

T0842
1963/3e C

UNIVERSITE DE GRENOBLE

Centre National de la Recherche
Scientifique
Laboratoire d'Electronique
et de Physique du Sol
Centre de recherches sur les
très basses températures
- BIBLIOTHEQUE -

T H E S E

présentée devant la Faculté des Sciences

de l'Université de Grenoble

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE 3e CYCLE

Spécialité : Physique

par

Claudine COHEN-ADDAD

"DETERMINATION DE LA POSITION DES ATOMES D'HYDROGENE DANS L'HYDROGRENAT
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE ET DIFFRACTION
NEUTRONIQUE".

Soutenue le 24 septembre 1963
devant la Commission d'Examen

Jury :

MM. M. SOUTIF	} Président	
E.F. BERTAUT		} Examinateurs
P. DUCROS		

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur le Professeur SOUTIF qui a bien voulu m'accepter dans son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur DUCROS, Maître de Conférences, et à Monsieur BERTAUT, Directeur du Laboratoire de Rayons X, qui m'ont guidée et conseillée avec beaucoup d'intérêt.

Je remercie Monsieur DELAPALME qui a bien voulu effectuer le travail expérimental de Diffraction Neutronique, Monsieur CHARBIT qui a réalisé les diagrammes de Diffraction des rayons X et Monsieur BASSI qui a effectué le raffinement.

Mes remerciements vont également à Monsieur DURIF, Maître de Recherches, Monsieur COING-BOYAT et Madame LAJZEROWICZ pour les nombreux conseils qu'ils m'ont prodigués, Monsieur BARDOULAT qui m'a guidée dans l'utilisation de la machine à calculer Sepsea Cab 500, ainsi qu'aux chercheurs et techniciens des laboratoires de Résonance Magnétique Nucléaire et de Rayons X pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée.

- A) Calcul des facteurs de structure
- B) Confirmation de l'hypothèse
faite sur la structure

III. Raffinement par la méthode des moindres carrés

- 1. Principe
- 2. Calcul

CHAPITRE VI - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE - CALCUL DU SECOND MOMENT DE LA RAIE DE RESONANCE DES PROTONS

- 1. Description de la structure
- 2. Calcul du second moment

CONCLUSION

PLAN

INTRODUCTION

CHAPITRE I - STRUCTURE GRENAT

CHAPITRE II - SYNTHESE DE L'ALUMINATE $Al_2O_3 \cdot 3 CaO, 6 H_2O$

I. Mode Opératoire

II. Etude du corps obtenu par diffraction des rayons X

1. Indexation des diagrammes réalisés
2. Mesures d'intensités et calcul des facteurs de structure

CHAPITRE III - ETUDE DE L'HYDROGRENAT PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

I. Principe

1. Description du phénomène
2. Formule de Van Vleck

II. Mesures

1. Appareillage
2. Mesures

A) Mesures à température ordinaire

B) Mesures à 77°K

III. Interprétation des mesures

1. Première hypothèse
2. Deuxième hypothèse
3. Conclusion

CHAPITRE IV - ETUDE DE L'HYDROGRENAT PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

I. Principe

II. Mesures

III. Etude des résultats expérimentaux

1. Indexation du diagramme
2. Localisation des atomes d'hydrogène
 - A) Calcul théorique de la densité des atomes d'hydrogène sur une sphère centrée sur le site d.
 - B) Calcul numérique de la densité

CHAPITRE V - DETERMINATION DE LA STRUCTURE

I. Détermination de plusieurs solutions possibles par des considérations stériques.

1. Le système d'équations

A) Relations dans un tétraèdre

B) Le groupement O-H est un ion hydroxyle.

2. Etude des différents cas ; obtention de huit solutions possibles.

II. Détermination approchée des paramètres de l'atome d'hydrogène

1. Calcul des facteurs de structure, relatifs aux huit solutions ; comparaison avec l'expérience.
2. Détermination d'une solution approchée
3. Etude de la solution trouvée.

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposés d'étudier le remplacement d'un ion Si^{4+} par quatre ions H^+ dans les silicates. Nous avons effectué cette substitution dans le silicate d'aluminium $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3$, du type grenat ; celle-ci, rare dans les silicates, est très facile dans ce cas, grâce probablement à la stabilité de la structure grenat. On obtient l'aluminate $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$, souvent étudié du point de vue chimique car il entre dans la composition des ciments de Portland.

Pour étudier la répartition des atomes d'hydrogène 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⁽¹⁾ ont montré l'existence d'une bande d'absorption à $3\,670\text{ cm}^{-1}$. Les groupements $\text{O} - \text{H}$ sont donc des ions hydroxiles et la distance $\text{O} - \text{H}$ est de l'ordre de 1 Å .

D'autre part, une étude cristallographique, faite par Flint, Mc Murdie, Wells⁽²⁾ (et antérieurement par Brandenberger⁽³⁾) a montré que l'aluminate $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$, cubique, est isomorphe du grenat grossulaire $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3$ et appartient donc au groupe Ia $3d$.

CHAPITRE I

STRUCTURE GRENAT

Dans l'hydrogrenat $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$ de longueur de maille 12,57 Å, les positions atomiques sont celles du groupe Ia. 3d⁽⁴⁾

Seize atomes d'aluminium occupent le site a :

$$0, 0, 0 \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$$

$$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \quad \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \quad \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$$

Vingt quatre atomes de calcium occupent le site c :

$$\frac{1}{8}, 0, \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0 \quad 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8} \quad \frac{3}{8}, 0, \frac{3}{4} \quad \frac{3}{4}, \frac{3}{8}, 0$$

$$0, \frac{3}{4}, \frac{3}{8} \quad \frac{5}{8}, 0, \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4}, \frac{5}{8}, 0 \quad 0, \frac{1}{4}, \frac{5}{8} \quad \frac{7}{8}, 0, \frac{3}{4}$$

$$\frac{3}{4}, \frac{7}{8}, 0 \quad 0, \frac{3}{4}, \frac{7}{8}$$

Quatre vingt seize atomes d'oxygène occupent le site h :

$$x \ y \ z \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z} \quad \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z \quad \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$$

$$z \ x \ y \quad \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x, \bar{y} \quad \bar{z}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y \quad \frac{1}{2} - z, \bar{x}, \frac{1}{2} + y$$

$$y \ z \ x \quad \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z, \bar{x} \quad \bar{y}, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x \quad \frac{1}{2} - y, \bar{z}, \frac{1}{2} + x$$

$$\begin{array}{lll}
 \bar{x} \bar{y} \bar{z} & \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z & x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z & \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z \\
 \bar{z} \bar{x} \bar{y} & \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} + x, y & z, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y & \frac{1}{2} + z, x, \frac{1}{2} - y \\
 \bar{y} \bar{z} \bar{x} & \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z, x & y, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} + x & \frac{1}{2} + y, z, \frac{1}{2} - x
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll}
 \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + z, \frac{1}{4} + y & \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + z & \frac{1}{4} + z, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + x \\
 \frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} - z, \frac{3}{4} - y & \frac{3}{4} + y, \frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} - z & \frac{3}{4} + z, \frac{1}{4} - y, \frac{3}{4} - x \\
 \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} + z, \frac{1}{4} - y & \frac{3}{4} - y, \frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} - z & \frac{3}{4} - z, \frac{3}{4} + y, \frac{1}{4} - x \\
 \frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} - z, \frac{3}{4} + y & \frac{1}{4} - y, \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} + z & \frac{1}{4} - z, \frac{3}{4} - y, \frac{3}{4} + x \\
 \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} - y & \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - z & \frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - x \\
 \frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} + z, \frac{3}{4} + y & \frac{3}{4} - y, \frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} + z & \frac{3}{4} - z, \frac{1}{4} + y, \frac{3}{4} + x \\
 \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} - z, \frac{1}{4} + y & \frac{3}{4} + y, \frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} + z & \frac{3}{4} + z, \frac{3}{4} - y, \frac{1}{4} + x \\
 \frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} + z, \frac{3}{4} - y & \frac{1}{4} + y, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} - z & \frac{1}{4} + z, \frac{3}{4} + y, \frac{3}{4} - x
 \end{array}$$

avec $x = 0,025$

$y = 0,05$

$z = 0,64$

On obtient tous les atomes de la maille élémentaire en effectuant les translations $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Les atomes d'oxygène forment des tétraèdres irréguliers et indépendants les uns des autres, centrés sur les positions cristallographiques

$d(\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4})$. Dans l'hydrogrenat $Al_2 O_3, 3 Ca O, 6 H_2 O$ ce site ne comporte pas d'atomes.

