

Détermination de la position des atomes d'hydrogène dans l'hydrogrinat $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$ par résonance magnétique nucléaire et diffraction neutronique

Claudine Cohen-Addad, P. Ducros, A. Durif, E.F. Bertaut, A. Delapalme

► **To cite this version:**

Claudine Cohen-Addad, P. Ducros, A. Durif, E.F. Bertaut, A. Delapalme. Détermination de la position des atomes d'hydrogène dans l'hydrogrinat $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$ par résonance magnétique nucléaire et diffraction neutronique. Journal de Physique, 1964, 25 (5), pp.478-483. <10.1051/jphys:01964002505047800>. <jpa-00205811>

HAL Id: jpa-00205811

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00205811>

Submitted on 1 Jan 1964

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.

**DÉTERMINATION DE LA POSITION DES ATOMES D'HYDROGÈNE
DANS L'HYDROGRENAT $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$
PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ET DIFFRACTION NEUTRONIQUE**

Par M^{me} CLAUDINE COHEN-ADDAD, P. DUCROS,
Laboratoire de Physique Générale, Institut Fourier ;

A. DURIF, E. F. BERTAUT, A. DELAPALME,
Centre d'Études Nucléaires
et Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.

Résumé. — L'hydrogrenat $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$ a été préparé à partir d'aluminium et d'oxyde de calcium CaO dans un grand excès d'eau à 100 °C.

Un spectre de résonance magnétique nucléaire a été enregistré sur l'aluminate en poudre ; le second moment de la raie vaut $28 \pm 3 G^2$.

Des neutrons thermiques ont été diffractés par l'hydrogrenat en poudre. Une synthèse de Fourier, radiale, a montré que les protons, occupant le site h, forment des tétraèdres centrés sur le site d. La plus courte distance O-H étant voisine de 1 Å, (groupement hydroxyle), on a déterminé plusieurs solutions possibles. L'étude des intensités expérimentales et théoriques a conduit à la solution approchée :

$$x = 0,154, \quad y = 0,07, \quad z = 0,8.$$

Après raffinement par la méthode des moindres carrés on a obtenu les paramètres suivants :

$$\begin{array}{lll} \text{atome d'hydrogène :} & x = 0,142 & y = 0,081 & z = 0,806 \\ \text{atome d'oxygène :} & x = 0,024 & y = 0,054 & z = 0,636 \end{array}$$

La plus courte distance O-H vaut $1,13 \pm 0,06$ Å.

Les distances H-H dans un tétraèdre $(\text{OH})_4$ valent 1,80 et 2,48 Å.

Le second moment théorique de la raie de résonance des protons vaut dans ce cas $34 \pm 4 G^2$, ce qui est en accord avec le résultat expérimental.

Abstract. — The hydrogarnet $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$, was prepared from aluminium powder and from calcium oxide in an excess of water at 100 °C. A nuclear magnetic resonance spectrum of the powdered aluminate was recorded. The second moment of the resonance line was $28 \pm 3 G^2$. A neutron diffraction diagram was obtained from the powder and a radial Fourier synthesis showed the protons to occupy the h-sites, forming tetrahedra centred on the d-sites. Allowing the smallest O-H distance to be about 1 Å (hydroxyl group), several possible solutions were determined. An examination of the experimental and theoretical intensities leads to the approximate solution :

$$x = 0.154 \quad y = 0.07 \quad z = 0.8.$$

Refinement by the method of least squares leads to following parameters :

$$\begin{array}{lll} \text{hydrogen atoms :} & x = 0.142 & y = 0.081 & z = 0.806 \\ \text{oxygen atoms :} & x = 0.024 & y = 0.054 & z = 0.636 \end{array}$$

The shortest O-H distance is 1.13 ± 0.06 Å.

The H-H distances in the $(\text{OH})_4$ tetrahedra are 1,80 and 2,48 Å. The theoretical second moment of the proton resonance line is $34 \pm 4 G^2$, in this case in agreement with the experimental value.

