

Etude infra-rouge des orthosilicates et des orthogermanates Une nouvelle méthode d'interprétation des spectres

P. TARTE*

Université de Liège, Institut de Chimie Liège, Belgique

(Received 4 October 1961)

Abstract—The essential features of the I.R. spectra of orthosilicates and orthogermanates may be explained by the systematic use of a new method, namely the method of isomorphic substitution. By the study of solid solutions of the type $X_2(\text{Si,Ge})\text{O}_4$, $(X,Y)_2\text{SiO}_4$ and $(X,Y)_2\text{GeO}_4$, it is possible to observe separately the contribution of the main factors which are responsible for the complexity of the spectrum: (a) the vibrations of SiO_4 or GeO_4 tetrahedra and the vibrations of XO_n or YO_n co-ordinated groups; (b) the departure of tetrahedra, octahedra . . . from the perfect T_d , O_h . . . symmetry; (c) the interactions between similar groups in the unit cell.

The detailed treatment is given for the I.R. spectrum of willemite Zn_2SiO_4 , where the ZnO_4 tetrahedra have been found to have fairly strong absorption bands in the 600 cm^{-1} region. The main possibilities and limitations of the method are briefly discussed.

CET article est le premier d'une série consacrée à l'étude du spectre infra-rouge des orthosilicates et des orthogermanates d'une part, à l'investigation des possibilités offertes par la spectrométrie infra-rouge pour l'étude de l'état solide d'autre part. Certains des résultats qui seront exposés dans ces articles ont déjà fait l'objet de publications préliminaires [1–4].

INTRODUCTION

Les études faites jusqu'à présent sur le spectre infra-rouge des sels inorganiques $X_m(\text{ZO}_n)$ portent généralement sur les composés où l'anion ZO_n est seul responsable du spectre observé, c'est-à-dire le cas où les liaisons cation-oxygène sont considérées comme essentiellement ioniques et ne donnent pas naissance à des bandes spécifiques dans le domaine spectral habituellement exploré ($4000\text{--}280\text{ cm}^{-1}$).

Le problème s'est posé pour nous d'interpréter au moins les caractères essentiels des spectres des orthosilicates cristallins, substances chez lesquelles cette condition n'est généralement pas observée. L'expérience nous a montré en effet que les orthosilicates de métaux autres que les éléments alcalins ou alcalinoterreux donnaient des spectres trop complexes pour que l'on puisse les attribuer à la seule contribution de l'ion SiO_4 . Ce problème de la discrimination entre les bandes dues aux ions SiO_4 d'une part, et aux liaisons cation-oxygène d'autre part, n'a pas encore été abordé de manière systématique, bien que les données de la littérature sur le spectre infra-rouge des silicates deviennent relativement abondantes; mais il s'agit

* Associé du Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

[1] P. TARTE, *Silicates Inds.* **27**, 7 (1959).

[2] P. TARTE, *Silicates Inds.* **28**, 171 (1960).

[3] P. TARTE, *Nature* **186**, 234 (1960).

[4] P. TARTE, *Bull. acad. roy. sci. Belg.* [5] **46**, 169 (1960).

fréquemment d'études essentiellement descriptives et empiriques; de plus, le domaine spectral exploré ne comprend que rarement le domaine des basses fréquences où se trouvent précisément les bandes caractéristiques des liaisons cation-oxygène; enfin, certaines des conclusions tirées par les auteurs doivent être considérées comme prématurées et, dans certains cas, erronées, par suite du caractère insuffisamment systématique de leur travail.

LES ASPECTS SPECTROSCOPIQUES DU PROBLÈME

Soit $X_n\text{SiO}_4$ l'orthosilicate d'un métal X que nous choisirons bivalent pour la commodité de l'écriture. La structure de $X_n\text{SiO}_4$ cristallin peut être décrite comme résultant de l'enchevêtrement de tétraèdres SiO_4 et de groupements coordonnés XO_n : ces groupements seront généralement tétraédriques pour $n = 4$, octaédriques pour $n = 6$, etc. . .

La complexité du spectre peut se comprendre sur la base du raisonnement suivant, au cours duquel nous irons du cas le plus simple au cas le plus compliqué:

(a) Le cas le plus simple est celui d'un tétraèdre SiO_4 isolé, non déformé (symétrie tétraédrique T_d). Deux bandes seulement seront observées, correspondant aux vibrations ν_3 et ν_4 , les seules qui soient actives en infra-rouge.

(b) Un premier type de complication résulte de la déformation du tétraèdre. Si cette déformation est telle qu'il ne subsiste plus aucun élément de symétrie, les règles de sélection n'entrent plus en jeu, et de plus, les dégénérescences affectant ν_2 , ν_3 et ν_4 sont levées: on observera les neuf fréquences fondamentales prévues par la théorie.

(c) L'étape suivante consiste à considérer, non plus un tétraèdre SiO_4 isolé, mais l'ensemble des tétraèdres contenus dans une maille cristalline. S'il y a p tétraèdres déformés dans une maille ne comportant elle-même aucun élément de symétrie, cet ensemble donnera naissance à $9p$ fréquences fondamentales; ce phénomène peut se décrire brièvement comme un effet de couplage entre vibrations des tétraèdres présents dans une même maille. En pratique cependant, la maille comporte généralement une symétrie suffisante pour que l'intervention des règles de sélection réduise le nombre de fréquences fondamentales observables.

(d) Les mêmes considérations s'appliquent aux groupements coordonnés XO_n : le nombre de fréquences fondamentales observables dépendra de la coordination n , du degré de déformation des groupements coordonnés, du nombre total de ces groupements par maille, et du type de symétrie de la maille.

Si l'on tient compte de tous ces facteurs, il apparaît immédiatement que le nombre de cas possibles est très élevé, et que la complexité des spectres peut varier dans de très larges limites.

Cependant, cette façon de voir les choses est assez simpliste et peut être critiquée a priori. Dans le type de structure cristalline que nous considérons ici, un atome d'oxygène donné est lié à la fois au silicium et à un ou plusieurs cations, et l'on peut considérer comme inacceptable le procédé qui consiste à traiter séparément les vibrations des tétraèdres SiO_4 d'une part et celles des groupements coordonnés XO_n d'autre part. En fait, la seule méthode rigoureuse consisterait à appliquer la théorie des groupes à l'ensemble des vibrations de la maille cristalline étudiée;

corrélativement, le travail expérimental devrait comporter l'étude des spectres d'absorption, de réflexion et de diffusion, en lumière polarisée, de lames monocristallines convenablement orientées par rapport aux axes cristallographiques. De telles exigences ne peuvent être satisfaites que dans un nombre fort restreint de cas; de plus, la connaissance de ces données ne conduit pas nécessairement à une interprétation non équivoque du spectre; enfin, la complexité des calculs croît extrêmement vite quand la symétrie de la maille diminue. Au surplus, il s'agit d'une méthode classique, dont les principes de base sont actuellement bien établis, et qui a déjà été appliquée en pratique à un certain nombre de cas concrets: c'est-à-dire que son application (dans la mesure où elle serait possible) au cas de certains silicates n'apporterait rien de fondamentalement nouveau aux méthodes d'investigation spectroscopique des solides.