Les quatre atomes d'oxygène formant un tétraèdre sont sur une sphère de centre, le site d, et de rayon 1,97 Å; deux arêtes du tétraèdre valent 3,04 Å, les quatre autres valent 3,31 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'atomes d'oxygène valent 2,2 Å. On peut supposer que la dilatation des tétraèdres dans l'hydrogrenat est due aux atomes d'hydrogène qui prennent la place de l'atome de silicium.

L'atome d'aluminium est entouré de six atomes d'oxygène formant un octaèdre irrégulier et l'atome de calcium est entouré de huit atomes d'oxygène.

C H A P I T R E I I

SYNTHESE DE L'ALUMINATE $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$

I . MODE OPERATOIRE

Le problème à résoudre est le suivant : synthétiser l'aluminate $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$ en grande quantité, trente cinq grammes étant nécessaires pour l'étude de ce corps par diffraction neutronique. D'autre part, comme il est impossible de préparer trente cinq grammes d'aluminate en une seule expérience, il faut réaliser des échantillons homogènes, c'est-à-dire donnant le même diagramme de diffraction des rayons X.

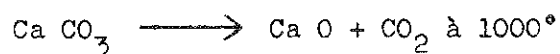
Plusieurs procédés de synthèse ont déjà été réalisés :

les auteurs Flint, Mc Murdie, Wells⁽²⁾ ont préparé l'hydrogrenat à partir du chlorure d'aluminium introduit par petites quantités dans un ballon contenant de l'eau distillée et de l'oxyde de calcium, CaO , à 100°C ; on obtient, par cette méthode, de très petites quantités d'aluminate.

Il existe d'autres méthodes de préparation, à partir de l'aluminate tricalcique anhydre et de vapeur d'eau à 150°C (Thorvaldson⁽⁵⁾), à partir du nitrate d'aluminium et de chaux (Leduc⁽⁶⁾), à partir d'aluminate monocalcique et d'eau de chaux (Brocard⁽⁷⁾) ce dernier procédé étant d'un faible rendement.

Méthode utilisée

Les meilleurs résultats ont été obtenus de la façon suivante : de l'oxyde de calcium, Ca O, est obtenu par chauffage à 1000°, au four, pendant trois heures du carbonate de calcium CaCO_3 dans un creuset de platine.



Puis on jette l'oxyde de calcium dans un ballon contenant six litres d'eau distillée à 100° ; cette opération est effectuée le plus rapidement possible de façon à éviter que l'oxyde de calcium ne se combine au gaz carbonique de l'air. De l'aluminium en poudre est ensuite introduit dans le ballon dont la température est toujours maintenue à 100°. L'aluminium réagit avec l'oxyde de calcium et l'eau ; on obtient à 100° l'aluminate $\text{Al}_2 \text{O}_3$, 3 Ca O, 6 H₂O cubique, du type grenat. Les proportions d'aluminium et d'oxyde de calcium sont stoechiométriques. A température inférieure à 100° on obtiendrait une forme hexagonale de l'aluminate. Un absorbeur à potasse évite la formation de gaz carbonique ; un tube à boules assure la densation de l'eau. On obtient dix grammes d'hydrogrenat par expérience, que nous avons répétée quatre fois.

II . ETUDE DE L'HYDROGRENAT PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

1. Indexation des diagrammes réalisés

Les échantillons ont été testés par la diffraction des rayons X. Un diagramme de poudre a été effectué à température ambiante, avec une longueur d'onde de $1,54 \text{ \AA}$ (cuivre $K\alpha$), jusqu'à l'angle $\theta = 70^\circ$; la figure 1 en donne une représentation jusqu'à l'angle $\theta = 30^\circ$.

Le diagramme a été indexé complètement et a confirmé l'appartenance de l'aluminate au groupe Ia 3d.

Les indices des raies existantes vérifient les relations suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{raies } h \ k \ l & h + k + l = 2n \\ \text{raies } h \ k \ l & \text{si } l = 2n \quad 2h + l = 4n \\ \text{raies } 0 \ k \ l & k(l) = 2n. \end{array}$$

Nous avons trouvé une maille de $12,57 \left(\pm \frac{1}{100} \right) \text{ \AA}$ ce qui est en accord avec les mesures faites par Flint, Mc Murdie, Wells⁽¹⁾ et par Yannaquis⁽⁸⁾. Les diagrammes des quatre échantillons sont identiques ; il y a donc homogénéité.

Une raie très faible, n'appartenant pas au groupe, est observée à $\theta = 15^\circ$; elle correspond à une raie très intense de la forme hexagonale de l'aluminate, qui serait donc une impureté en très faible quantité, dans les échantillons.

2. Mesures d'intensités et calcul des facteurs de structure

Des mesures d'intensité ont été effectuées sur les raies donnant une contribution des atomes d'oxygène la plus importante possible c'est-à-dire sur les raies d'indices h pair, k et l impair pour lesquelles l'atome d'aluminium a une contribution nulle ; nous avons de plus utilisé les raies 640 et 642. Nous avons calculé, à partir de ces mesures les facteurs de structure expérimentaux.

Le calcul théorique des facteurs de structure a été effectué avec comme paramètres :

$$x = 0,025$$

$$y = 0,05$$

$$z = 0,64$$

La partie trigonométrique du facteur de structure s'exprime de la façon suivante⁽⁹⁾ :

a) h, k, l pairs avec $h + k + l = 4n$

$$A = \frac{16}{P} \left[\begin{aligned} &\cos 2\pi h x (\cos 2\pi k y \cos 2\pi l z + \cos 2\pi l y \cos 2\pi k z) + \\ &\cos 2\pi h y (\cos 2\pi k z \cos 2\pi l x + \cos 2\pi l z \cos 2\pi k x) + \\ &\cos 2\pi h z (\cos 2\pi k x \cos 2\pi l y + \cos 2\pi l x \cos 2\pi k y) \end{aligned} \right]$$

b) h, k, l pairs avec $h + k + l = 4n + 2$

$$A = \frac{16}{P} \left[\begin{aligned} &\cos 2\pi h x (\cos 2\pi k y \cos 2\pi l z - \cos 2\pi l y \cos 2\pi k z) + \\ &\cos 2\pi h y (\cos 2\pi k z \cos 2\pi l x - \cos 2\pi l z \cos 2\pi k x) + \\ &\cos 2\pi h z (\cos 2\pi k x \cos 2\pi l y - \cos 2\pi l x \cos 2\pi k y) \end{aligned} \right]$$

c) h pair, k et l impairs avec $h + k + l = 4n$

$$A = - \frac{16}{P} \left[\begin{aligned} &\sin 2\pi h x (\cos 2\pi k y \sin 2\pi l z + \cos 2\pi l y \sin 2\pi k z) + \\ &\sin 2\pi h y (\cos 2\pi k z \sin 2\pi l x + \cos 2\pi l z \sin 2\pi k x) + \\ &\sin 2\pi h z (\cos 2\pi k x \sin 2\pi l y + \cos 2\pi l x \sin 2\pi k y) \end{aligned} \right]$$

d) h pair, k et l impairs avec $h + k + l = 4n + 2$

$$A = - \frac{16}{P} \left[\sin 2\pi h x (\cos 2\pi k y \sin 2\pi l z - \cos 2\pi l y \sin 2\pi k z) + \right. \\ \left. \sin 2\pi h y (\cos 2\pi k z \sin 2\pi l x - \cos 2\pi l z \sin 2\pi k x) + \right. \\ \left. \sin 2\pi h z (\cos 2\pi k x \sin 2\pi l y - \cos 2\pi l x \sin 2\pi k y) \right]$$

Le calcul théorique des facteurs de structure a été effectué à l'aide de la calculatrice Sepsea Cab 500 du laboratoire de Mathématiques Appliquées de la Faculté des Sciences de Grenoble.