I. Introduction. — Nous nous sommes proposés d'étudier le remplacement d'un ion Si^{4+} par quatre ions H^+ dans le grenat grossulaire $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3$; on obtient un grenat isomorphe du grossulaire, de formule $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$ appartenant au groupe $Ia 3d$; la longueur de la maille est $12,57$ Å ; les positions atomiques sont les suivantes :

Al en $16a$ (000),

Ca en $24c$ $\left(\frac{1}{8}, 0, \frac{1}{4}\right)$,

O en $96 h$,

avec les paramètres suivants :

$$x = 0,025, \quad y = 0,05, \quad z = 0,64.$$

(Flint, McMurdie, Wells [1]).

Les atomes d'oxygène forment des tétraèdres irréguliers centrés sur la position cristallographique $d \left(\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4}\right)$. Dans l'aluminate $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$, ce site ne comporte pas d'atomes.

Les quatre atomes d'oxygène, formant un tétraèdre, sont sur une sphère dont le rayon est 1,99 Å et le centre le site d. Les arêtes des tétraè-

dres valent environ 3,2 Å. Dans le grossulaire $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3$, le site d est occupé par l'atome de silicium et les arêtes des tétraèdres d'oxygène valent 2,8 Å. On peut supposer que la dilatation des tétraèdres est due aux atomes d'hydrogène qui prennent la place de l'atome de silicium.

Pour étudier leur répartition dans le cristal, nous avons effectué des expériences de résonance magnétique nucléaire et de diffraction neutronique sur l'aluminate $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$ en poudre.

Des expériences d'absorption infra-rouge, réalisées par Hunt [2] ont montré l'existence d'une bande d'absorption à $3\,670\text{ cm}^{-1}$. Les groupements O — H sont donc des ions hydroxyles et la distance O — H est de l'ordre de 1 Å.

II. Synthèse de l'aluminate $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$.

— La synthèse a été effectuée de la façon suivante : l'oxyde de calcium CaO, obtenu par chauffage à $1\,000^\circ$ du carbonate de calcium CaCO_3 au four pendant trois heures, est versé dans un ballon contenant six litres d'eau distillée ; la température est maintenue à 100° pendant toute l'expérience ; l'aluminium en poudre est introduit par petites quantités dans le ballon ; les proportions d'oxyde de calcium et d'aluminium sont stoechiométriques. On obtient l'aluminate $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$ cubique. Un absorbeur à potasse évite la formation de gaz carbonique, un tube à boules adapté au ballon assure la condensation de l'eau. Les échantillons obtenus ont été contrôlés par diffraction des rayons X ; la longueur de la maille est 12,57 Å ce

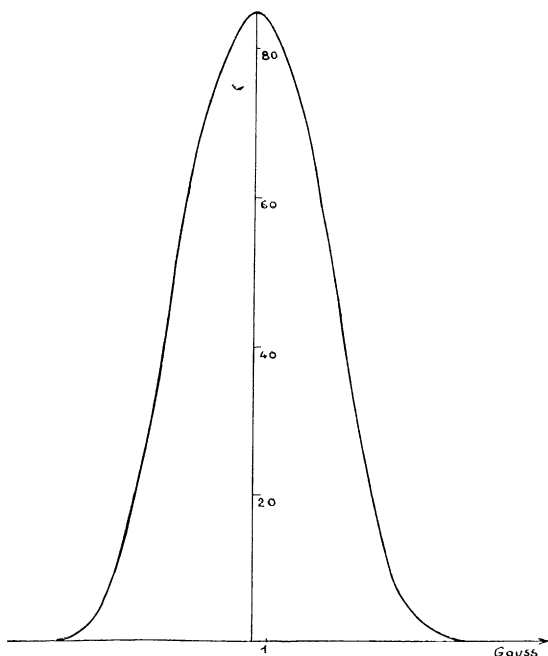


FIG. 1. — Résonance Magnétique Nucléaire des protons de $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$. Courbe d'absorption.

qui est en accord avec les mesures précédemment faites par Flint, McMurdie, Wells [1] et par Yannaquis [3].

