

Étude infrarouge des orthosilicates et des orthogermanates—IV Structures scheelite et zircon

R. HUBIN et P. TARTE

Université de Liège, Institut de Chimie, 4000 Sart Tilman par Liège, Belgique

(Received 6 February 1970)

Abstract—The infrared spectrum (1400–70 cm^{-1}) of orthogermanates and of some orthosilicates of tetravalent elements (Zr, Hf, Th, U, Ce) has been investigated. A fairly detailed assignment has been deduced from both group-theoretical considerations, and relationships between the observed frequencies and, either the mass, or the ionic radius of the tetravalent cations. Some correlations between the bending frequencies, the D_{2d} local symmetry of the anion and the ionic radius of the cation are also discussed.

INTRODUCTION

LES orthogermanates et orthosilicates d'éléments tétravalents ont été très peu étudiés au point de vue vibrationnel. Seul, LABBÉ [1] a tenté une interprétation de l'ensemble des spectres infra-rouges des orthogermanates d'éléments tétravalents dans le domaine des fréquences 200–1000 cm^{-1} . Cependant: (1) L'interprétation des bandes relatives aux vibrations des tétraèdres GeO_4 reste schématique et ne tient pas compte, ni de la symétrie locale des tétraèdres GeO_4 , ni de la symétrie de la maille cristalline. (2) La bande apparaissant dans le domaine 500–600 cm^{-1} est attribuée à une vibration des groupes coordonnés ZrO_8 , HfO_8 , ThO_8 . . . , ce qui paraît peu vraisemblable. (3) Aucune interprétation n'est proposée pour le domaine des fréquences inférieures à 400 cm^{-1} .

Nous proposons dans cet article une nouvelle interprétation d'ensemble des spectres basée, d'une part, sur la connaissance de leur structure cristalline telle qu'elle a été établie par DURIF [2] et par COLLONGUES [3], et d'autre part, sur l'étude théorique des modes normaux de vibration des structures scheelite [4] ou zircon [5].

PARTIE EXPERIMENTALE

Les orthogermanates ont été préparés suivant les méthodes publiées [2, 3]; les orthosilicates sont des produits naturels. La diffraction des rayons X a permis de vérifier la nature et la pureté de chaque composé étudié.

Les spectres infra-rouges ont été enregistrés dans le domaine 200–1300 cm^{-1} à l'aide d'un appareil Beckman IR 12 à double faisceau et, dans le domaine 70–200 cm^{-1} , à l'aide d'un appareil Caméca à simple faisceau.

Pour tous les échantillons, nous avons utilisé la méthode des pastilles de KI (4 à 6 mg de substance dispersés dans 0,9 g de KI); pour l'enregistrement du spectre dans le domaine de fréquences inférieures à 200 cm^{-1} , nous avons adopté des pastilles

[1] J.-P. LABBÉ, Thèse de doctorat, Paris (1965).

[2] A. DURIF-VARAMBON, Thèse de doctorat, Grenoble (1958).

[3] R. COLLONGUES, J. LEFEVRE, H. MONDANGE et M. PEREZ Y JORBA, *Silicates Ind.* **26**, 284 (1961).

[4] R. K. KHANNA et E. R. LIPPINCOTT, *Spectrochim. Acta* **24A**, 905 (1968).

[5] R. W. MOONEY et S. Z. TOMA, *J. Chem. Phys.* **46**, 3364 (1967).

obtenues en dispersant environ 5 mg de substance dans 0,2 g de polyéthylène, le mélange étant comprimé et porté en même temps à 90°C.

STRUCTURE CRISTALLINE ET MODES NORMAUX DE VIBRATION
ACTIFS EN INFRA-ROUGE

Les composés étudiés appartiennent pour la plupart à deux types de structures d'ailleurs apparentées: la structure zircon (groupe d'espace $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$) (zircon, thorite et variété haute température de Th GeO₄) [2, 3] et la structure scheelite (groupe d'espace $C_{4h}^6 - I4_1/a$) (orthogermanates de Zr, Hf, Ce, U et la variété basse température de Th GeO₄).