Nous avons fait une correction de température sur les facteurs de structure expérimentaux ; en effet on a :

$$F_o = F_c \exp \left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)$$

F_o : facteur de structure expérimental de la raie correspondant à l'angle θ

F_c : facteur de structure calculé

Le coefficient B a été déterminé, par comparaison entre F_o et F_c pour chaque raie, selon la méthode de Wilson⁽¹⁰⁾.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

F_o désigne le facteur de structure corrigé du facteur de température, et

F_c désigne le facteur de structure calculé

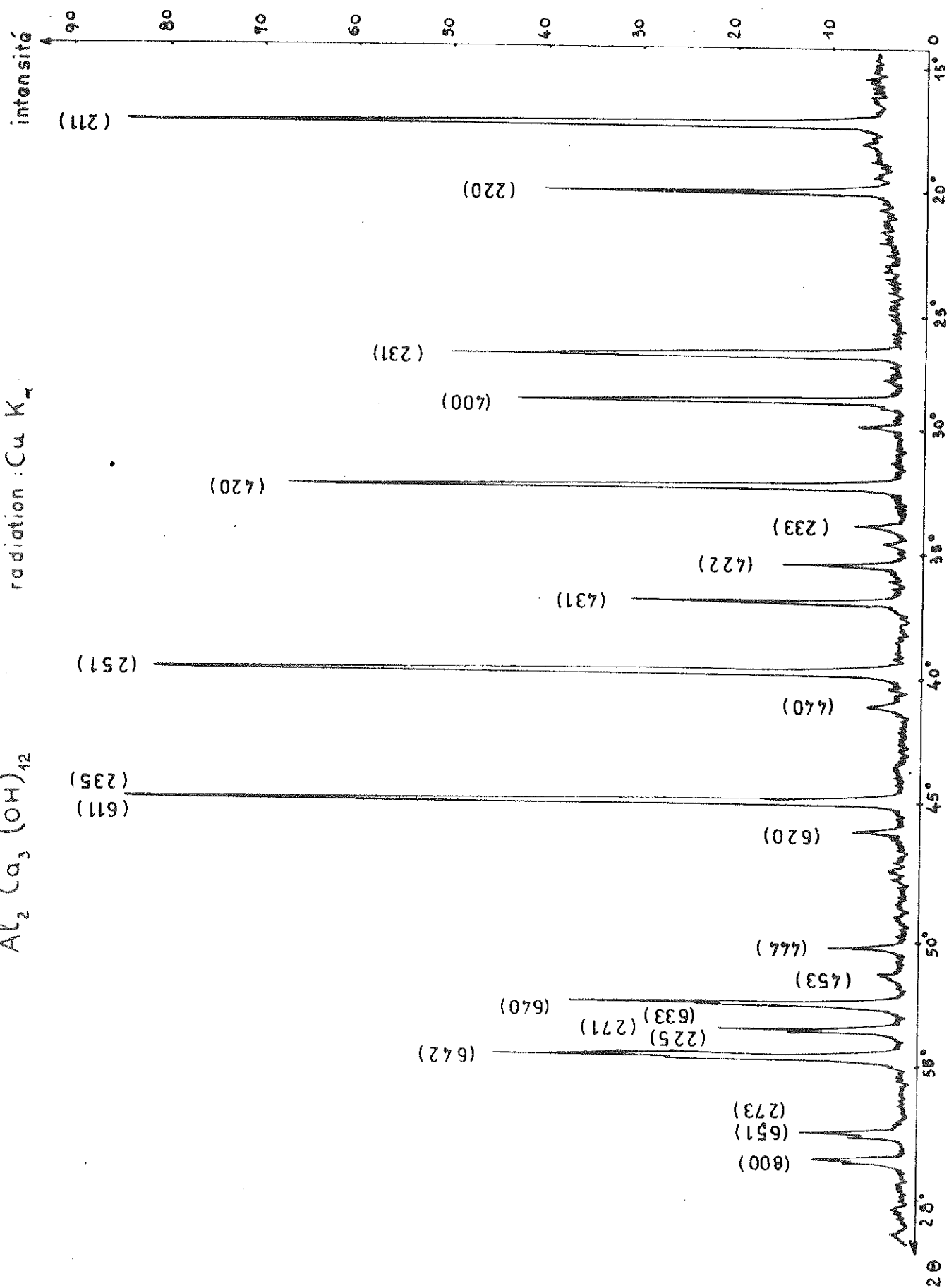
h k l	F _o	F _c
431	109,9	99,5
521	- 223	- 220,3
{ 611	267,8	256
{ 235	- 174,7	- 167,7
640	319,8	303,2
{ 255	- 205,3	- 207,2
{ 633	- 30,4	- 36,9
{ 271	- 77,3	- 77,9
642	266,8	244,4
{ 651	136	135,1
{ 273	9,4	9,2
842	- 122,7	- 129,2
{ 219	- 82,1	- 80,1
{ 671	22,2	22
{ 655	127,1	124,3
{ 851	45,6	54,6
{ 754	46,7	55,5
{ 293	81,7	97,4
{ 637	- 56	- 66,6
{ 4,9,1	- 92,9	- 80,9
{ 8,5,3	- 108,9	- 94,7

On obtient $R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|} = 0,06$

La précision des mesures d'intensité étant de l'ordre de 10 % (meilleure aux petits angles, elle diminue aux grands angles) il serait inutile de raffiner à l'aide des mesures de diffraction des rayons X les valeurs des paramètres de l'atome d'oxygène qui a une contribution beaucoup plus faible que l'atome de calcium dans la valeur du facteur de structure (le rapport de leurs facteurs de diffusion $\frac{f_o}{f_c}$ est de l'ordre de $\frac{1}{2}$). Néanmoins ces mesures ont montré que le corps obtenu est bien l'hydrogrenat.

$\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$

radiation: Cu K_α



C H A P I T R E I I I

ETUDE DE L'HYDROGRENAT PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

I . PRINCIPE

1. Description du phénomène

Considérons un spin nucléaire $\vec{I}$, de moment magnétique $\vec{M} = \gamma \hbar \vec{I}$, rapport gyromagnétique, $\hbar$ constante de Planck) dans un champ magnétique constant H_0 .

L'énergie de ce système est :

$$\mathcal{H} = - \vec{H}_0 \cdot \gamma \hbar \vec{I} = - \gamma \hbar H_0 I_z$$

Si H_0 est parallèle à l'axe Oz du trièdre de référence choisi, les niveaux d'énergie de ce système quantique sont :

$$E_m = - \gamma \hbar H_0 m$$

m : nombre magnétique quantique, $-J \leq m \leq +J$ avec $|\vec{I}|^2 = J(J+1)$

Supposons que l'ensemble de tels spins (sans interaction) soit en équilibre thermique ;

les populations des différents niveaux sont :

$$N_m = N_0 \exp \left(\frac{\gamma \hbar H_0 m}{kT} \right)$$

L'effet d'un faible champ radiofréquence, de fréquence ω vérifiant la relation :

$$\hbar \omega = E_m - E_{m-1} = \gamma \hbar H_0$$

est d'induire des transitions entre ces différents niveaux.