III. Étude de l'aluminate par résonance magnétique nucléaire.

A) EXPÉRIENCE. — Nous avons enregistré le signal de résonance des protons de l'aluminate en poudre, au spectrographe Varian n° 4 200B, à la fréquence de 16 mégacycles par seconde et à température ordinaire (voir fig. 1). La largeur de la raie est 13,5 gauss. Le calcul expérimental du second moment de la raie donne :

$$\overline{\Delta H^2} = 28 G^2 \pm 3 G^2.$$

Une expérience à 77°K a été réalisée. La largeur du signal de résonance est alors de 14,8 G ; cette augmentation s'explique par la contraction des distances interatomiques à basse température ; aucun mouvement des protons à température ordinaire n'a donc été décelé.

B) INTERPRÉTATION DE L'EXPÉRIENCE. — La formule de Van Vleck [4] tenant compte de l'élargissement d'une raie de résonance dû aux interactions entre spins, s'exprime par la relation :

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{3}{5} I(I+1) \gamma^2 \frac{h^2}{4\pi^2} \sum_k r_{jk}^{-6} + \frac{4}{15} \frac{h^2}{4\pi^2} \sum_l I_l(I_l+1) \gamma_l^2 r_{jl}^{-6},$$

I = spin nucléaire des noyaux considérés.

γ = rapport gyromagnétique de ces noyaux.

r_{jk} = distance entre deux noyaux de même espèce que les noyaux étudiés.

I_l = spin nucléaire des noyaux d'espèce différente

γ_l = rapport gyromagnétique de ces noyaux.

r_{jl} = distance d'un de ces noyaux à un noyau étudié.

Supposons que les atomes d'hydrogène occupent le site h comme les atomes d'oxygène ; ils forment des tétraèdres, de centre le site d, inscrits dans une sphère de même centre. Nous admettons, en première approximation, que les tétraèdres sont réguliers. L'arête d'un tétraèdre vaut $\frac{8}{3}r$, r étant le rayon de la sphère. Un atome d'hydrogène a alors trois premiers voisins à la distance l . La formule de Van Vleck conduit à :

$$\overline{\Delta H^2} = 360 \times 3/l^6.$$

On peut admettre que la contribution des premiers voisins est de l'ordre de 70 à 80 % du second moment total soit :

$$18 G^2 \leq \overline{\Delta H^2} \leq 25 G^2,$$

d'où

$$1,15 \text{ \AA} < r < 1,21 \text{ \AA}.$$

L'expérience de résonance magnétique nucléaire ne permet pas d'achever le calcul. En effet, elle ne donne qu'une information, la valeur de ΔH^2 , insuffisante pour déterminer les trois paramètres x , y , z de l'atome d'hydrogène.

IV. Étude de l'aluminate par diffraction neutronique. — A) EXPÉRIENCE. — Un diagramme de poudre a été effectué au laboratoire de Diffraction Neutronique du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, à température ordinaire (voir fig. 2). Les

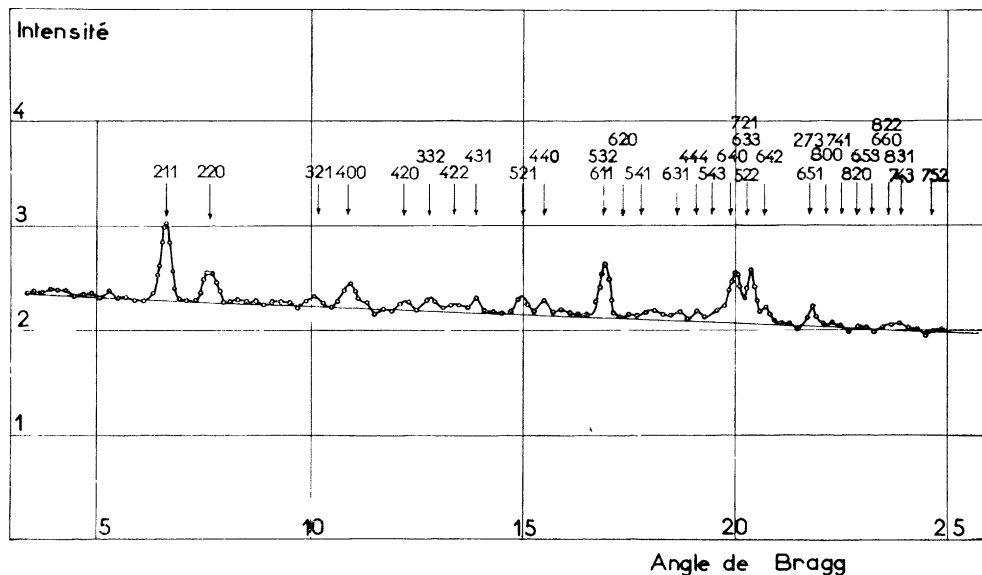


FIG. 2. — Spectre de diffraction neutronique de $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$.