Cependant, si l'on étudie systématiquement des séries importantes de composés isomorphes (du type grenat, ou du type olivine par exemple), on ne peut manquer de remarquer l'extrême similitude de certaines régions spectrales pour une série isomorphe donnée: autrement dit, *dans une série isomorphe, tout se passe comme si la nature du cation n'avait qu'une influence minime sur certaines régions du spectre*; il paraît assez logique d'attribuer ces bandes aux éléments de structure qui restent inchangés dans l'ensemble de la série isomorphe, c'est-à-dire essentiellement les tétraèdres SiO_4 . Ces faits expérimentaux nous ont conduit à admettre—à titre d'hypothèse de travail—qu'il est possible de traiter séparément les vibrations des tétraèdres SiO_4 d'une part, et des groupements coordonnés XO_n d'autre part. Nous verrons plus loin dans quelle mesure se vérifie cette hypothèse, que nous appellerons dans ce qui suit l'hypothèse des vibrations indépendantes.

Si l'on admet cette hypothèse, la complexité des spectres résulte de l'intervention simultanée des trois facteurs suivants: (1) la présence de bandes SiO_4 et XO_n , (2) l'écart que peuvent présenter ces groupements coordonnés à la symétrie tétraédrique, octaédrique, etc. . . (3) l'effet de couplage entre vibrations de groupes identiques présents dans une même maille. Pour être acceptable, une méthode d'interprétation des spectres doit permettre de dissocier ces trois facteurs, ce qui peut se faire en deux étapes: (a) identifier quelles sont les bandes attribuables aux tétraèdres SiO_4 d'une part, aux groupements coordonnés XO_n d'autre part; (b) pour chacune de ces deux catégories de bandes, dissocier l'effet de déformation des groupements coordonnés de l'effet de couplage entre groupements identiques d'une même maille.

La première de ces deux étapes est un problème classique en spectroscopie vibrationnelle, ce qui ne signifie pas qu'il a reçu une solution générale (il reste au contraire en grande partie insoluble dans le cas des substances complexes). La solution de principe consiste à utiliser l'effet isotopique, mais cette technique est manifestement inapplicable, du moins de manière générale, au cas qui nous concerne; elle se heurte en effet à deux inconvénients majeurs: d'une part la difficulté d'obtenir, en quantité suffisante, des espèces isotopiques pures ne présentant aucun danger de manipulation (non radioactives); et d'autre part, la petitesse des décalages isotopiques auxquels on doit s'attendre. Par ailleurs, l'étude éventuelle de l'effet isotopique ne peut donner aucun renseignement sur la seconde étape du problème, c'est-à-dire les effets de déformation et de couplage. Il s'est

donc avéré indispensable de rechercher une nouvelle méthode d'interprétation, adaptée au type de problème abordé ici.

LA MÉTHODE DES SUBSTITUTIONS ISOMORPHES

Cette méthode consiste à remplacer, soit le silicium, soit l'élément X par un autre élément convenablement choisi, *de telle sorte que cette substitution n'entraîne pas de modification de la structure cristalline* (substitution isomorphe). Cette condition qui doit être absolument remplie, est déterminante pour le choix de l'élément substituant: le silicium pourra fréquemment (mais pas toujours) être remplacé par le germanium; il pourrait également être remplacé, dans quelques cas du moins, par l'aluminium, mais cette substitution entraîne des complications dues à la différence dans les valences de ces éléments. Quant au choix du substituant de l'élément X, il est essentiellement déterminé par le type de structure cristalline étudiée.

Si l'hypothèse des vibrations indépendantes est correcte, on peut prévoir immédiatement quelles seront les variations du spectre d'une solution solide $X_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_4$ lorsque l'on fait varier x de 0 à 1: l'intensité des bandes SiO_4 va décroître (et ces bandes disparaîtront pour $x = 1$); il apparaîtra au contraire des bandes GeO_4 dont l'intensité ira croissant; enfin les bandes des groupements coordonnés XO_n ne subiront pas de changement important. Si l'on fait porter la substitution isomorphe sur X et que l'on étudie les solutions solides $(\text{X}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SiO}_4$, on observera évidemment l'inverse, c'est-à-dire le remplacement progressif des bandes XO_n par les bandes YO_n , tandis que les bandes SiO_4 ne seront que faiblement modifiées. De telles expériences doivent donc permettre de résoudre le premier problème.

Nous allons maintenant montrer que la méthode des substitutions isomorphes permet également de résoudre le second problème, à savoir dissocier l'effet de déformation des ions ou des groupements coordonnés de l'effet de couplage entre ions ou groupes identiques d'une même maille.

Considérons une solution solide diluée $X_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_4$, où $x = 0,01$ par exemple. Comme il s'agit d'une solution solide, la structure cristalline n'a pas été modifiée par rapport à la substance pure, et les tétraèdres GeO_4 introduits dans la structure seront éventuellement soumis aux mêmes déformations que les tétraèdres SiO_4 ; toutefois, par suite de la faible concentration en germanium, la probabilité pour que deux (ou plusieurs) tétraèdres GeO_4 se trouvent dans une même maille est très faible: *on observera donc dans les bandes GeO_4 les effets dus à la déformation des tétraèdres, débarrassés des effets de couplage*. Réciproquement, on doit observer les mêmes effets sur les vibrations des tétraèdres SiO_4 si l'on prend $x = 0,99$ (solution solide diluée de silicate dans le germanate). Le principe de cette méthode a déjà été exposé dans des publications de WICKERSHEIM [5] et de l'auteur du présent article [4].

La méthode comporte cependant un handicap sérieux: les bandes étudiées sont nécessairement de faible intensité, car elles correspondent à un constituant dont la concentration molaire est de l'ordre de 1 pour cent seulement: il est donc indispensable qu'elles soient situées dans un domaine spectral favorable, exempt de

[5] K. WICKERSHEIM, R. LEFEVER et B. HANKING, *J. Chem. Phys.* **32**, 271 (1960).

bandes dues aux constituants principaux. Nous verrons que, à ce point de vue, les bandes SiO_4 et GeO_4 des orthosilicates et des orthogermanates constituent un cas relativement favorable.