Dans ces 2 types de structures, la symétrie propre au groupe SiO₄ ou GeO₄ est D_{2d} (déformation que l'on représente facilement en inscrivant le tétraèdre, non plus dans un cube, mais dans un parallélépipède rectangle). Le cation tétravalent possède une coordinence de 8 par rapport à l'oxygène, les groupes coordonnés $X^{IV}O_8$ étant "condensés" par mise en commun d'atomes d'oxygène. Seule la huttonite fait exception et correspond à une symétrie beaucoup plus basse (monoclinique) [3]; cependant le cation tétravalent y forme également des groupes $X^{IV}O_8$ condensés. L'application de la théorie des groupes permet le dénombrement et le classement des modes normaux de vibration en fonction de leur type de symétrie.

Pour un cristal du type scheelite, il existe au total 8 modes normaux de vibration actifs en infra-rouge [6], répartis en 5 modes internes et 3 modes externes [7]. Pour

Tableau 1

Type zircon	Type scheelite
Vibrations internes de l'anion	
ν_{2a}	ν_2 vibration de déformation
ν_{2b}	ν_{3a} vibration de valence
} vibration de valence	ν_{3b}
ν_{4a}	ν_{4a} vibration de déformation
ν_{4b}	ν_{4b}
} vibration de déformation	
Vibrations externes	
2 translations cation-anion	2 translations cation-anion
1 rotation	1 rotation

le type zircon, le total est de 7 modes normaux actifs en IR, dont 4 modes internes et 3 modes externes [5, 8]. Le Tableau 1 donne une description approximative de ces différents types de vibrations.

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Composés du type scheelite

Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 l'ensemble des fréquences observées et des interprétations. Ces interprétations résultent des considérations suivantes:

1. *Vibrations de valence ν_3 du groupe GeO₄.* La fréquence la plus élevée correspond

[6] A. S. BARKER, JR., *Phys. Rev.* **135**, A742 (1964).

[7] S. P. S. PORTO et J. F. SCOTT, *Phys. Rev.* **157**, 716 (1967).

[8] S. A. MILLER, H. H. CASPERS et H. E. RAST, *Phys. Rev.* **168**, 964 (1968).

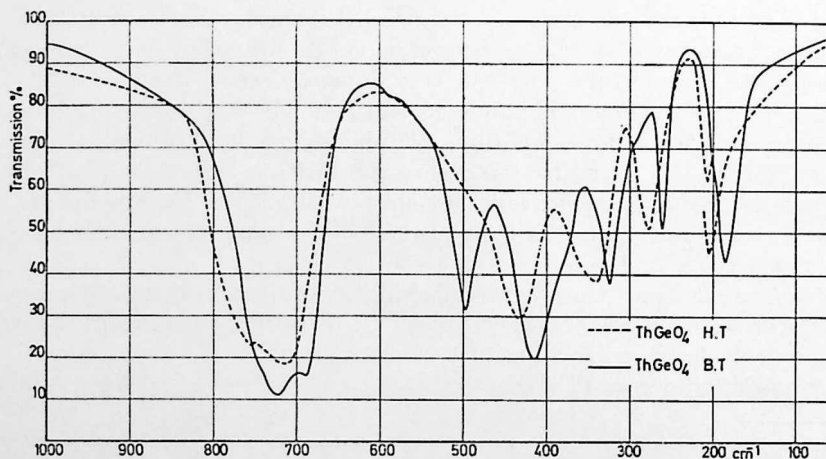
Tableau 2

ZrGeO ₄	HfGeO ₄	Fréquences observées (cm ⁻¹)			Attributions
		ThGeO ₄	UGeO ₄	CeGeO ₄	
700	718	723 690	703	690	$\nu_{3a} + \nu_{3b}$ GeO ₄
580	595	498	504	513	ν_2 GeO ₄
465	482	415	410	405	$(\nu_{4a} + \nu_{4b})$
346	353	323	315	323	GeO ₄
311	275	260	258	275	ν_T
230	249	184	195	195	ν_R
			172		ν_T

nécessairement à une vibration de valence de l'ion GeO₄. Sauf pour ThGeO₄, une seule bande est observée, alors que la théorie prévoit 2 modes de vibration, ν_{3a} et ν_{3b} . Toutefois, la bande est large et il est très probable que les 2 fréquences sont pratiquement confondues. Le même phénomène est observé pour les molybdates et les tungstates alcalinoterreux [9].