valeurs des intensités des raies observées sont rassemblées dans le tableau suivant :

hkl	I
211	10,7
220	6,5
231	4,4
400	10,6
420	2,3
233	7,8
422	4
431	8,9
215	12,7
440	9,2
{ 235	41,4
{ 611	
620	0
451	0
631	faible
444	faible
453	faible
640	75,5
{ 255	
{ 633	54
{ 271	
642	11,6
{ 651	15,6
{ 273	

La longueur d'onde utilisée est 1,184 Å.

La précision des mesures est de l'ordre de 10 %.

B) ÉTUDE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — L'indexation du diagramme conduit aux mêmes règles d'extinction que l'étude de la diffraction des rayons X par le cristal. Celui-ci appartient donc bien au groupe $Ia\bar{3}d$. Nous pouvons supposer que les atomes d'hydrogène, occupant le site h, sont situés sur des sphères centrées sur le site d et qu'il y a une symétrie sphérique dans la répartition des atomes d'hydrogène. Nous avons calculé leur densité $\rho(r)$ sur des sphères centrées sur le site d et de rayon r variable de 0 à 2,5 Å, de 5/1000 en 5/1000 d'angström.

D'une façon générale on a :

$$\varphi(x, y, z) = V^{-1} \sum_{hkl} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)],$$

on pose :

$$x = x_1 + x_0, \quad y = y_1 + y_0, \quad z = z_1 + z_0,$$

avec

$$x_0 = 3/8, \quad y_0 = 0, \quad z_0 = 1/4,$$

coordonnées du site d.

La symétrie sphérique, conduit à :

$$\rho(r) = \sum'_{hkl} F_{hkl} p_{hkl} A_{hkl}(d) \frac{\sin 2\pi |H| |r|}{2\pi |H| |r|},$$

$\rho(r)$ = densité des atomes d'hydrogène sur la sphère de rayon r .

\sum'_{hkl} = sommation sur les indices h, k, l non équivalents.

F_{hkl} = facteur de structure observé.

p_{hkl} = multiplicité de la raie h, k, l .

$A_{hkl}^{(d)}$ = partie trigonométrique du facteur de structure relatif au site d , pour la raie h, k, l .

$|H| = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} / a$; a = paramètre de la maille.

Cette série a été calculée jusqu'au rayon vecteur réciproque $|H| = \sqrt{52} / a$. Nous avons donné aux facteurs de structure observés, F_{hkl} , le signe des facteurs de structure calculés sans tenir compte des atomes d'hydrogène.

Les résultats du calcul sont rassemblés dans le tableau suivant :

$X = r/a$	$\rho(X)$	$X = r/a$	$\rho(X)$
0,005	24,1	0,105	-166
0,01	13,4	0,11	-143
0,015	0,8	0,115	-118
0,02	-16	0,12	-94
0,025	-36,4	0,125	-69,3
0,03	-59,6	0,13	-46,2
0,035	-85	0,135	-25,3
0,04	-110	0,14	-7,3
0,045	-136	0,145	7,4
0,05	-160	0,15	18,3
0,055	-182	0,155	25,4
0,06	-201	0,16	28,5
0,065	-216	0,165	28
0,07	-226	0,17	24
0,075	-231	0,175	17,2
0,08	-232	0,18	8,2
0,085	-228	0,185	-2,4
0,09	-218	0,19	-13,7
0,095	-204	0,195	-25
0,1	-187	0,2	-35,5