En principe, la même méthode est applicable à l'étude de la déformation des groupements coordonnés XO_n (solutions solides diluées du type $(\text{X}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SiO}_4$. En pratique cependant, la méthode a échoué pour la plupart des silicates et des germanates étudiés jusqu'à présent, soit parce qu'il n'a pas été possible de choisir un substituant Y convenable, soit parce que les bandes des groupes XO_n se trouvent dans un domaine spectral défavorable et se superposent à certaines bandes SiO_4 ou GeO_4 .

APPLICATION INTERPRÉTATION DU SPECTRE DE LA WILLÉMITE Zn_2SiO_4
PAR L'ÉTUDE DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Zn}_2(\text{Si},\text{Ge})\text{O}_4$.

Zn_2SiO_4 et Zn_2GeO_4 sont isomorphes et forment une série continue de solutions solides [6, 7]; d'autre part, leur structure cristalline est bien connue; enfin, leur

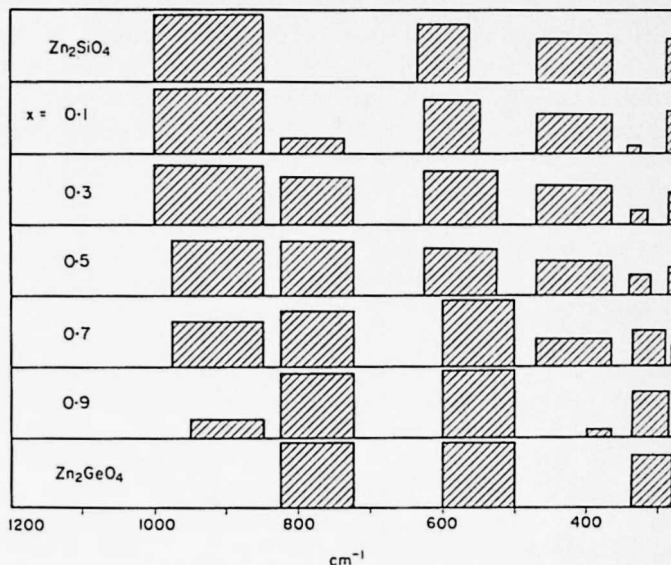


Fig. 1. Schéma de l'évolution des spectres dans la série des solutions solides $\text{Zn}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_4$.

spectre infra-rouge est suffisamment complexe pour qu'une interprétation immédiate en soit impossible. Le système $\text{Zn}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_4$ paraît donc constituer un cas favorable à la vérification des considérations émises plus haut.

Comme les bandes sont rassemblées en groupes relativement bien individualisés, nous donnerons tout d'abord (Fig. 1) un schéma de l'évolution de ces massifs de bandes pour $x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ et 1 successivement; ce type de schéma

[6] W. SCHÜTZ, *Z. physik. Chem. (Leipzig)* **31B**, 292 (1936).

[7] E. INGERSON, G. W. MOREY et O. F. TUTTLE, *Am. J. Sci.* **246**, 31 (1948).

montre, plus clairement que les spectres de détail, les changements qui affectent les différentes régions spectrales: quand x varie de 0 à 1, deux massifs de bandes diminuent d'intensité et disparaissent pour $x = 1$: ce sont les massifs centrés vers 900 et 400 cm^{-1} ; deux autres, absents pour $x = 0$, apparaissent et croissent en intensité: ils sont situés vers 750 et 320 cm^{-1} ; enfin, le massif centré vers 600 cm^{-1} dans Zn_2SiO_4 se maintient dans toute la série; il est cependant affecté d'un certain décalage progressif vers les basses fréquences. Seul le comportement de la bande de très basse fréquence est douteux: déjà dans Zn_2SiO_4 , cette bande est située à la limite du domaine spectral qui nous est accessible (280 cm^{-1}); comme d'autre part, elle est décalée vers les basses fréquences lorsque x croît, elle devient rapidement inobservable: il est donc impossible de savoir si cette bande disparaît réellement pour $x = 1$. Nous reviendrons plus loin sur ce point particulier.

L'attribution des régions d'absorption se résume donc comme suit:

900 et 400 cm^{-1} : vibrations SiO_4
 750 et 320 cm^{-1} : vibrations GeO_4
 600 cm^{-1} : vibrations Zn—O

Pour aller plus loin dans l'interprétation du spectre, nous devons à présent confronter les données suivantes: la structure de Zn_2SiO_4 telle qu'elle a été déterminée par rayons X; les types de vibrations des différents groupements coordonnés présents dans cette structure; l'ensemble des données empiriques ou semi-empiriques que l'on possède actuellement sur le spectre des orthosilicates et des orthogermanates, et enfin, les détails de l'évolution des spectres dans la série $\text{Zn}_2(\text{Si,Ge})\text{O}_4$.

La structure de Zn_2SiO_4 est bien connue [6, 8, 9]: la maille est rhomboédrique et contient 6 molécules Zn_2SiO_4 ; le zinc est, comme le silicium, en coordination tétraédrique. La structure de Zn_2GeO_4 est la même; seules les dimensions de la maille sont légèrement plus élevées, l'atome de germanium occupant un volume plus grand que celui de silicium [6].

Si nous admettons l'hypothèse des vibrations indépendantes, le spectre pourra se décrire comme résultant des vibrations de tétraèdres SiO_4 , GeO_4 et ZnO_4 ; chacun de ces types de tétraèdres donnera donc des bandes correspondant aux 4 modes fondamentaux ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 .

Les spectres des orthosilicates, soit publiés dans la littérature [10] soit obtenus par nous-mêmes, possèdent généralement deux régions d'absorption communes: les régions 800–1000 cm^{-1} et 400–500 cm^{-1} ; on les attribue généralement, la première à ν_3 , et la seconde à ν_4 ; par contre, on n'a jamais identifié avec certitude les domaines correspondant à ν_1 et à ν_2 . A notre connaissance, il n'existe pas de publication faisant état de données systématiques sur les orthogermanates.

(A) Bandes SiO_4

(a) Région 800–1000 cm^{-1} . L'examen des spectres successifs de la Fig. 2 montre que les différentes bandes de cette région ne présentent pas toutes le même comportement lorsque le silicium est progressivement remplacé par le germanium. En effet, des quatre bandes observées à 978, 934, 905 et 872 cm^{-1} dans Zn_2SiO_4 pur,

[8] W. L. BRAGG et W. H. ZACHARIASEN, *Z. Krist.* **72**, 518 (1930).

[9] W. L. BRAGG, *Crystal Structure of Minerals* (1937). Cornell University Press.

[10] P. J. LAUNER, *Am. Mineralogist* **37**, 764 (1952).