2. *Vibrations de déformation ν_2 et ν_4 du groupe GeO₄.* On observe dans le domaine 600–315 cm⁻¹ 3 bandes d'absorption qui pourraient en principe correspondre aux 3 modes de déformation (ν_2 , ν_{4a} et ν_{4b}) prévus par la théorie.

Cependant, l'interprétation n'en est pas immédiate et en fait, LABBÉ⁽¹⁾ attribue la bande de fréquence la plus élevée à une vibration des groupes coordonnés X^{IV}O₈ (c'est-à-dire à une vibration de réseau au sens habituel du terme). La comparaison des fréquences observées pour le composé de Zr et celui de Hf montre que cette interprétation doit être abandonnée. En effet, les fréquences sont *plus élevées* pour le composé de hafnium que pour le composé de zirconium alors que, par suite de l'influence de la masse du cation, une fréquence HfO₈ doit être inférieure à une fréquence ZrO₈.

Fig. 1. Spectre IR de ThGeO₄ haute température et basse température.

[9] P. TARTE et M. LIÉGEAIS-DUYCKAERTS, résultats à publier.

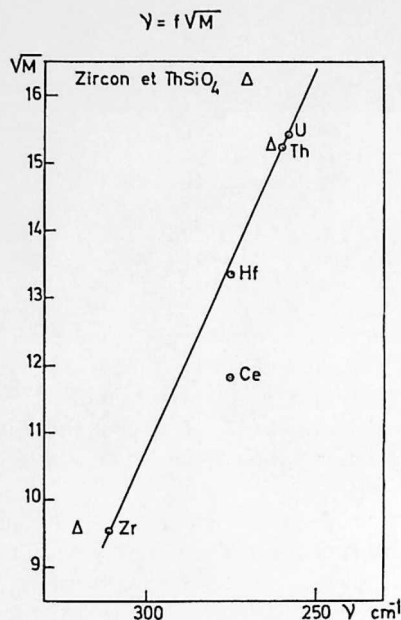


Fig. 2. Fréquence de translation ν_T en fonction de la racine carrée de la masse du cation tétravalent.

Il faut donc attribuer les 3 bandes considérées aux 3 modes de déformation de l'ion GeO_4 . Il reste à décider laquelle de ces 3 bandes appartient au mode ν_2 . Cette attribution présente quelque difficulté du fait que l'on ne connaît pas les valeurs relatives à ν_4 et à ν_2 pour l'ion GeO_4 libre (non déformé). Cependant, le problème peut être résolu en comparant les spectres des variétés zircon et scheelite de ThGeO_4 (Fig. 1). On retrouve dans le spectre de la variété zircon les bandes de la variété scheelite, sauf une: la bande 498 cm^{-1} ; or, un seul mode de vibration devient inactif en infrarouge quand on passe du type scheelite au type zircon: c'est le mode ν_2 . Ce mode doit donc être attribué à la bande 498 cm^{-1} de ThGeO_4 et, par généralisation aux autres germanates du type scheelite, à la plus élevée des 3 fréquences discutées dans ce paragraphe. Nous en arrivons donc à conclure que le mode ν_2 (Au)* actif en infra-rouge possède une fréquence notablement plus élevée que les 2 modes ν_4 (Au et Eu). Le même phénomène a déjà été observé dans le cas des tungstates et molybdates alcalino-terreux [11].

3. *Vibrations externes.* On observe généralement 2 bandes dans le domaine des basses fréquences alors que la théorie prévoit 3 modes de vibration externes, actifs en infra-rouge: 2 modes de translation, 1 mode de rotation.

Pour le mode indiqué ν_T (Tableau 2), la fréquence décroît régulièrement avec la

* Il est nécessaire d'établir la distinction entre des différents modes de type ν_2 , le comportement vibrationnel du mode $\nu_2(\text{Ag})$ étant différent de celui du mode $\nu_2(\text{Au})$ [10, 11].