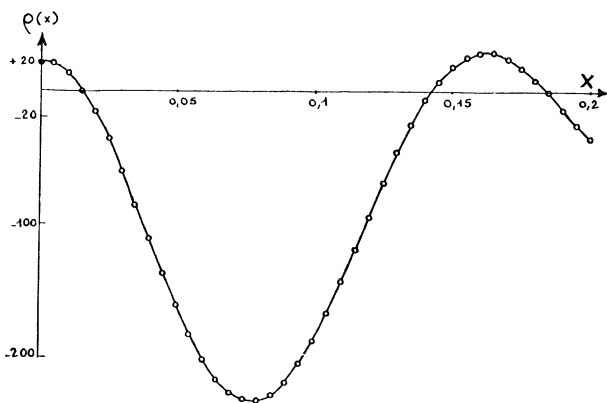


FIG. 3. — Densité des atomes d'hydrogène sur des sphères centrées sur le site d et de rayon variable,

La courbe $\rho(X)$ en fonction de X est représentée figure 3.

Un pic négatif, observé à $r = 1 \text{ \AA}$, est dû aux atomes d'hydrogène ; un pic positif à $r = 2 \text{ \AA}$ est dû aux atomes d'oxygène. Les atomes d'hydrogène sont donc sur des sphères de rayon 1 \AA environ et de centre le site d . L'incertitude sur la valeur du rayon est assez grande (de l'ordre de $0,15 \text{ \AA}$) à cause de l'effet de sommation finie de la série.

C) DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE. — Afin de concilier la résonance magnétique nucléaire et la diffraction neutronique, nous avons adopté $r = 1,15 \text{ \AA}$. Nous avons admis que les tétraèdres formés par les atomes d'hydrogène sont réguliers. Nous avons supposé également que la plus petite distance O-H vaut 1 \AA . Ces hypothèses conduisent à trois relations indépendantes entre les paramètres x, y, z des atomes d'hydrogène. Il y a plusieurs cas possibles, selon l'atome d'oxygène choisi comme proche voisin de l'atome d'hydrogène. On obtient alors huit groupes de solutions. Nous avons calculé, pour ces solutions, les facteurs de structure théoriques des six premières raies et avons obtenu un assez bon accord avec l'expérience pour quatre groupes. Un raffinement a été effectué en posant pour chaque solution possible :

$$x = x_0 + \varepsilon, \quad y = y_0 + \eta, \quad z = z_0 + \zeta,$$

x_0, y_0, z_0 sont les paramètres de la solution envisagée : ε, η, ζ sont des infiniment petits. Le calcul théorique de trois facteurs de structure (les cosinus et les sinus étant développés au premier ordre) et l'ajustement avec l'expérience permet d'en déduire les ordres de grandeur des quantités ε, η, ζ ce qui nous conduit à une solution :

$$x = 0,154, \quad y = 0,07, \quad z = 0,8.$$

Cette solution donne un bon accord avec l'expérience :

$$R = \Sigma |F_0 - F_c| / \Sigma |F_0| = 0,18.$$

le calcul étant effectué jusqu'à la raie 642. Nous avons, à titre de vérification calculé la densité des atomes d'hydrogène sur la droite joignant le centre du tétraèdre à un des hydrogènes.

$$\rho(x, y, z) = V^{-1} \sum_{hkl} F_{hkl} \sum_j \exp[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)],$$

F_{hkl} = facteur de structure observé.

\sum_j = sommation sur les positions atomiques équivalentes.

Donc

$$\rho(x, y, z) = \sum_{hkl} F_{hkl} p_{hkl} A_{hkl}(H),$$

\sum'_{hkl} = sommation sur les indices h, k, l , non équivalents.

p_{hkl} = multiplicité de la raie h, k, l .

$A_{hkl}^{(h)}$ = partie trigonométrique du facteur de structure relatif au site h.

Nous avons fait varier x , y , z sur la droite au voisinage de l'atome d'hydrogène considéré.

$|\rho|$ passe par un maximum pour $x = 0,154$, $y = 0,07$, $z = 0,8$. L'hypothèse faite sur la structure est donc confirmée. Les paramètres sont les suivants :

O	$x = 0,025$	$y = 0,05$	$z = 0,64$
H	$x = 0,154$	$y = 0,07$	$z = 0,8$

D) RAFFINEMENT PAR LA MÉTHODE DES MOINDRES CARRÉS. — Le raffinement a été effectué avec la calculatrice Gamma E. T. du Laboratoire de Mathématiques Appliquées de la Faculté des Sciences de Grenoble selon un programme établi par M. Bassi [5].

