HAL
open science

# Spectres Raman des Silicates - Vers une meilleure compréhension de l'influence du degré de polymérisation sur les intensités

Vanessa Labet, Philippe Colomban

## To cite this version:

Vanessa Labet, Philippe Colomban. Spectres Raman des Silicates - Vers une meilleure compréhension de l'influence du degré de polymérisation sur les intensités. RCTF2014 14ème Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones, Jun 2014, Paris, France. hal-01611695

**HAL Id: hal-01611695**

**https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-01611695**

Submitted on 6 Oct 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Spectres Raman des Silicates

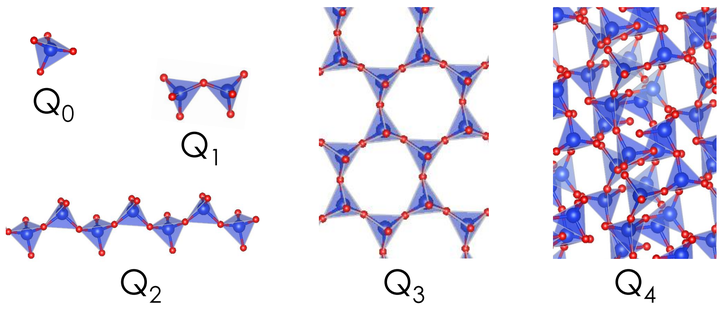
*Vers une meilleure compréhension de l'influence du degré de polymérisation sur les intensités*

Vanessa LABET, Philippe COLOMBAN
Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 6, UMR 8233, MONARIS, 75005, Paris
CNRS, UMR 8233, MONARIS, 75005, Paris

## 1. Contexte

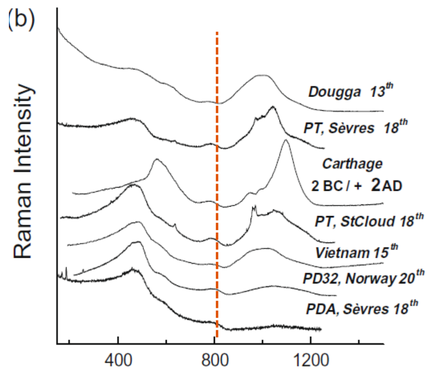
### A. Classification des silicates

Basé sur le nombre d'oxygène pontant ($O_{BO}$) par silicium




### B. Spectre Raman d'un silicate amorphe

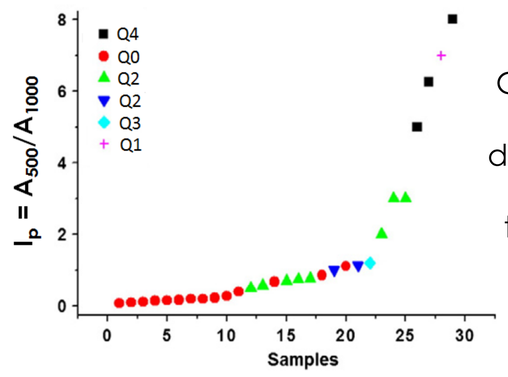
2 bandes intenses :




$\nu \approx 500\ cm^{-1}$
*Déform. O-Si-O*
→ $A_{500}$

$\nu \approx 1000\ cm^{-1}$
*Élong. Si-O*
→ $A_{1000}$

### C. Influence du degré de polymé-risation du réseau des td « $SiO_4$ »




Globalement, $I_p$ ↗ lorsque la dimensionnalité du réseau des tétraèdres $SiO_4$ ↗