[10] J. F. SCOTT, *J. Chem. Phys.* **48**, 874 (1968).

[11] J. F. SCOTT, *J. Chem. Phys.* **49**, 98 (1968).

Tableau 3

Fréquences observées (cm ⁻¹) (Zr _{1-x} Hf _x)GeO ₄						
<i>x</i> = 0	0.2	0.4	0.6	0.8	1	Attributions
700	711	714	710	712	716	$\nu_{3a} + \nu_{3b}\text{GeO}_4$
580	585	586	586	589	595	$\nu_2\text{GeO}_4$
465	483	480	481	485	482	$\nu_{4a} + \nu_{4b}\text{GeO}_4$
346	356	353	351	349	353	
311	310	307	305			ZrO ₈ } HfO ₈ } ν_T
			épaulement	287	275	
230	246	247	246	248	249	ν_R

masse du cation tétravalent: il existe en fait une relation pratiquement linéaire (Fig. 2) entre cette fréquence, et la racine carrée de la masse du cation (sauf pour le composé de cérium): il s'agit donc certainement de l'un des deux modes de translation (que l'on pourrait également décrire comme une vibration des groupes coordonnés X^{IV}O₈). Cette attribution est confirmée par l'étude des solutions solides (Zr_{1-x}Hf_x)GeO₄ (Tableau 3).

Au contraire, pour le mode ν_R , la fréquence la plus élevée correspond au composé de Hafnium, ce qui exclut une influence prédominante de la masse sur ce mode de vibration. Il s'agit donc de la fréquence externe de rotation, attribution qui est en accord avec le fait que les fréquences observées varient assez régulièrement avec le rayon ionique du cation (Fig. 3).

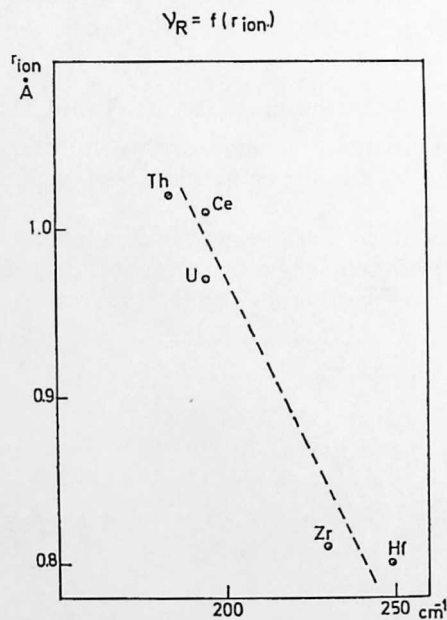
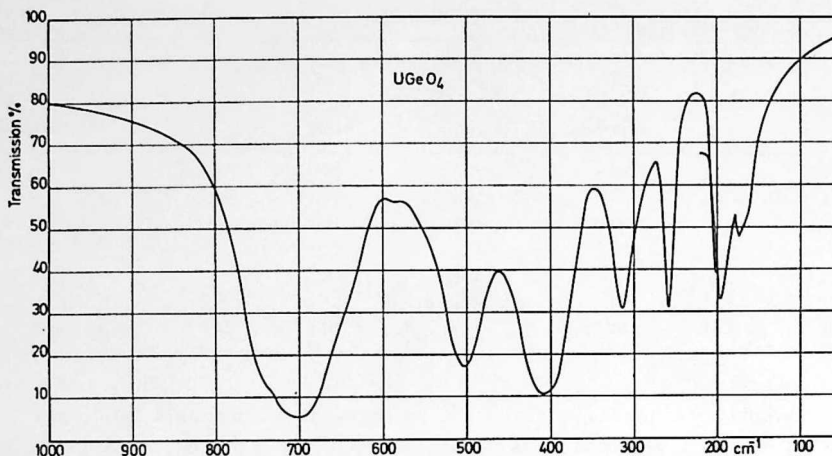


Fig. 3. Fréquence de rotation ν_R en fonction du rayon ionique du cation tétravalent.