On peut donner de ce phénomène la description classique suivante : soit un spin libre, de moment magnétique $\vec{M} = \gamma \hbar \vec{I}$, placé dans un champ magnétique H ; d'après les lois de l'électromagnétisme classique, ce moment magnétique subit un couple $\vec{C} = \vec{M} \wedge \vec{H}$, égal à la dérivée par rapport au temps de son moment cinétique, $\hbar \frac{d\vec{I}}{dt}$. Le mouvement du moment magnétique obéit donc à l'équation :

$$(1) \quad \frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H}$$

Pour résoudre⁽¹⁾ plaçons-nous dans un référentiel S' tournant par rapport au référentiel S du laboratoire avec une vitesse angulaire représentée par un vecteur $\vec{\omega}$; dans ce système tournant, l'équation du mouvement du moment magnétique est :

$$(2) \quad \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \wedge \left(\vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right)$$

Cette équation a la même forme que l'équation⁽¹⁾, le champ magnétique $\vec{H}$ étant remplacé par un champ efficace

$$(3) \quad \vec{H}_e = \vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$$

Appliquons un champ constant $\vec{H} = \vec{H}_0$: dans un référentiel tournant avec $\vec{\omega} = -\gamma \vec{H}_0$, le champ $\vec{H}_e$ s'annule, $\frac{d\vec{M}}{dt}$ est nul et le moment magnétique est un vecteur fixe. Par rapport au système S il est animé d'un mouvement de précession avec une vitesse angulaire $\omega_0 = -\gamma H_0$, appelée fréquence de Larmor du spin dans le champ $\vec{H}_0$.

Appliquons maintenant un champ $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_1$, $\vec{H}_0$ est un champ constant parallèle à Oz et $\vec{H}_1$ un champ perpendiculaire à $\vec{H}_0$, tournant autour de $\vec{H}_0$ avec une vitesse angulaire ω_1 . Le champ efficace $\vec{H}_e$ est un champ statique dans le référentiel S' tournant à la vitesse angulaire ω et est donné par :

$$(4) \quad \vec{H}_e = (H_0 + \frac{\omega}{\gamma}) \vec{k} + H_1 \vec{i}$$

$\vec{k}$: vecteur unitaire de l'axe z du système S. $\vec{H}_1$ est parallèle à $\vec{i}$, vecteur unitaire de l'axe x du système S'.

Posons $\omega_1 = \gamma H_1$. Le champ efficace H_e vaut :

$$(5) \quad H_e = \left[(H_0 + \frac{\omega}{\gamma})^2 + H_1^2 \right]^{\frac{1}{2}} = - \frac{a}{\gamma}$$

$$\text{où } a = - \left[(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2 \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\gamma}{|\gamma|}$$

L'angle θ que fait $\vec{H}_e$ avec le champ appliqué $\vec{H}_0$ compris entre 0 et π est donné par :

$$(6) \quad \text{tg } \theta = \frac{H_1}{H_0 + (\frac{\omega}{\gamma})} = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega}, \quad \sin \theta = \frac{\omega_1}{a}, \quad \cos \theta = \frac{\omega_0 - \omega}{a}$$

Dans le système tournant S' , le mouvement du moment magnétique $\vec{M}$ est une précession de Larmor autour du champ efficace H_e , avec une vitesse angulaire $a = -\gamma H_e$. Si à l'instant $t = 0$ le moment magnétique est le long de $\vec{H}_0$, à l'instant t , il fera avec $\vec{H}_0$ un angle donné par :

$$(7) \quad \cos \alpha = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos a t = 1 - 2 \sin^2 \theta \sin^2 \frac{1}{2} a t$$

En général, H_1 est beaucoup plus petit que H_0 ; donc d'après (6), (7), θ et α sont très petits à moins que $|\omega - \omega_0|$ ne devienne comparable à ω_1 . Ceci est un phénomène de résonance dont la largeur est de l'ordre de ω_1 .

2. La formule de Van Vleck

En fait, à cause des interactions entre spins, négligées dans la description classique, la largeur de la raie de résonance observée dans un cristal est très supérieure à γH_1 . L'effet de ces interactions est de créer un champ local fluctuant qui élargit la raie observée. La formule du second moment de Van Vleck⁽¹¹⁾ tient compte de cette cause d'élargissement et s'exprime, pour une poudre, 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 sorte 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.

II . MESURES

1. Appareillage

L'appareil utilisé est le spectrographe Varian, type 4 200 B, basé sur la méthode de Bloch⁽¹²⁾.

- un électro-aimant permet d'obtenir un champ H_0 de 10.000 Gauss.
- une bobine d'axe perpendiculaire à H_0 entoure l'échantillon et crée le champ radiofréquence.
- une bobine d'axe perpendiculaire à H_0 et à la précédente reçoit le signal de résonance qui est ensuite amplifié.

Pour la commodité de la mesure, on superpose à H_0 un champ alternatif à basse fréquence, de très faible amplitude H_m modulant le phénomène qui, après une amplification basse fréquence est inscrit sur l'écran d'un oscillographe balayé au synchronisme avec H_m . Le schéma de principe est représenté figure 2.

2. Mesures

A) Mesures à température ordinaire

Nous avons enregistré le signal de résonance des protons de l'aluminate en poudre à la fréquence de 16 mégacycles par seconde. La largeur de la raie de résonance est égale à 13,5 Gauss. Le calcul expérimental du second moment de la raie conduit à :

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

La courbe d'absorption obtenue est représentée figure 3

B) Mesure à basse température (77°K)

Nous avons placé un vase Dewar contenant de l'azote liquide et une ampoule scellée contenant de l'aluminate dans la bobine de Bloch. La largeur du signal obtenu est de 14,8 Gauss ; cette augmentation s'explique par la contraction des distances interatomiques à la température ; aucun mouvement des protons à température ordinaire n'a donc été décelé.