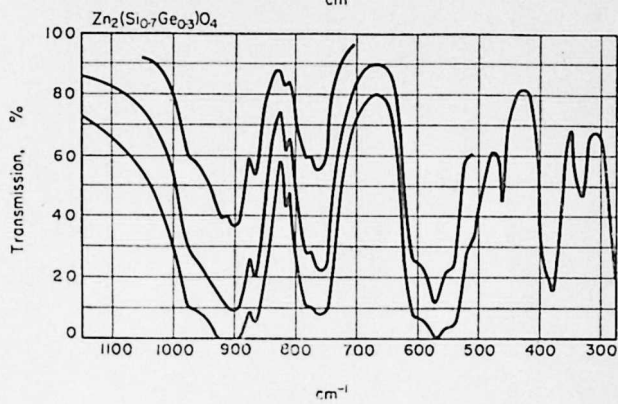
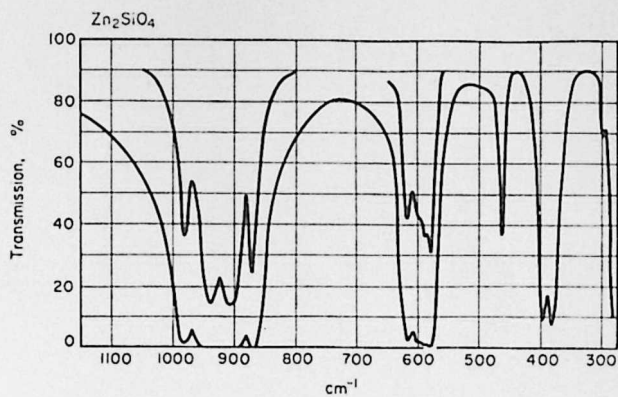


Fig. 2 (1).

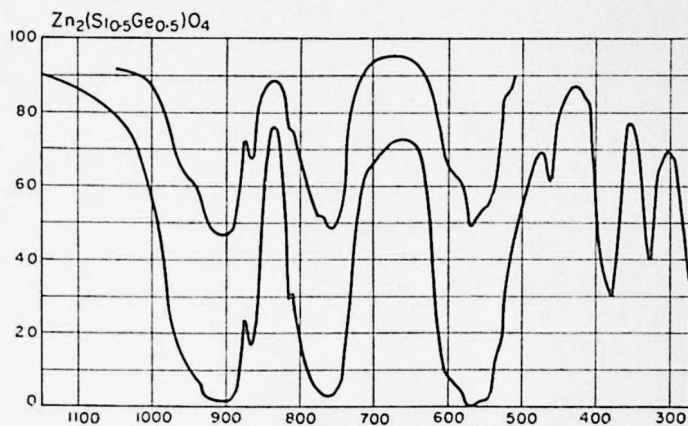


Fig. 2 (2).

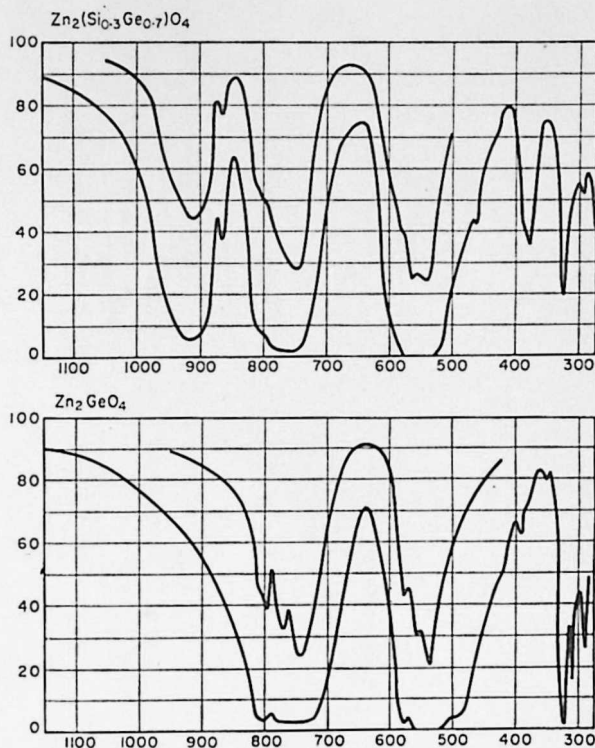


Fig. 2 (3).

Fig. 2. Spectres de Zn_2SiO_4 , Zn_2GeO_4 et de leurs solutions solides.

les trois premières subissent un élargissement considérable et deviennent rapidement indiscernables, tandis que le profil de la quatrième ne montre pas de modifications importantes: elle disparaît seulement pour $x > 0,9$. De plus, l'étude systématique d'une série d'orthosilicates, sur laquelle nous reviendrons dans d'autres articles, nous a montré que ce comportement particulier n'est pas spécifique de la willémité: on observe fréquemment dans la région $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ une bande fine, relativement faible par rapport aux bandes situées dans la région $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ et dont le comportement dans les solutions solides est tout à fait comparable à celui de la bande 872 cm^{-1} de la willémité. Par ailleurs, l'étude de nombreuses substances minérales contenant des ions tétraédriques montre que, lorsque la fréquence ν_1 est active en infra-rouge, elle se manifeste généralement par une bande étroite, d'intensité faible ou modérée. Ces caractères concordent avec ceux de la bande fréquemment rencontrée dans le domaine $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ chez les orthosilicates, et à 872 cm^{-1} dans la willémité. Il paraît donc légitime d'attribuer cette bande à ν_1 , tandis que l'ensemble des bandes de fréquences plus élevées est attribué à ν_3 . La présence de ν_1 , et la complexité de l'absorption correspondant à ν_3 semblent indiquer que les tétraèdres SiO_4 sont déformés. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

(b) *Région 350–500 cm⁻¹*. Deux modes de vibration peuvent éventuellement se rencontrer dans cette région: ν_2 et ν_4 . On attribue généralement à ν_4 l'absorption intense habituellement observée dans le domaine 450–550 cm⁻¹; par contre, il ne semble pas que l'on se soit jamais efforcé d'identifier ν_2 ; on peut d'ailleurs prévoir, par analogie avec le comportement d'autres ions tétraédriques, que ce mode de vibration doit être cherché dans le domaine des basses fréquences ($\nu < 400$ cm⁻¹), domaine dans lequel le spectre des orthosilicates n'a jamais été étudié de manière systématique; on peut également prévoir que l'intensité des bandes correspondantes sera faible ou nulle, ce mode de vibration étant interdit en infra-rouge lorsque la symétrie tétraédrique est respectée.