Fig. 4. Spectre IR de $UGeO_4$.

La troisième vibration externe prévue par la théorie correspond probablement à la bande 172 cm^{-1} observée dans le spectre de $UGeO_4$ (Fig. 4), mais n'apparaît pas dans le spectre des autres composés. Il est possible que son intensité intrinsèque est trop faible, ou qu'elle est masquée par les autres bandes de basse fréquence.

Une situation analogue a été rencontrée dans le cas des molybdates et des tungstates alcalino-terreux: la fréquence de rotation et l'une des fréquences de translation ont été observées avec une grande intensité dans tous les spectres, tandis que la seconde fréquence de translation n'apparaît que dans certains spectres, et avec une faible intensité.

COMPOSÉS DU TYPE ZIRCON ET DU TYPE HUTTONITE

Comme nous ne disposons que d'un nombre restreint de données sur ces composés, nous les traiterons dans le même paragraphe, bien qu'il s'agisse de structures différentes.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 3 l'ensemble des données nécessaires à l'attribution des bandes: les fréquences des 2 variétés de $ThGeO_4$ (type scheelite et zircon), de $ZrSiO_4$ (zircon: Fig. 5) et de $ThSiO_4$ (type zircon et huttonite).

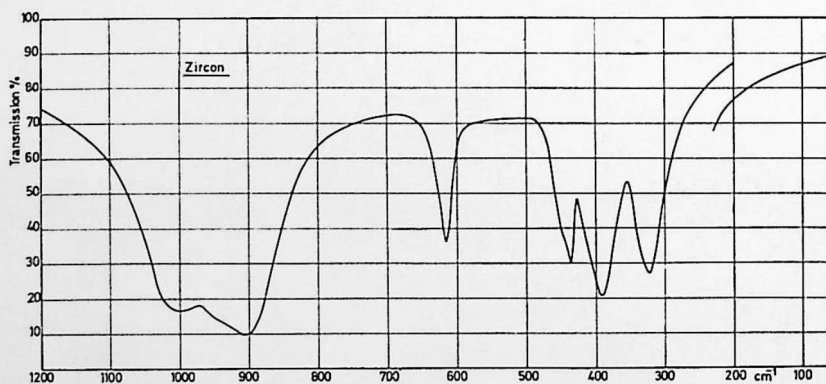
Fig. 5. Spectre IR de $ZrSiO_4$ (zircon).

Tableau 4

Type scheelite	ThGeO ₄ Type zircon	Attributions	ZrSiO ₄ Type zircon	ThSiO ₄ Attributions	ThSiO ₄ Huttonite
723	755	$\nu_{3a} + \nu_{3b}$ GeO ₄	1000	945	977
690	715		905	875	900
				SiO ₄	865
					579
498	—				550
415	432	$\nu_{4a} + \nu_{4b}$ GeO ₄	615	584	518
324	340-5		436	453	SiO ₄
					436
260	278	ν_T	390	333	304
184	203	ν_R	322	245	242

La très grande analogie des fréquences observées pour les deux variétés (scheelite et zircon) de ThGeO₄ nous permet d'étendre à la variété zircon les attributions déjà proposées pour la variété scheelite.

De même, ces attributions peuvent être immédiatement appliquées aux deux silicates de structure zircon, du moins en ce qui concerne les vibrations internes de l'ion SiO₄. Les attributions relatives aux vibrations externes sont évidemment plus aléatoires.

Quant au spectre de la huttonite, il est plus complexe que les précédents (rappelons qu'il s'agit d'une maille cristalline monoclinique), mais on identifie immédiatement les fréquences de valence et de déformation du tétraèdre SiO₄.

DISCUSSION

Nous reviendrons dans ce paragraphe sur quelques points caractéristiques du comportement vibrationnel des germanates du type scheelite.