- Figure 2 -

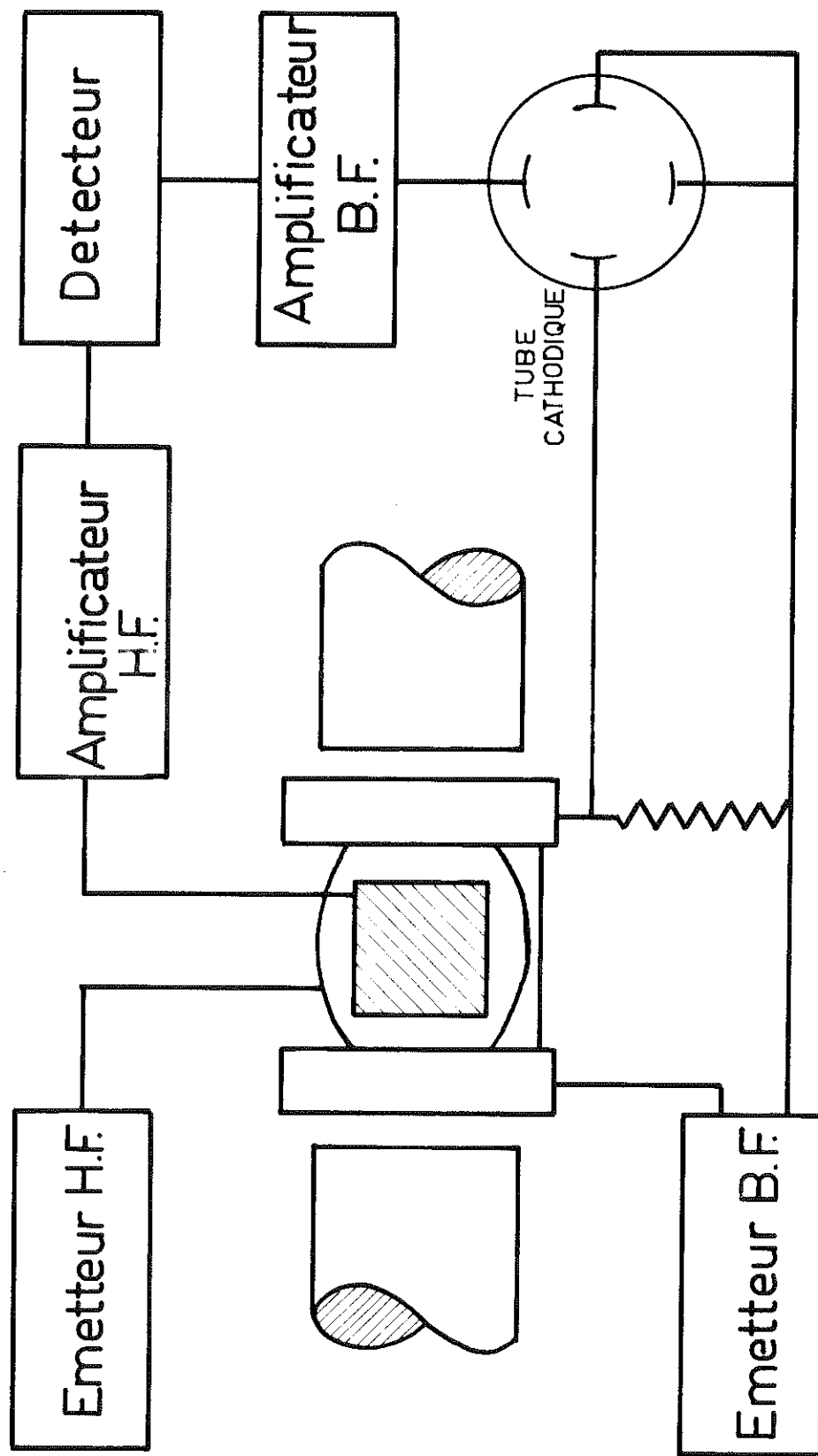
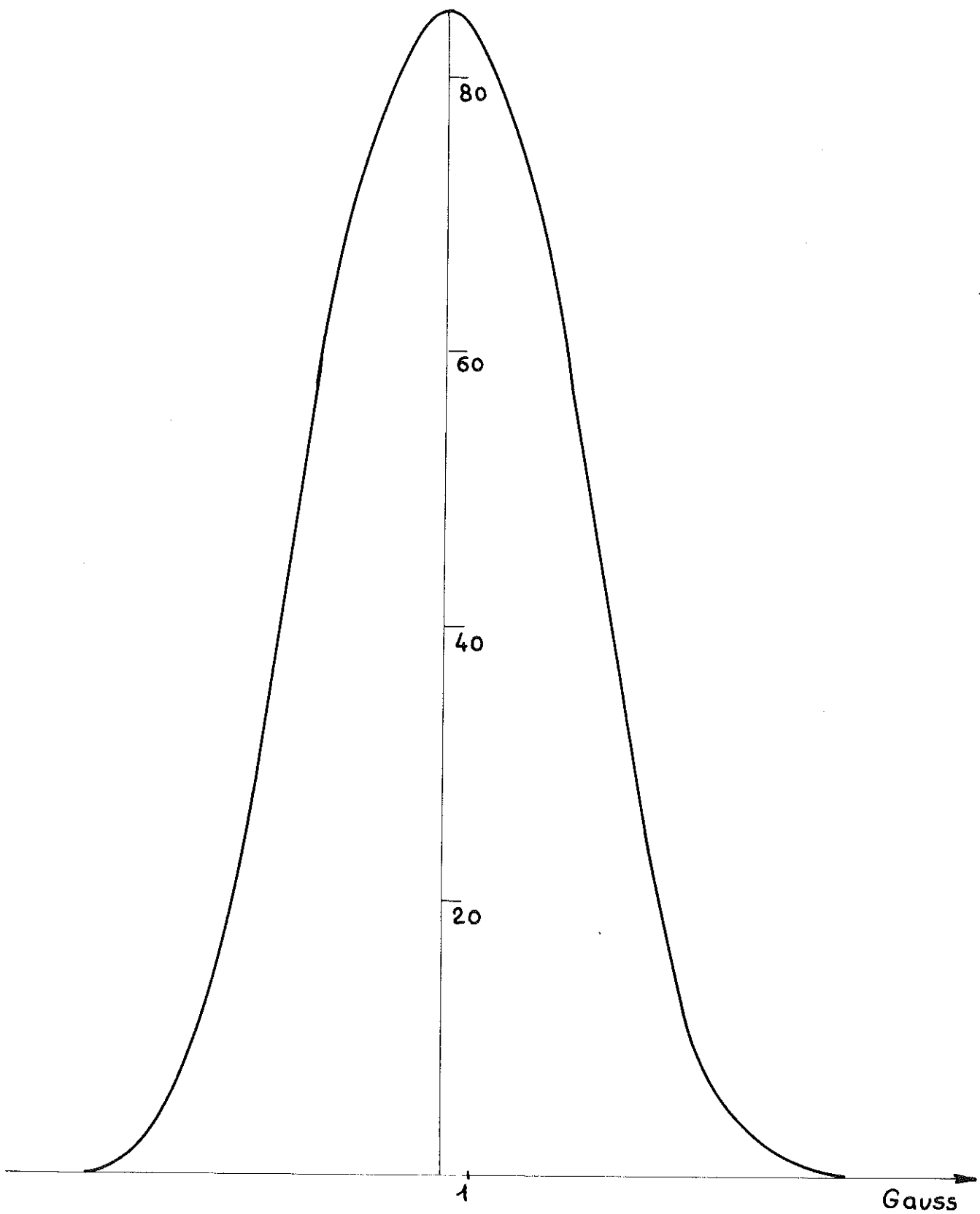


Figure 3

Résonance magnétique nucléaire des protons de $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$
Courbe d'absorption.



III. INTERPRETATION DES MESURES

Nous avons recherché des positions des atomes d'hydrogène donnant, par application de la formule de Van Vleck, une valeur du second moment de la raie de résonance comparable à la valeur expérimentale.

Dans l'aluminate, seuls les atomes d'hydrogène et d'aluminium ont un spin non nul : leurs valeurs numériques et celles des rapports gyro-magnétiques sont les suivantes :

$$\begin{array}{lll} \text{H}^+ & I = \frac{1}{2} & \gamma = 2\pi(42,57) \cdot 10^2 \text{ rd/s/G} \\ \text{Al}^{3+} & I = \frac{5}{2} & \gamma = 2\pi(11,10) \cdot 10^2 \text{ rd/s/G} \end{array}$$

d'où la formule :

$$\overline{\Delta H^2} = 360 \sum_k r_{jk}^{-6} + 126 \sum_l r_{jl}^{-6}$$

r_{jk} et r_{jl} sont exprimés en angström, $\overline{\Delta H^2}$ en (Gauss)²

1. Première hypothèse : les atomes d'hydrogène sont à l'extérieur du tétraèdre formé par les atomes d'oxygène.

Supposons que l'atome d'hydrogène se place sur une liaison O — O. Dans les corps à groupement hydroxyles, cette distance vaut 2,7 Å environ. Or, les arêtes de l'octaèdre formé par six atomes d'oxygène autour d'un atome d'aluminium valent 2,55 Å et 2,8 Å. Nous avons donc placé l'atome d'hydrogène sur une de ces arêtes, à 1 Å d'un des deux atomes d'oxygène formant la liaison envisagée. Quelque soit l'arête choisie, la valeur du second moment théorique est beaucoup trop forte, car la plus courte distance H — H vaut 1,45 Å et la distance H — Al vaut 1,35 Å. Cette hypothèse ne doit donc pas être envisagée.