Ces considérations sur les intensités relatives et les domaines d'absorption caractéristiques de ν_4 et ν_2 nous conduisent à attribuer les trois bandes 462, 396 et 380 cm⁻¹ à ν_4 . En effet, si les deux dernières bandes possèdent des fréquences relativement basses par rapport aux valeurs habituellement observées pour ν_4 dans d'autres silicates, leur intensité est considérablement plus élevée que celle de la bande 462 cm⁻¹, ce qui exclut leur attribution à ν_2 . Comme pour ν_3 , la multiplicité de l'absorption liée à ν_4 résulte probablement de 2 effets superposés: une certaine déformation des tétraèdres SiO₄, et la présence de 6 molécules par maille.

(B) *Bandes GeO₄*

Les considérations précédentes sont applicables sans grandes modifications aux bandes GeO₄. La région 700–800 cm⁻¹ est attribuée aux modes ν_1 et ν_3 , tandis que la région 300 cm⁻¹ est attribuée à ν_4 .

Cependant, l'identification de ν_1 devient aléatoire, cette bande se superposant maintenant à ν_3 : en effet, quand on passe de SiO₄ à GeO₄, ν_3 subit un abaissement de fréquence plus important que ν_1 par suite de l'intervention de l'effet de masse de l'atome central, effet dont la vibration ν_1 est exempte. Nous avons noté la grande différence de comportement des bandes ν_1 et ν_3 de l'ion SiO₄ quand x varie de 0 à 1, la bande ν_1 restant fine, tandis que l'ensemble des bandes ν_3 subit un élargissement considérable. Par analogie, on peut s'attendre à un comportement semblable pour les fréquences ν_1 et ν_3 de l'ion GeO₄: il semble effectivement que la bande située à 798 cm⁻¹ dans Zn₂GeO₄ reste décelable dans presque toute la série des solutions solides (elle devient cependant très diffuse pour $x = 0,7$), tandis que les autres bandes sont fortement élargies. Nous attribuerons donc cette bande à ν_1 , avec toutefois les réserves qu'exige le caractère plus ou moins hypothétique de cette attribution.

(C) *Bandes ZnO₄*

Nous avons montré plus haut que ces bandes étaient situées dans la région 500–600 cm⁻¹. Il s'agit vraisemblablement d'une superposition des vibrations ν_1 et ν_3 . Ici encore, l'une des composantes (580 cm⁻¹ dans Zn₂SiO₄, 558 cm⁻¹ dans Zn₂GeO₄) reste aisément identifiable dans toute la série des solutions solides et pourrait être attribuée à ν_1 .

La Fig. 3 montre la similitude de comportement de la bande attribuée à ν_1 pour les groupes SiO₄, GeO₄ et ZnO₄: l'abaissement de fréquence lié à l'augmentation de

la teneur en germanium résulte probablement de l'augmentation des dimensions de la maille.

L'absorption due à ν_4 n'a pas été observée: il est presque certain qu'elle est située dans le domaine des basses fréquences qui nous est inaccessible ($\nu < 280 \text{ cm}^{-1}$); il est d'ailleurs possible que l'absorption observée vers 280 cm^{-1} dans

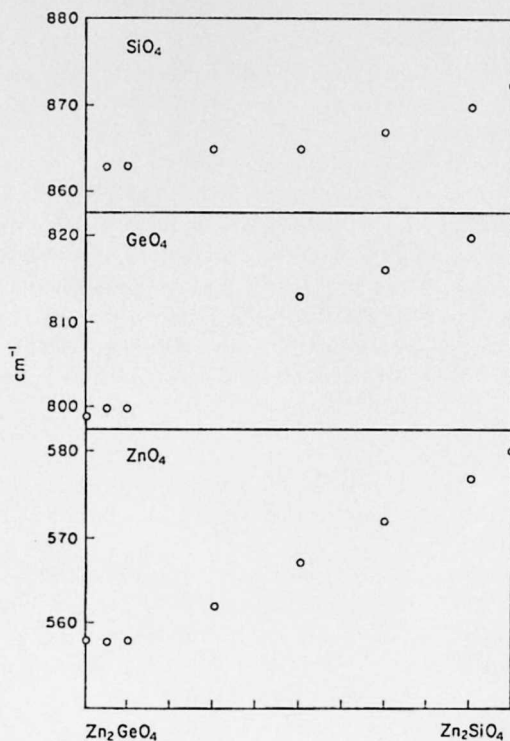


Fig. 3. Evolution de la position de la bande attribuée au mode ν_1 des groupes SiO_4 , GeO_4 et ZnO_4 dans les solutions solides $\text{Zn}_2(\text{Si,Ge})\text{O}_4$.

Zn_2SiO_4 représente l'aile de haute fréquence de cette bande. Notons pour terminer que, si l'ensemble des bandes du domaine $500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ se maintient dans toute la série $\text{Zn}_2(\text{Si,Ge})\text{O}_4$, la position et surtout le profil de ces bandes sont modifiés de manière non négligeable en fonction du rapport Si/Ge: ces changements rappellent que les vibrations ZnO_4 ne sont pas totalement indépendantes des influences cristallines et que l'hypothèse des vibrations indépendantes n'est qu'une approximation.

CONFIRMATION DU DOMAINE D'ABSORPTION CARACTÉRISTIQUE DES GROUPES ZnO_4

L'attribution du domaine spectral $500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ aux bandes ZnO_4 appelle quelques commentaires, car elle est en contradiction avec l'opinion généralement admise que, sauf cas exceptionnels (le béryllium par exemple), les liaisons métal-oxygène ne possèdent pas de bandes d'absorption dans le domaine des moyennes

fréquences. Nous reviendrons sur ce problème dans d'autres articles, et nous nous bornerons à rappeler ici que le caractère homopolaire des liaisons Zn-O est beaucoup plus accusé dans le cas d'une coordination tétraédrique que dans le cas d'une coordination octaédrique: cette augmentation du caractère homopolaire des liaisons se traduit par un relèvement de la fréquence des bandes infra-rouges correspondantes.

Il aurait été intéressant de contrôler notre attribution par l'étude de solutions solides où le remplacement isomorphe aurait cette fois porté sur le zinc ($(Zn_{1-x}Y_x)_2SiO_4$, ou $(Zn_{1-x}Y_x)_2GeO_4$). Mais il n'a pas été possible de trouver un métal Y réunissant les conditions voulues, c'est-à-dire possédant un rayon ionique voisin de celui du zinc, et susceptible de former une série continue de solutions solides pour x variant de 0 à 1. Nous avons réussi à remplacer 10 pour cent du zinc de Zn_2GeO_4 par l'un des éléments suivants: Mg, Mn, Cd. La structure cristalline n'est pas modifiée, le profil des bandes attribuées à ZnO_4 est altéré, mais il n'apparaît pas de bandes nouvelles caractéristiques de l'élément introduit: il est assez probable qu'elles se superposent aux bandes ZnO_4 . Ces expériences n'apportent donc pas d'arguments importants en faveur de nos attributions.