- (1) La fréquence antisymétrique de valence ν_3 de l'ion GeO₄ varie peu d'un composé à l'autre, mais surtout, ces variations paraissent désordonnées: il n'existe aucune relation apparente entre ν_3 et, soit les paramètres de la maille cristalline, soit le rayon ionique ou la masse du cation tétravalent.
- (2) Au contraire, la fréquence de déformation ν_2 (Au) augmente rapidement lorsque le rayon ionique du cation tétravalent diminue (Fig. 6a). Une variation du même type, mais moins importante, se manifeste pour les molybdates et les tungstates alcalino-terreux [9].
- (3) L'écart de fréquence entre les deux composants de ν_4 augmente également lorsque le rayon ionique du cation tétravalent diminue (Fig. 6b). Les observations relatives aux points (2) et (3) indiquent une influence importante du rayon ionique du cation sur les fréquences de déformation de l'anion.

Il est assez probable que cette influence traduit une variation de la déformation même de l'anion. En effet, l'anion prend la symétrie locale D_{2d} sous l'influence du champ cristallin du cation, et il est logique d'admettre que, à charge égale, l'action déformante du cation est d'autant plus élevée que son rayon ionique est plus petit.

- (4) Dans le cas des modes externes, la distinction entre modes de translation et modes

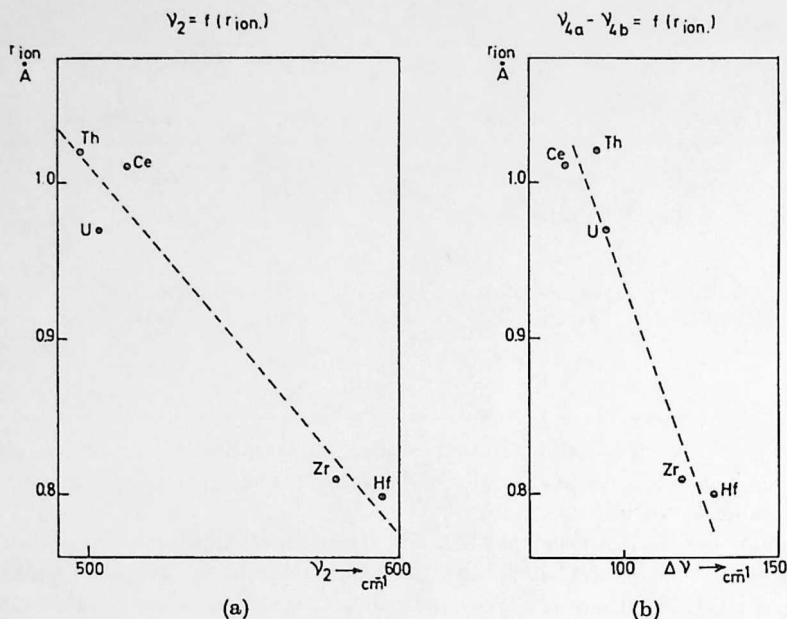


Fig. 6 (a). Fréquence ν_2 GeO_4 en fonction du rayon ionique du cation tétravalent.

Fig. 6 (b). Ecart entre les fréquences des deux composantes de $\nu_4 GeO_4$ en fonction du rayon ionique du cation tétravalent.

de rotation est généralement malaisée, surtout lorsqu'il s'agit d'études faites sur des poudres.

Dans une famille de composés isotypes, les fréquences de translation sont surtout influencées par la masse du cation, tandis que les fréquences de rotation dépendent de son rayon ionique. Malheureusement, pour une famille homogène de cations, la masse et le rayon ionique varient très souvent dans le même sens, et il est souvent très difficile, ou impossible, de décider lequel de ces deux facteurs est principalement responsable des changements de fréquence d'un mode donné.

Cependant le cas des composés de zirconium et de Hafnium est assez favorable, puisque le rayon ionique du Hafnium est légèrement inférieur à celui du zirconium, alors que sa masse est notablement plus élevée. On peut donc s'attendre à un relèvement des fréquences de rotation, et à un abaissement des fréquences de translation, quand on passe d'un composé de zirconium au composé homologue de hafnium.

C'est effectivement ce qui est observé pour les bandes de basse fréquence des germanates $ZrGeO_4$ et $HfGeO_4$.

Remerciements—Nous remercions sincèrement le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique, et le Fonds de la Recherche Fondamentale Collective pour l'aide financière accordée à notre laboratoire.