2. Deuxième hypothèse : les atomes d'hydrogène sont à l'intérieur des tétraèdres formés par les atomes d'oxygène.

Nous savons que les arêtes de ces tétraèdres valent environ 3,2 Å alors que dans la grossularite elles valent 2,8 Å. Supposons que cette dilatation soit due à la présence de quatre protons remplaçant l'atome de silicium à l'intérieur du tétraèdre.

Occupant le site h, les atomes d'hydrogène forment des tétraèdres centrés sur le site d et inscrits dans une sphère de même centre. Nous admettons, en première approximation, que les tétraèdres sont réguliers ; la longueur de leurs arêtes vaut donc :

$$\ell = \sqrt{\frac{8}{3}} r, \text{ r étant le rayon de la sphère.}$$

Un atome d'hydrogène a alors trois premiers voisins à la distance ℓ et est très éloigné d'un atome d'aluminium.

La formule de Van Vleck conduit à :

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{1080}{\ell^6} g^2$$

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

$$\begin{aligned} 18 g^2 &\leq \overline{\Delta H^2} \leq 25 g^2 \\ 1,15 \text{ Å} &\leq r \leq 1,21 \text{ Å} \end{aligned}$$

3. Conclusion

L'expérience de résonance magnétique nucléaire ne donnant qu'une information, la valeur du second moment de la raie de résonance, insuffisante pour la détermination de trois paramètres, nous a conduit à une hypothèse de structure probable mais non certaine ; d'autre part, le rayon r n'est pas déterminé avec beaucoup de précision et nous ne pouvons achever le calcul. Afin d'obtenir de nouvelles données expérimentales, nous avons utilisé une autre technique pour la détermination des structures, la diffraction neutronique.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'HYDROGENAT PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

I . PRINCIPE

La longueur d'onde associée à un neutron de vitesse v est donnée par la relation de De Broglie

$$(1) \quad \lambda = \frac{h}{m v}$$

Les neutrons produits par fission dans la pile sont ralentis. Ils possèdent une distribution maxwellienne de vitesse ; on a donc la relation :

$$(2) \quad \frac{1}{2} m v_o^2 = k T$$

v_o = vitesse la plus probable.

D'après les relations (1) et (2) on a :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } T = 100^\circ\text{C} & \lambda = 1,33 \text{ \AA} \\ \text{pour } T = 0^\circ\text{C} & \lambda = 1,55 \text{ \AA} \end{array}$$

Ces longueurs d'onde sont donc du même ordre que les distances interatomiques. La diffraction des neutrons permet donc l'étude des structures cristallines.

Le mécanisme d'interaction des neutrons avec la matière est de type nucléaire (et magnétique pour les corps possédant un moment magnétique, ce qui n'est pas le cas de l'aluminate).

D'autre part, les facteurs de diffusion sont sans relation avec le numéro atomique des éléments :

pour H	$f = - 0,378 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$
O	$f = 0,58 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$
Al	$f = 0,35 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$
Ca	$f = 0,49 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$

Ces facteurs de diffusion sont tous du même ordre de grandeur. Donc tous les atomes de l'aluminate contribueront aux intensités des raies de diffraction.

Par la diffraction neutronique, nous pouvons donc étudier la position des atomes d'hydrogène, et éventuellement raffiner leurs paramètres ainsi que ceux des atomes d'oxygène.

II . MESURES

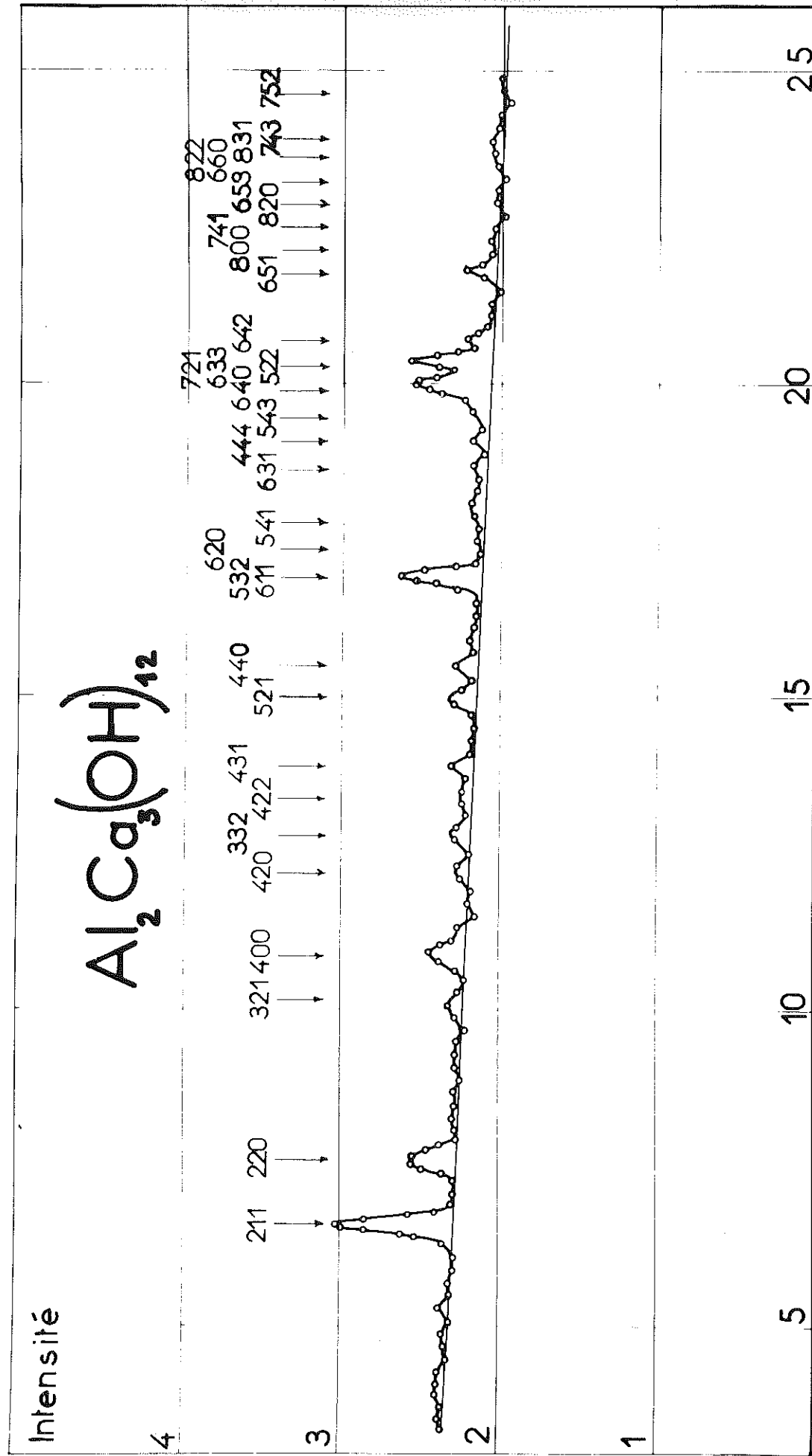
Un diagramme de poudre a été effectué au laboratoire de Diffraction Neutronique du Centre d'Etudes nucléaires de Grenoble, à température ordinaire, avec une longueur d'onde de $1,184 \text{ \AA}$. Le diagramme est représenté (figure 4). Les valeurs des intensités des raies observées sont rassemblées dans le tableau suivant (voir page ci-contre).

h k l	I observé	F observé	F calculé sans les atomes d'hydrogène
211	10,7	0,67	- 4,2
220	6,5	0,74	9,8
231	4,4	0,30	- 1,49
400	10,6	1,33	13
420	2,3	0,31	- 4,8
233	7,8	0,57	-15,2
422	4	0,41	- 7,1
431	8,9	0,43	10
215	12,7	0,51	-15,3
440	9,2	0,87	-13
{ 235	{ 41,4		-11
{ 611	{		21,5
620	0		6
451	0		- 3
631	faible		- 4
444	faible		-19,1
453	faible		- 4,8
640	75,5	1,77	22,1
{ 255			-19,2
{ 633	54		+ 4,6
{ 271			- 1,12
642	11,6	0,492	7,2
{ 651			10,1
{ 273	15,6		- 8,8

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

Le diagramme obtenu est représenté figure 4.