Il est bien connu que les quatre composés Zn_2SiO_4 , Zn_2GeO_4 , Be_2SiO_4 et Be_2GeO_4 sont isomorphes [11], mais il est peu probable qu'il puisse y avoir une série continue de solutions solides $(Zn,Be)_2GeO_4$ par suite du grand écart existant entre les rayons ioniques du zinc et du béryllium (0,74 et 0,31 Å respectivement dans l'échelle de Pauling); le problème ne paraît pas avoir été étudié expérimentalement.

Quoi qu'il en soit, il est très probable que cet écart entre les rayons ioniques est la cause des anomalies que nous avons observées dans les spectres des solutions solides $(Zn,Be)_2GeO_4$ contenant 3 et 10 pour cent de béryllium.

Les bandes correspondant aux vibrations ν_3 des tétraèdres BeO_4 sont observées entre 1000 et 1050 cm^{-1} dans la phénacite Be_2SiO_4 [12] et, d'après nos propres résultats, entre 800 et 950 cm^{-1} dans le germanate correspondant Be_2GeO_4 . Mais dans les solutions solides $(Zn,Be)_2GeO_4$ contenant 3 et 10 pour cent de béryllium, on n'en retrouve pas trace; il apparaît au contraire une bande diffuse dans un domaine de fréquences anormalement basses: 640 cm^{-1} . Comme il n'existe pas d'autres composés dans le système ZnO-BeO- GeO_2 , et que de plus l'intensité de la bande 640 cm^{-1} est proportionnelle à la teneur en BeO, la conclusion s'impose que cette bande correspond à une vibration de tétraèdres BeO_4 . Comment dès lors expliquer l'abaissement considérable de la fréquence par rapport à la position normale? Les tétraèdres BeO_4 se sont substitués aux tétraèdres ZnO_4 dans une structure qui est essentiellement celle de Zn_2GeO_4 ; étant donné la grande différence entre les rayons ioniques du béryllium et du zinc, il est évident que les tétraèdres BeO_4 disposent d'un volume anormalement élevé, c'est-à-dire que les liaisons Be-O sont anormalement longues: il en résulte une fréquence de vibration anormalement basse. L'allure diffuse de la bande peut être expliquée de la même manière: l'atome de béryllium dispose d'un volume d'espace anormalement grand, et il est fort

[11] A. DURIF-VARAMBON. Thèse de Doctorat, Grenoble (1958).

[12] C. DELOUPY, 4e Congr. Europ. Spectrosc. Molecul., Bologne 1959. Sous presse; Thèse de Doctorat, Imprimerie de la charité, Montpellier (1961).

possible qu'il n'occupe pas une position bien déterminée, d'où une fréquence de vibration variable au cours du temps.

Tableau I. Attribution des bandes de Zn_2SiO_4 et Zn_2GeO_4

Zn_2SiO_4		Zn_2GeO_4			
872 cm^{-1}	$\nu_1 SiO_4$	798 cm^{-1}	$\nu_1 GeO_4$		
978	}	~808	}		
934		$\nu_3 SiO_4$		772	$\nu_3 GeO_4$
905				746	
580	$\nu_1 ZnO_4$	558	$\nu_1 ZnO_4$		
617	}	575	}		
600		$\nu_3 ZnO_4$		537	$\nu_3 ZnO_4$
462	}	325	}		
396		$\nu_4 SiO_4$		311	$\nu_4 GeO_4$
380				290	

Par suite de ces anomalies, nous n'avons pas poussé plus loin nos investigations sur le système $(Zn,Be)_2GeO_4$, et nous avons cherché à confirmer notre identification des bandes ZnO_4 par l'étude d'autres composés où les attributions seraient indiscutables. Le composé $BaZnO_2$, récemment préparé et étudié par rayons X [13, 14] paraît convenir tout particulièrement pour cette vérification: le zinc y est en coordination tétraédrique, et les liaisons Ba-O, étant essentiellement ioniques, ne donnent pas de bandes d'absorption dans le domaine infra-rouge étudié. Le spectre de ce composé confirme de manière indiscutable que les tétraèdres ZnO_4 possèdent des bandes d'absorption intenses dans le domaine 400-600 cm^{-1} . Enfin, l'étude infrarouge d'une série de composés contenant du zinc en coordination tétraédrique ($ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$, $ZnCr_4O_4$, $ZnFe_2O_4$, $Ca_2ZnSi_2O_7$, calamine $Zn_2H_2SiO_5$) nous a montré que tous ces composés possédaient au moins une bande d'absorption plus ou moins intense dans le domaine 500-650 cm^{-1} .

Ces résultats établissent d'une manière irréfutable que les liaisons Zn-O du zinc en coordination tétraédrique donnent naissance à des bandes d'absorption dans le domaine infra-rouge 400-600 cm^{-1} .

Le Tableau I résume notre interprétation des spectres infra-rouges de Zn_2SiO_4 et Zn_2GeO_4 .

ETUDE DE LA DÉFORMATION DES IONS PAR LA MÉTHODE DES SOLUTIONS SOLIDES DILUÉES

Il nous reste à interpréter la complexité de l'absorption correspondant aux vibrations ν_3 et ν_4 . Nous avons indiqué plus haut que cette complexité devait résulter de la superposition des deux facteurs déformation des ions, et couplages entre ions d'une même maille. D'autre part, nous avons montré par quel mécanisme l'étude des solutions solides diluées pouvait nous renseigner sur l'effet de déformation seul.

[13] U. SPITSBERGEN, *Acta Cryst.* **13**, 197 (1960).

[14] H. VON SCHNERING, R. HOPPE et J. ZEMANN, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **305**, 241 (1960).

