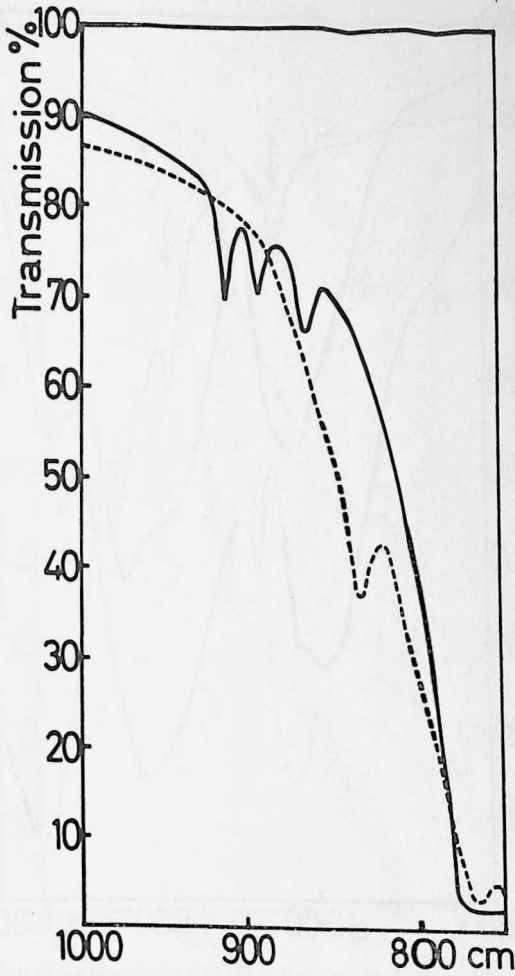


FIG. 4. — Spectre de l'ion SiO_4 en solution diluée

Courbe — $\text{Ba}_2(\text{Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.99})\text{O}_4$ Courbe — $\text{Ni}_2(\text{Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.99})\text{O}_4$

tion des trois bandes, qui est notablement plus faible. Par contre, le germano-silicate de nickel donne ce résultat nouveau — et remarquable — que l'ion SiO_4 y est représenté par une seule bande.

DISCUSSION.

L'ensemble des résultats est synthétisé par la fig. 5. Il est évident que les spectres de l'ion SiO_4 en solution solide diluée dans différents types de structure se présentent d'une manière plus simple et plus homogène que dans les silicates purs. On observe généralement trois bandes, c'est-à-dire le nombre de fréquences prévus par la théorie pour un ion SiO_4 suffisamment déformé. Quant au cas particulier du germano-silicate de Ni, il s'explique très simplement par la structure très symétrique du germanate de Ni (structure du type Spinelle) ⁽¹⁾ : il est vraisemblable que l'ion SiO_4 n'y est *pas* déformé ; il n'y a donc pas suppression de la dégénérescence, et l'on observe seulement la bande unique prévue par la théorie.

Il semble donc bien que, qualitativement du moins, l'expérience et la théorie soient en parfait accord. D'autres cas sont actuellement étudiés pour vérifier la généralité de cette conclusion ; de plus, ces résultats vont être étendus aux autres fréquences fondamentales accessibles de l'ion SiO_4 : la fréquence ν^1 est normalement inactive en infrarouge, mais doit devenir active (tout en restant unique : il s'agit d'un mode non dégénéré) si l'ion est déformé ; on est toutefois très mal renseigné sur sa position dans le spectre ; la fréquence ν_4 est, comme la fréquence ν_3 étudiée dans le présent article, active en infrarouge et triplement dégénérée ; quant à la vibration ν_2 , il lui correspond vraisemblablement une fréquence très basse, ce qui la rend inaccessible, ou difficilement accessible, aux appareils à prisme.

D'autre part, il n'y a pas d'objection de principe à appliquer cette technique des solutions solides diluées à l'étude d'autres ions. La spectrométrie infra-rouge se révélerait donc être un

⁽¹⁾ Le silicate de nickel possède une structure toute différente.

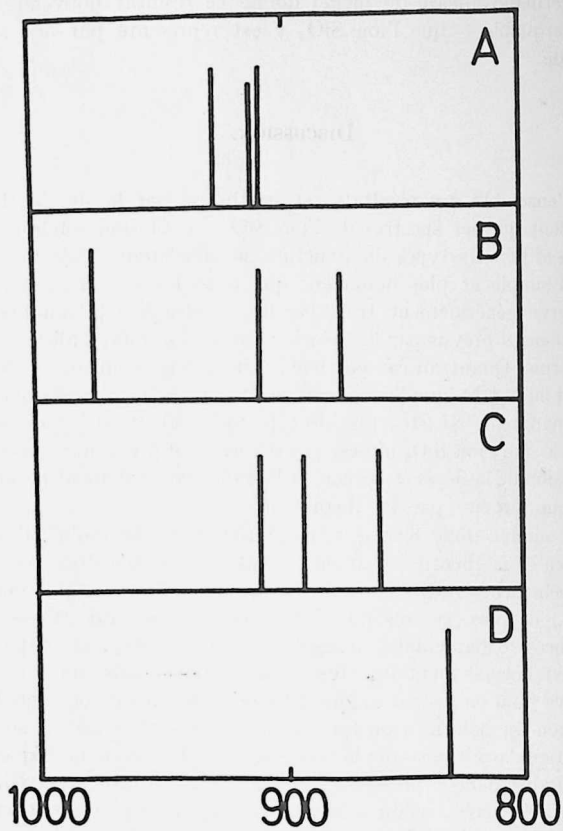


FIG. 5. — Multiplicité de la fréquence fondamentale ν^3 de l'ion SiO_4 dans les solutions solides diluées $\text{X}_2(\text{Si}_{0.01}\text{Ge}_{0.99})\text{O}_4$

- A : X = Zn
- B : X = Mg
- C : X = Ba
- D : X = Ni.

outil sensible pour la détection et l'étude de la déformation des ions complexes dans les structures cristallines.

J'adresse de sincères remerciements au Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat d'associé qu'il a bien voulu me conférer et au Centre National Belge de Chimie Physique Moléculaire pour l'aide précieuse qu'il a fournie à notre laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HERZBERG, G., *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, New York, 1947.
- [2] HERZBERG, G., *idem* table 53, p. 236.
- [3] HERZBERG, G., *idem* table 32, p. 127.
- [4] WICKERSHEIM, K., LEFEVER, R. et HANKING, B., *J. Chem. Phys.* **32**, 271 (1960).
- [5] TARTE, P., *Silicates Industriels*, 1959-7.
- [6] TARTE, P., *Silicates Industriels*. 1960 sous presse.