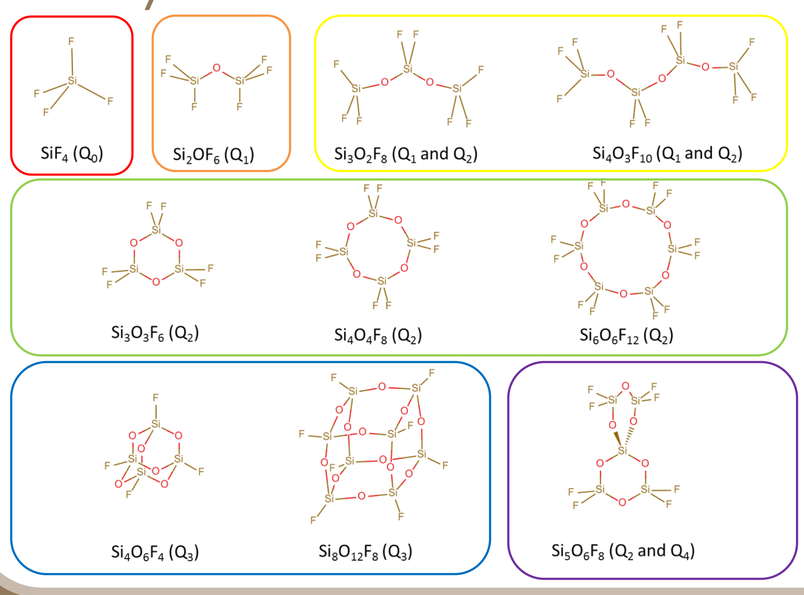
## 2. Objectif

En pratique, l'indice $I_p$ permet de prédire $Q_n$.
Pourquoi ? => Besoin d'un support théorique !

## 3. Démarche

1. Construction de modèles structuraux pour les différents types de coordination des silicates.
2. Modélisation des spectres Raman par DFT
3. Validation de la stratégie par confrontation à l'expérience (indice $I_p$)
4. *Décortication du modèle pour déterminer l'origine du phénomène. (en cours)*

## 4. Systèmes étudiés - Méthodes calc.



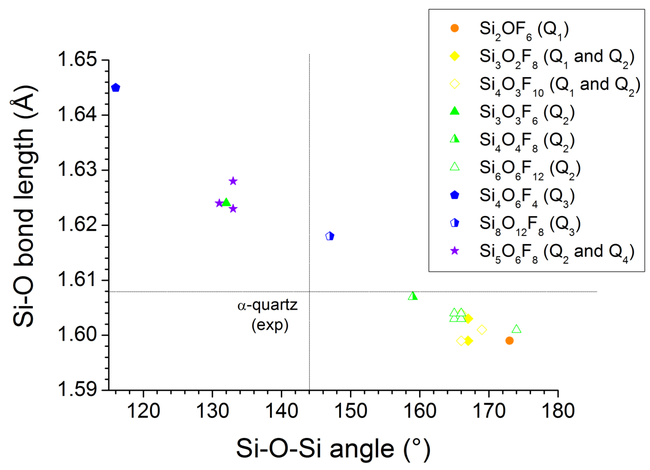

**Ingrédients du modèle :**

- Structures discrètes
- Maximisation du nbre de Si équivalents / structure
- Substitution des O non pontants (chargés -) par des F (isoélec.)

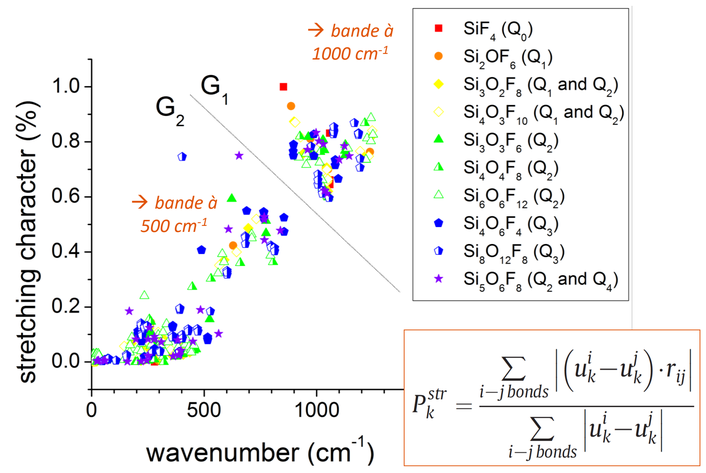
**Méthode de calcul :**

- DFT (fonctionnelle B3LYP)
- Base def2-TZVPD
- Logiciel Gaussian 09
- Calcul freq: Correction masse F m(F) = m(O)