La Fig. 4 montre les régions correspondant aux vibrations ν_3 et ν_4 de l'ion SiO_4 dans les trois cas suivants: Zn_2SiO_4 pur, $\text{Zn}_2(\text{Si}_{0,1}\text{Ge}_{0,9})\text{O}_4$ et $\text{Zn}_2(\text{Si}_{0,01}\text{Ge}_{0,99})\text{O}_4$. Seule, cette dernière composition répond à la condition de solution solide *diluée*. On y observe dans la région 900 cm^{-1} (Fig. 4a) trois bandes fines ($925, 911, 907\text{ cm}^{-1}$), d'intensités comparables, qui indiquent la suppression de la dégénérescence triple de la vibration ν_3 ; l'ion SiO_4 est donc déformé, mais le faible écart entre les trois composantes indique que cette déformation est petite. La solution solide à 10 pour

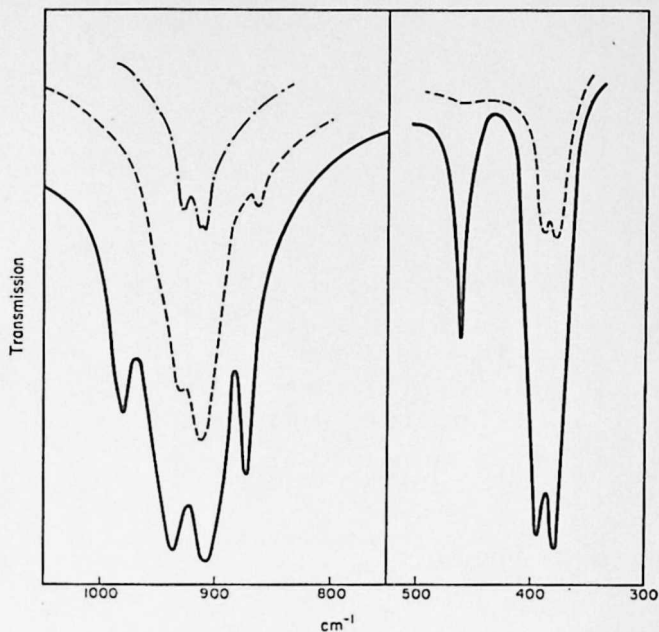


Fig. 4. Profil des bandes SiO_4 dans la structure willémite

— Zn_2SiO_4
 - - - $\text{Zn}_2(\text{Si}_{0,1}\text{Ge}_{0,9})\text{O}_4$
 - · - · $\text{Zn}_2(\text{Si}_{0,01}\text{Ge}_{0,99})\text{O}_4$

cent de silicium (pour laquelle la condition de solution solide diluée n'est plus satisfaite) ne montre plus que deux bandes. On devrait en principe observer les mêmes effets pour la vibration ν_4 , qui est également triplement dégénérée; mais par suite de l'intensité plus faible de ces bandes, elles deviennent inobservables dans les solutions solides à 1 pour cent de silicium. Les solutions solides à 10 pour cent donnent les deux bandes 387 et 376 cm^{-1} de la Fig. 4(b).

Bien entendu, on doit observer un comportement identique pour l'ion GeO_4 dans une solution solide diluée $\text{Zn}_2(\text{Si}_{0,99}\text{Ge}_{0,01})\text{O}_4$. La Fig. 5 montre qu'il en est bien ainsi. Pour le mode ν_3 , le groupe de 3 bandes se présente de manière pratiquement identique, d'une part pour l'ion SiO_4 en solution solide dans le germanate, et d'autre part pour l'ion GeO_4 en solution solide dans le silicate. Pour le mode ν_4 , l'analogie n'est pas parfaite, mais il faut remarquer qu'il ne s'agit plus de solutions solides véritablement diluées et que d'autre part, ces basses fréquences ne sont certainement pas tout à fait indépendantes des modes de vibration du réseau.

La même méthode n'a pas donné de résultats pour l'étude de la déformation des tétraèdres ZnO_4 : comme nous l'avons signalé plus haut, le remplacement d'une petite proportion de zinc par un élément de rayon ionique comparable (Mg, Mn, Cd) n'a pas fait apparaître de nouvelles bandes, et l'utilisation du béryllium a donné lieu à des anomalies.

Nous n'avons donc pas de données certaines sur le degré de déformation des

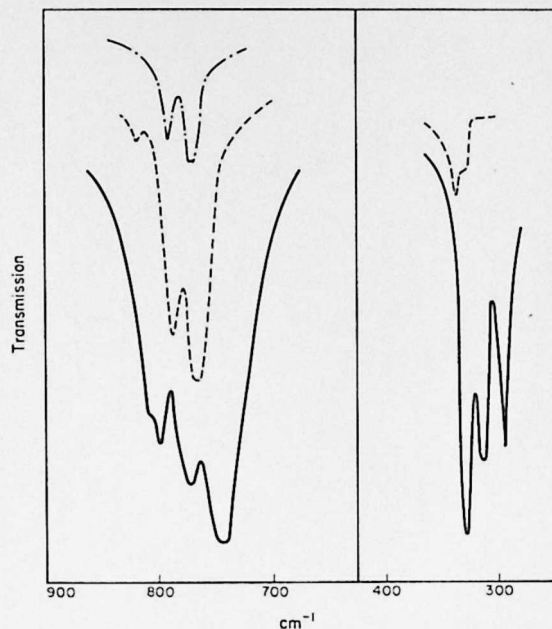
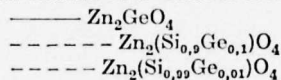


Fig. 5. Profil des bandes GeO_4 dans la structure willémité



tétraèdres ZnO_4 . Cependant, la multiplicité des bandes d'absorption dans le domaine attribué à ν_1 et ν_3 constitue une sérieuse indication que les tétraèdres ZnO_4 ne sont pas parfaitement réguliers; en effet, l'étude de nombreux cas, sur lesquels nous reviendrons dans d'autres articles, nous a montré que des ions à symétrie tétraédrique parfaitement régulière ne donnaient généralement qu'une bande intense dans la région caractéristique de ν_3 . Selon BRAGG [9], les tétraèdres ZnO_4 et SiO_4 ne sont pas déformés dans la willémité; mais il importe de noter que ces résultats datent d'une époque où la précision des mesures était notablement insuffisante pour déceler de faibles déformations des ions. En tout état de cause, la mesure de faibles déformations est malaisée par rayons X, et la spectrométrie infra-rouge semble être une méthode nettement plus sensible à cet égard.

DISCUSSION

Les résultats que nous venons d'exposer montrent que l'hypothèse des vibrations indépendantes conduit à une interprétation cohérente du spectre infra-rouge de la

willémité. On ne peut évidemment juger de la valeur de la méthode sur cet unique succès, mais nous montrerons dans des articles ultérieurs que l'utilisation systématique des substitutions isomorphes a permis une interprétation, plus ou moins détaillée suivant les cas, du spectre infra-rouge des orthosilicates et des orthogermanates.

