
Propriétés vibrationnelles des silicates : un modèle simple capable de reproduire l'influence du degré de polymérisation sur les intensités Raman

Vanessa Labet^{*†1} and Philippe Colomban

¹Laboratoire de la Molécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies (MONARIS) – Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI, CNRS : UMR8233 – 4 place Jussieu Case courrier 49 75005 PARIS, France

Résumé

La spectroscopie Raman est largement utilisée pour aider à l'identification des silicates amorphes présents dans divers matériaux. En effet, l'indice de polymérisation I_p [1], défini comme le rapport de l'aire de la bande des modes de déformation O-Si-O (≈ 500 cm⁻¹) sur celle de la bande des modes d'élongation Si-O (≈ 1000 cm⁻¹) apparaît relié au degré de polymérisation du réseau Si-O, i.e. au nombre moyen de O non pontant par Si. Malgré son indéniable efficacité pratique, l'indice I_p manque actuellement d'un support théorique permettant de rationaliser son évolution.

Pour tenter de combler cette lacune nous avons fait appel à la chimie quantique (DFT) et à la simulation numérique [2]. Un ensemble de dix silicates de taille moléculaire a été envisagé permettant de reproduire en grande partie la diversité rencontrée dans les matériaux silicatés en termes de coordination des Si et de contraintes au niveau des angles Si-O-Si. Afin de s'affranchir du problème d'instabilité électronique des petits anions polychargés, les oxygènes non pontants ont été remplacés dans ces systèmes modèles par des fluors, isoélectroniques. La validité de cette stratégie a été vérifiée en comparant la fréquence d'élongation symétrique expérimentale des liaisons Si-O dans les nesosilicates (SiO₄- isolés) et la fréquence d'élongation symétrique calculée (B3LYP/def2-TZVPD) des liaisons Si-F dans SiF₄ en corrigeant la masse des fluors.

La modélisation des spectres Raman des dix silicates modèles conduit à la même évolution de l'indice I_p que celle observée expérimentalement, ce qui permet de penser que le modèle envisagé contient les informations pertinentes pour comprendre l'influence du degré de polymérisation des silicates sur les intensités Raman relatives des bandes de déformation et d'élongation ; un travail en cours de réalisation.

Ph. Colomban, J. Non-Cryst. Solids, 323 (2003) 180.

V. Labet, Ph. Colomban, J. Non-Cryst. Solids, 370 (2013) 10.

Mots-Clés: intensité Raman, DFT, silicate, cluster

*Intervenant

†Auteur correspondant: vanessa.labet@upmc.fr