## 5. Validation du modèle

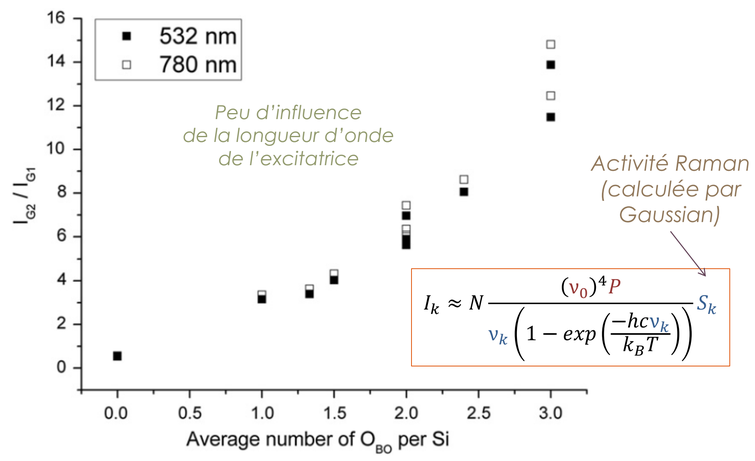



Bonne reproduction de la flexibilité des angles Si-O-Si observée dans les silicates amorphes (120° → 180 °)




$$P_k^{str} = \frac{\sum_{i-j\ bonds} \left| \left(u_k^i - u_k^j\right) \cdot r_{ij} \right|}{\sum_{i-j\ bonds} \left| u_k^i - u_k^j \right|}$$

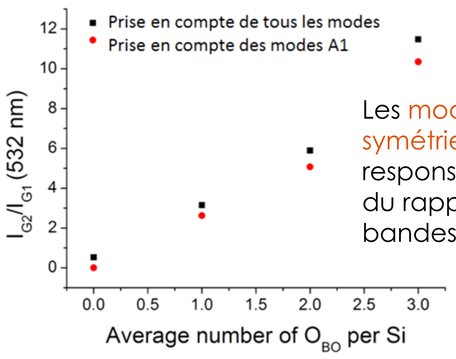
L'évaluation du caractère d'élongation [1] des modes normaux permet de déterminer lesquels doivent être considérés comme contribuant à chacune des 2 bandes.



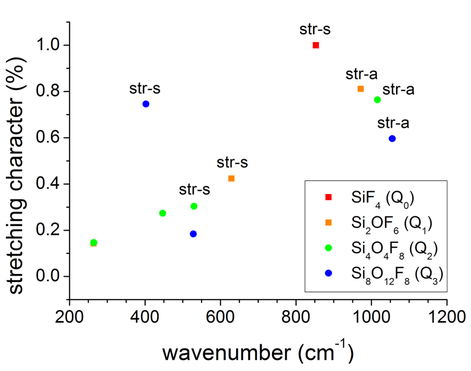

$$I_k \approx N \frac{(\nu_0)^4 P}{\nu_k \left(1 - exp\left(\frac{-hc\nu_k}{k_B T}\right)\right)} S_k$$

Bonne reproduction qualitative de l'évolution de l'indice $I_p$ en fonction du degré de polymérisation du réseau des td « $SiO_4$ ».

## 6. Premiers éléments d'explications




Les modes normaux de symétrie A1 sont les grands responsables de l'évolution du rapport d'intensité de bandes




$Q_n$ : Lorsque n ↗,

- la $\nu_k$ des modes d'élongation antisym ↗,
- celle des modes d'élongation sym ↘

↓

Contribue à expliquer l'évolution de $I_p$ en fonction de n

## 7. Conclusions et Perspectives

- L'ensemble des 10 silicates étudiés semble former un modèle adéquate pour rationaliser l'évolution de $I_p$ avec n.
- Reste à rationaliser l'évolution des fréquences des modes d'élongation sym et antisym avec n.

## Références

[1] N. Zotov et al., Phys. Rev. B 60 (1999) 6383
[2] V. Labet and Ph. Colomban, J. Non-Cryst. Solids 370 (2013) 10