Figure. 4



Angle de Bragg

III. ETUDE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Indexation du diagramme

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 au groupe Ia $\bar{3}d$ et on peut penser que les atomes d'hydrogène occupent le site h car il y en a quatre vingt seize dans la maille, soit autant que d'atomes d'oxygène.

2. Localisation des atomes d'hydrogène

Afin de vérifier l'hypothèse faite à l'aide du résultat donné par la résonance magnétique nucléaire, nous avons calculé la densité des atomes d'hydrogène sur des sphères centrées sur le site d, et de rayon variable de 0 à 2,5 Å, de $\frac{5}{1000}$ en $\frac{5}{1000}$ d'angström.

A) Calcul théorique de la densité des atomes d'hydrogène

D'une façon générale, on a :

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

On pose :

$$\begin{aligned} x &= x_1 + x_0, & y &= y_1 + y_0, & z &= z_1 + z_0 \text{ avec} \\ x_0 &= \frac{3}{8}, & y_0 &= 0, & z_0 &= \frac{1}{4}, \text{ coordonnées du site d.} \end{aligned}$$

d'où :

$$\rho(x, y, z) = v^{-1} \sum_{hkl} F_{hkl} \exp \left[-2\pi i (hx_0 + ky_0 + lz_0) \right] \exp \left[-2\pi i (hx_1 + ky_1 + lz_1) \right]$$

$$hx_1 + ky_1 + lz_1 = \vec{H} \cdot \vec{r} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} r \cos \theta$$

$\vec{H}$ est le vecteur diffusion ; r est le rayon de la sphère centrée sur le site d , sur laquelle on calcule la densité des atomes d'hydrogène.

θ est l'angle du vecteur $\vec{H}$ avec le vecteur $\vec{r}$.

On doit considérer toutes les sphères analogues dans la maille, soit :

$$\rho(r) = v^{-1} \sum'_{hkl} F_{hkl} P_{hkl} \left(\sum_0 \exp \left[-2\pi i(hx_0 + ky_0 + lz_0) \right] \right) \exp \left[-2\pi i(Hr \cos \theta) \right]$$

d'où

$$\rho(r) = v^{-1} \sum'_{hkl} F_{hkl} P_{hkl} A_{hkl}(d) \exp \left[-2\pi i(Hr \cos \theta) \right]$$

$\sum'_{hkl}$ = 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 .

Le nombre d'atomes d'hydrogène sur la sphère de rayon R_0 vaut :

$$\int_0^{R_0} \rho(r) dr = v^{-1} \sum'_{hkl} F_{hkl} P_{hkl} A_{hkl}(d) \int_0^{R_0} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \exp \left[-2\pi i(Hr \cos \theta) \right] r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$$

Soit :

$$\int_0^{R_0} \rho(r) dr = v^{-1} \sum'_{hkl} F_{hkl} P_{hkl} A_{hkl}(d) I$$

$$I = \int_0^{R_0} 2\pi r^2 dr \int_0^\pi \exp[-2\pi i H r \cos \theta] \sin \theta d\theta = \int_0^{R_0} 4\pi r^2 \frac{\sin 2\pi H r}{2\pi H r} dr$$

Exprimons I à l'aide des coordonnées cristallographiques ; posons :

$$r = aX$$

$$R_0 = aX_0$$

$$I = \int_0^{aX_0} 4\pi a^3 X^2 \frac{\sin 2\pi \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} X}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} X} dX = v \int_0^{aX_0} \frac{\sin 2\pi \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} X}{2\pi \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} X} dv$$

Donc

$$\int_0^{R_0} \rho(r) dr = \sum'_{hkl} F_{hkl} P_{hkl} A_{hkl} \int_0^{aX_0} \frac{\sin 2\pi \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} X}{2\pi \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} X} dv$$

Le nombre d'atomes d'hydrogène entre les sphères de rayon R_0 et $R_0 + dr$ est donc :

$$\rho(r) dr = \sum'_{hkl} F_{hkl} P_{hkl} A_{hkl}(d) \frac{\sin 2\pi \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} X}{2\pi \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} X} dv$$

La densité des atomes d'hydrogène par unité de volume est donc :

$$D(r) = \sum'_{hkl} F_{hkl} P_{hkl} A_{hkl}(d) \frac{\sin 2\pi \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} X}{2\pi \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} X}$$

B) Calcul numérique de D(r)

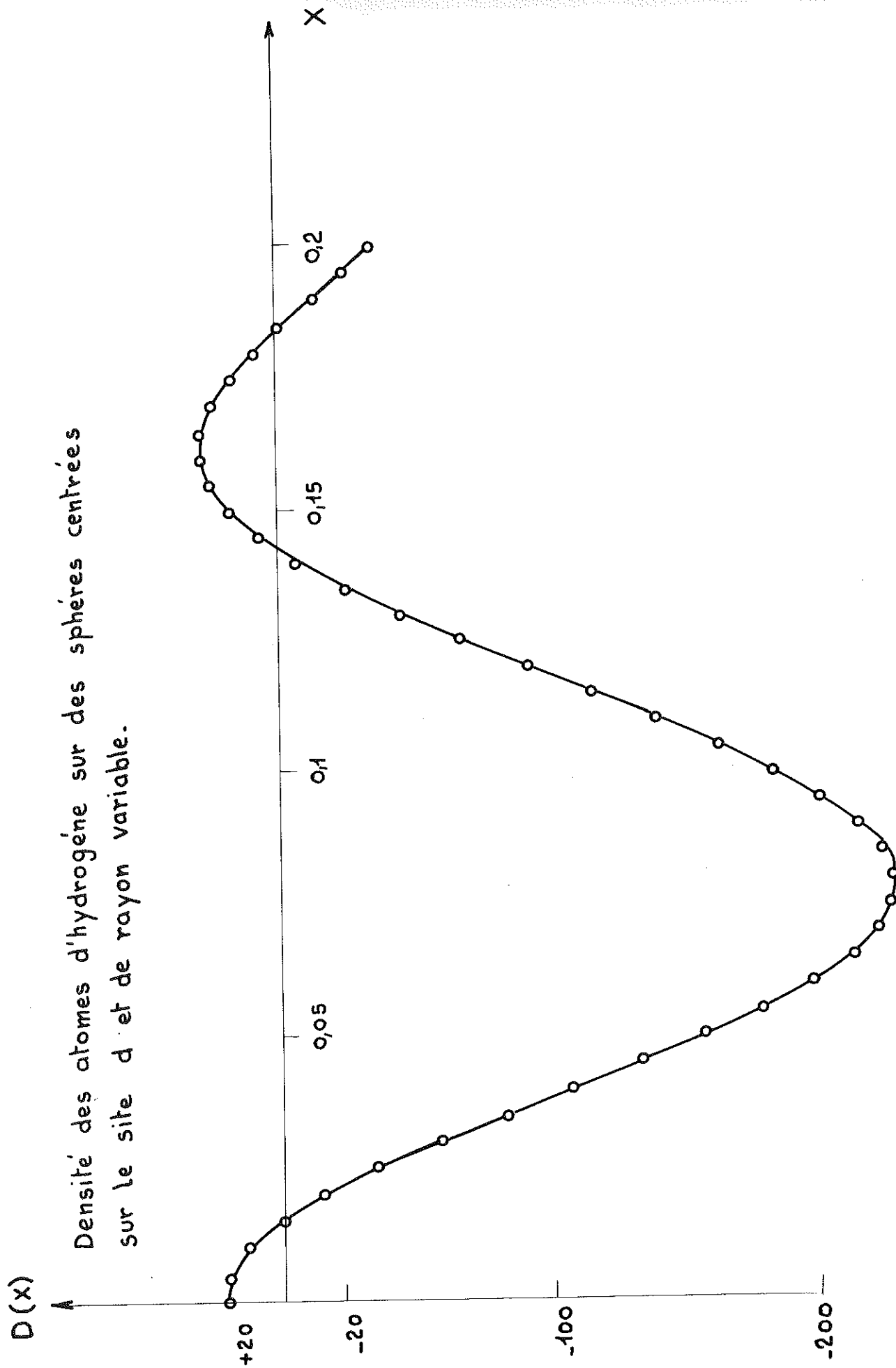
La série a été calculée jusqu'aux indices $h = 6$, $k = 4$, $l = 0$. Nous avons donné aux facteurs de structure observés, F_{hkl} , le signe des facteurs de structure calculés sans tenir compte des atomes d'hydrogène. Le partage entre les contributions des raies 2,3,5 et 6,1,1 a été effectué proportionnellement aux contributions, à ces raies, des atomes autres que l'atome d'hydrogène. Les résultats de ce calcul effectué à l'aide de la machine à calculer Sepsea Cab 500 sont rassemblés dans le tableau suivant :