Quatre raffinements successifs ont été effectués et ont conduit à la solution suivante :

oxygène	$x = 0,024$	$y = 0,054$	$z = 0,636$
hydrogène	$x = 0,142$	$y = 0,081$	$z = 0,806$

L'incertitude sur ces valeurs est en moyenne de l'ordre de $\pm 0,002$.

Nous avons calculé les facteurs de structure à l'aide de ces paramètres et les avons comparés aux facteurs de structure expérimentaux. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

hkl	F_0	F_c
211	— 13,8	— 14,2
220	15,2	15,4
231	— 6,3	— 4,6
400	27,5	25,4
420	6,4	4,9
233	11,8	— 9,4
422	— 8,4	— 9,3
431	8,9	6,4
215	— 10,6	— 8,7
440	— 18,1	— 15,8
235	— 4,2	— 4,2
611	26,4	26,6
620	0	2,4
451	0	— 0,9
640	36,6	34,2
255	— 27,5	— 30,6
633	14,2	15,8
271	1,4	1,5
642	10,2	16

On obtient dans ce cas :

$$R = \frac{\sum |F_2 - F_c|}{\sum |F_0|} = 0,13.$$

Nous n'avons pas utilisé les raies d'indices supérieurs à 642 pour le raffinement, les mesures étant trop peu précises.

V. Description de la structure. Accord entre la résonance magnétique nucléaire et la diffraction neutronique. — Nous avons calculé les distances interatomiques suivantes :

O-O dans un tétraèdre $(OH)_4 = 3,18$ et $3,3$ Å.

O-O dans un octaèdre $(AlO_6) = 2,29$ et $3,72$ Å.

O-Al (plus courte distance) = $1,86$ Å.

O-Ca (plus courte distance) = $2,36$ Å.

O-site d = $2,04$ Å.

H-H dans un même tétraèdre $(OH)_4 = 1,80$ et $2,48$ Å.

H-site d = $1,25$ Å.

H-Al (plus courte distance) = $2,58$ Å.

H-Ca (plus courte distance) = $3,10$ Å.

L'incertitude sur ces distances est de l'ordre de 2 %.

O-H (plus courte distance) = $1,13 (\pm 0,06)$ Å.

On remarque que cette valeur est notablement différente de celle d'un groupement hydroxyle.

Un affinement tenant compte de l'agitation thermique semble nécessaire.

Les grenats étant des corps ioniques, on aurait dans ce cas un équilibre d'ions, les quatre protons d'un même tétraèdre se repoussant les uns les autres vers l'extérieur mais subissant une répulsion de la part des protons et autres cations (Al^{3+} , Ca^{2+}) environnants. Un équilibre s'établit conditionnant la position des protons qui se trouvent très proches des faces des tétraèdres formés par les atomes

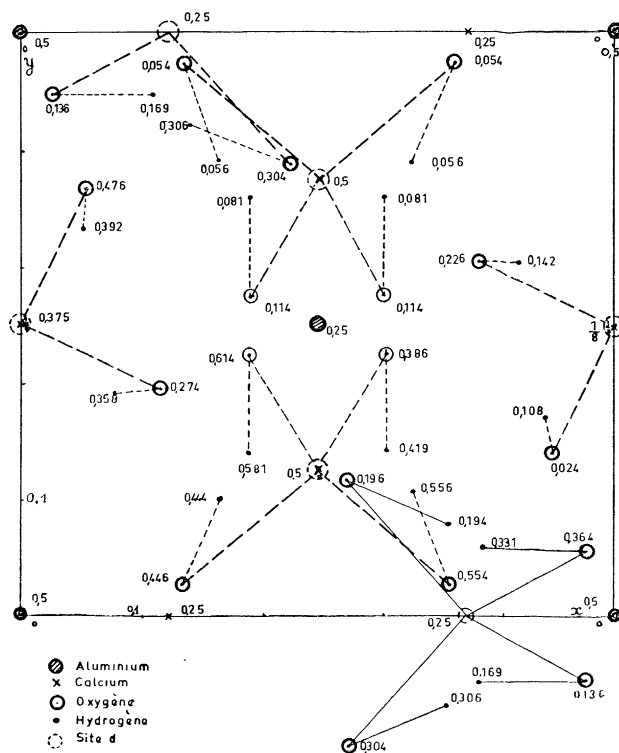


FIG. 4. — Projection de la structure (un huitième de maille) sur le plan (001).