D'autre part, l'identification des régions spectrales correspondant aux groupements coordonnés XO_n pour une série d'éléments X donnés et une coordination n connue a permis de constater que ces régions spectrales peuvent être caractéristiques: d'où la possibilité d'identifier le degré de coordination d'une série de cations,

Tableau 2. Domaines d'absorption caractéristiques de quelques groupements coordonnés

Atome central X	Domaine d'absorption pour une coordination	
	Tétraédrique XO_4 (cm^{-1})	Octaédrique XO_6
Ti ^{IV}	650-800	500-400
Al ^{III}	700-850	500-350
Ga ^{III}	600-750	450-350
Cr ^{III}		450-300
Fe ^{III}	550-650	400-300
Mg ^{II}	550-700	450-300
Zn ^{II}	400-650	<300
Fe ^{II}		<350

soit dans des substances cristallines, soit même dans des verres, c'est-à-dire un cas où la méthode classique (rayons X) est généralement inopérante. En particulier, nous avons pu démontrer définitivement que le titane peut occuper des sites tétraédriques, soit dans des substances cristallines [2, 15], soit dans des verres [16], propriété qui n'avait jamais pu être mise en évidence par rayons X, et qui était de plus fortement mise en doute dans des travaux récents [17, 18].

Le Tableau 2 donne un choix des régions caractéristiques qu'il a été possible d'identifier par notre méthode. Nous nous réservons de compléter ultérieurement ces données et de revenir sur le détail des travaux qui nous ont permis d'identifier et de délimiter ces régions.

La spectrométrie infra-rouge avait déjà été appliquée à l'étude de la coordination de certains cations, mais il s'agissait en général de cas où l'attribution était pratiquement immédiate et ne posait aucun problème particulier (coordinations 3 ou 4 du bore, 4 ou 6 du germanium) [19-21].

[15] P. TARTE, *Nature*, **191**, 1002 (1961).

[16] P. TARTE, *Rev. universelle mines*. Sous presse.

[17] A. DURIF et G. MAUPIN, *Acta Cryst.* **14**, 440 (1961).

[18] M. DRYŚ et W. TRZEBIATOWSKI, *Bull. acad. polon. sci., classe III* **8**, 173 (1960).

[19] E. R. LIPPINCOTT, A. VAN VALKENBURG, C. E. WEIR et E. N. BUNTING, *J. Research Nat. Bur. Standards* **61**, 61 (1958).

[20] F. DACHILLE et R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.* **41**, 78 (1959).

[21] F. DACHILLE et R. ROY, *Z. Krist.* **111**, 462 (1959).

Il importe de remarquer que les régions indiquées dans le Tableau 2 *ne s'appliquent pas* aux groupements coordonnés organisés en un réseau tridimensionnel, comme c'est le cas pour les oxydes SiO_2 , GeO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , etc. . . Dans ce cas en effet, la région d'absorption la plus intense est fortement décalée vers les hautes fréquences (ce décalage a d'ailleurs été justifié dans le cas de la silice par un calcul approché de MATOSSI [22]), de telle sorte que les bandes de haute fréquence d'octaèdres XO_6 organisés en réseau tridimensionnel peuvent être situées dans le même domaine spectral que les bandes de tétraèdres XO_4 isolés. Quelques exemples de cet effet particulier sont montrés par les valeurs reprises dans le Tableau 3. Il est évident que de sérieuses erreurs d'interprétation peuvent être commises si l'on néglige de tenir compte de cet effet.

Tableau 3.

Element X	Domaine d'absorption pour		
	Tétraèdres XO_4 (cm^{-1}) isolés	Octaèdres XO_6	
		Dans l'oxyde pur (réseau tridimensionnel)	Dans un composé complexe
Ge^{IV}	700-800	700-800	~500
Ti^{IV}	650-800	600-750	500-400
Al^{III}	700-850	600-700	500-350
Fe^{III}	550-650	550-600	400-300

Nous nous sommes jusqu'à présent limités à l'étude des composés ortho, où les tétraèdres SiO_4 ou GeO_4 ne sont pas mutuellement liés par la mise en commun d'atomes d'oxygène. Il est probable en effet que l'hypothèse des vibrations indépendantes—qui n'est déjà qu'une approximation dans le cas des composés ortho—devient inacceptable dans le cas des polysilicates ou des polygermanates; il y a là une limitation sérieuse de la méthode. D'autre part, il est certain que notre hypothèse de base se vérifie de moins en moins bien au fur et à mesure que l'on s'adresse à des fréquences de vibration de plus en plus basses, ces dernières n'étant pas indépendantes des vibrations du réseau cristallin. Enfin, la méthode n'est évidemment pas applicable lorsque le solide étudié contient des groupements coordonnés qui possèdent des fréquences de vibration très voisines, donc susceptibles de donner lieu à des couplages importants.

Nous reviendrons ultérieurement sur des cas concrets de ce genre.

CONCLUSIONS

La méthode des substitutions isomorphes a rendu possible une interprétation assez détaillée du spectre infra-rouge des orthosilicates et des orthogermanates, et en particulier l'identification des bandes provenant des liaisons cation-oxygène. Cette technique n'est d'ailleurs pas limitée à l'étude des silicates et des germanates:

[22] F. MATOSSI, *J. Chem. Phys.* **17**, 679 (1949).

elle est en principe applicable aux substances $X_aZ_bO_c$, où le spectre résulte de la contribution simultanée des liaisons X-O et Z-O.

Cette même méthode permet, par l'étude des solutions solides diluées, d'obtenir des renseignements qualitatifs sur le degré de déformation des ions ou des groupes coordonnés; cette technique est considérablement plus rapide, et notablement plus sensible que les rayons X. Elle est cependant qualitative, jusqu'à présent du moins.

Enfin, les résultats acquis de cette manière ont permis de définir des régions d'absorption caractéristiques de la coordination d'une série d'éléments. Ces données peuvent être utilisées pour déterminer la coordination d'un élément, soit dans une substance cristalline dont la structure n'a pas été élucidée, soit dans un verre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les substances et solutions solides ont été obtenues par réaction en phase solide à partir des oxydes correspondants. Ces oxydes sont pris sous une forme très finement divisée (en particulier, SiO_2 sous forme d'Aérosil); on en réalise un mélange aussi intime que possible par broyage en présence d'un peu d'éther de pétrole (ce procédé paraît plus efficace qu'un broyage à sec); le mélange est alors porté, dans des nacelles de platine, à des températures comprises entre 1100 et 1200° pendant 8 hr: dans le cas des silicate et germanate de zinc et de leurs solutions solides, ce temps est amplement suffisant pour assurer une réaction pratiquement complète.

Les spectres ont été obtenus, par la technique des pastilles de KBr, au moyen d'appareils Perkin-Elmer: modèle 21 avec prisme de NaCl, 112 avec prisme de KBr, et 12 C avec prisme de CsBr.

Remerciements—Nous remercions vivement le Professeur D'OR et le Professeur DUYCKAERTS pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail; le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique pour l'aide qu'il nous a accordée sous forme de mandat d'Associé et de crédit aux chercheurs; et enfin Madame REGISTER-PARIS pour sa collaboration dévouée lors du relevé des spectres.