d'oxygène. Une projection d'un huitième de maille sur le plan (001) est représentée, figure 4. Nous avons également calculé le second moment de la raie de résonance des protons en considérant tous les voisins (atomes d'aluminium et d'hydrogène) d'un proton jusqu'à une distance de 5 Å, au-delà de laquelle la contribution au second moment est négligeable.*

On a obtenu

$$\overline{\Delta H^2} = 34 \pm 4 G^2.$$

Il y a donc bon accord entre la résonance magnétique nucléaire et la diffraction neutronique.

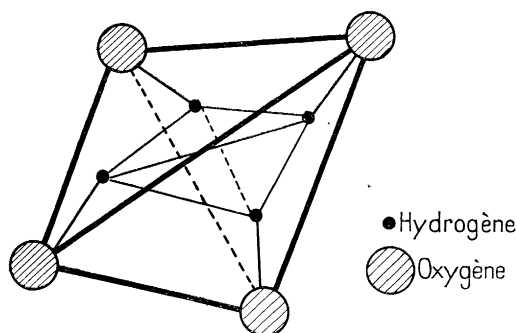
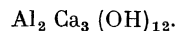
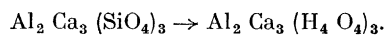


FIG. 5. — Tétraèdres formés par les atomes d'oxygène et d'hydrogène.

Conclusion. — Du point de vue cristallographique, l'aluminate considéré est donc un hydroxyde de formule :



Le passage du grenat grossulaire à l'aluminate est le suivant :



Quatre ions H^+ remplacent le cation Si^{4+} et forment des tétraèdres irréguliers inscrits dans des sphères centrées sur la place vide laissée par l'atome de silicium. Les ions H^+ sont situés à l'intérieur du tétraèdre des ions oxygènes. Les règles de Pauling sont vérifiées. La répulsion électrostatique qu'exercent les ions H^+ les uns sur les autres conduit à la dilatation du tétraèdre des oxygènes par rapport au grenat silicaté.

Un tel arrangement structural, qui n'avait encore jamais été observé, doit être généralisable à d'autres structures, en particulier celles des corps formant la série intermédiaire entre le grenat grossulaire et l'aluminate de calcium étudié.

Des études d'absorption infra-rouge et de diffraction neutronique à basse température sur l'hydrogenat deutéré, ainsi que la détermination des paramètres thermiques, sont prévues.

Nous remercions M. BASSI qui a bien voulu effectuer l'affinement.

Discussion

DR IBERS. — Le 2^e moment varie-t-il avec la température ? Avez-vous essayé de tenir compte de la vibration thermique en calculant le second moment à partir des données de Diffraction Neutronique pour le comparer avec le second moment observé ?

M. DUCROS. — Le second moment ne varie pas avec la température si l'on fait la correction due à la dilatation thermique du cristal. Il n'existe donc pas de mouvement de grande amplitude des atomes d'hydrogène, du moins à des fréquences de sauts supérieures à 10^4 par seconde.

RÉFÉRENCES

- [1] FLINT (E. P.), McMURDIE (F.) and WELLS (S.), *J. Research Nat. Bur. Stand.*, janvier 1941, **26**, Research Paper RP 1355.
- [2] HUNT (C. M.), The Infrared Absorption Spectra of some silicates, aluminates and other compounds of interest in Portland Cement Chemistry (University of Maryland, Ph. D. 1959 Univ. Microfilms, Inc., Ann. Arbor, Mich LC card n° MIC 59-2793).
- [3] YANNAQUIS (N.), X-Rays studies of some calcium aluminates Proc. of the Third Int. Symp. on the Chem. of Cement, 111-117 (1952).
- [4] VAN VLECK (J. H.), *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1168.
- [5] BASSI (G.), Programme d'Assemblage cristallographique, C. E. N. G. (note technique n° 38, 1962).