$X = \frac{r}{A}$	D(X)
0,005	21,1
0,01	13,4
0,015	0,8
0,02	- 16
0,025	- 36,4
0,03	- 59,6
0,035	- 85
0,04	-110
0,045	-136
0,05	-160
0,055	-182
0,06	-201
0,065	-216
0,07	-226
0,075	-231
0,08	-232
0,085	-228
0,09	-218
0,095	-204

$X = \frac{r}{A}$	$D(X)$
0,1	-187
0,105	-166
0,11	-143
0,115	-118
0,12	- 94
0,125	- 69,3
0,13	- 46,2
0,135	- 25,3
0,14	- 7,3
0,145	7,4
0,15	18,3
0,155	25,4
0,16	28,5
0,165	28
0,17	24
0,175	17,2
0,18	8,2
0,185	- 2,4
0,19	- 13,7
0,195	- 25
0,2	- 35,5

La courbe $D(X)$ en fonction de x est représentée (figure 5). On observe un pic négatif pour $X = 0,08$ soit $r = 1 \text{ \AA}$, dû nécessairement aux atomes d'hydrogène et un pic positif pour $X = 0,16$ donc $r = 2 \text{ \AA}$, dû aux atomes d'oxygène. Les atomes d'hydrogène sont donc sur des sphères centrées sur le site $\bar{d}$ et de rayon $1 \text{ \AA}$ environ. 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, à cause également de l'inexactitude éventuelle de certains signes adoptés pour les facteurs de structure ainsi que du partage des raies 2,3,5 et 6,1,1. Pour ces mêmes raisons, le maximum relatif aux atomes d'oxygène a une amplitude trop faible.

Figure 5



C H A P I T R E V

DETERMINATION DE LA STRUCTURE

I . DETERMINATION DE PLUSIEURS SOLUTIONS POSSIBLES PAR DES CONSIDERATIONS STERIQUES

1. Le système d'équationsA) Relations dans un tétraèdre

Afin de concilier les résultats donnés par la résonance magnétique nucléaire et la diffraction neutronique nous avons adopté $r = 1,15 \text{ \AA}$. Nous avons admis la régularité des tétraèdres formés par les atomes d'hydrogène suivants :

$$\begin{array}{lll} H_1 & \frac{1}{2} - x, & \frac{1}{2} + y, \quad z \\ H_2 & \frac{1}{2} - x, & \frac{1}{2} - y, \quad \frac{3}{2} - z \\ H_3 & \frac{1}{4} + x, & \frac{5}{4} - z, \quad \frac{3}{4} + y \\ H_4 & \frac{1}{4} + x, & z - \frac{1}{4}, \quad \frac{3}{4} - y \end{array}$$

Le centre de ce tétraèdre a pour coordonnées $\frac{3}{8}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ et est à la distance $r = 1,15 \text{ \AA}$ des quatre atomes d'hydrogène ci-dessus.

D'où la relation :

$$(1) \quad \left[\left(\frac{1}{8} - x \right)^2 + y^2 + \left(z - \frac{3}{4} \right)^2 \right] a^2 = r^2$$

La distance entre les atomes H_1 et H_2 , H_1 et H_4 , H_2 et H_3 , H_2 et H_4 vaut :

$$(2) \quad d^2 = \left[4 \left(\frac{1}{8} - x \right)^2 + 2 y^2 + 2 \left(- \frac{3}{4} \right)^2 \right] a^2 = \frac{8}{3} r^2$$

La distance entre les atomes H_1 et H_2 , H_3 et H_4 vaut :

$$(3) \quad d^2 = \left[4 y^2 + 4 \left(z - \frac{3}{4} \right)^2 \right] a^2 = \frac{8}{3} r^2$$

$$\text{Posons } u = a^2 y^2 \quad v = a^2 \left(z - \frac{3}{4} \right)^2 \quad w = a^2 \left(\frac{1}{8} - x \right)^2$$

On obtient le système d'équations:

$$(4) \quad \begin{cases} u + v + w = r^2 \\ 4(u + v) = \frac{8}{3} r^2 \\ 2(u + v) + 4 w = \frac{8}{3} r^2 \end{cases}$$

Ces trois équations ne sont pas indépendantes et donnent :

$$(5) \quad \begin{cases} w = \frac{r^2}{3} \\ u + v = \frac{2}{3} r^2 \end{cases} \quad \text{avec } r = 1,15 \text{ \AA}$$

D'où deux solutions :

$$(6) \quad \begin{array}{ll} x = 0,178 & y^2 + \left(z - \frac{3}{4} \right)^2 = 56 \cdot 10^{-4} \\ x = 0,072 & y^2 + \left(z - \frac{3}{4} \right)^2 = 56 \cdot 10^{-4} \end{array}$$

B) Le groupement O — H est un ion hydroxyle.

La plus courte distance O — H vaut $1 \text{ \AA}$; ceci est une condition supplémentaire permettant de résoudre⁽⁶⁾. Nous admettons que les coordonnées des atomes d'oxygène du tétraèdre, correspondant à celui que nous avons considéré, s'expriment sous la même forme que celle des atomes H_1 , H_2 , H_3 , H_4 , ce qui est toujours possible. Pour un atome d'hydrogène il y a quatre atomes d'oxygène possibles ; seuls, conviennent ceux pour lesquels on peut trouver une distance $d_{O-H} = 63.10^{-4}$ en coordonnées cristallographiques.

2. Etude des différents cas ; obtention de huit solutions possibles

Les quatre atomes d'oxygène associés à H_1 , H_2 , H_3 et H_4 sont :

O_1	$\frac{1}{2} - x = 0,475$	$\frac{1}{2} + y = 0,55$	$z = 0,64$
O_2	$\frac{1}{2} - x = 0,475$	$\frac{1}{2} - y = 0,45$	$\frac{3}{2} - z = 0,86$
O_3	$\frac{1}{4} + x = 0,275$	$\frac{5}{4} - z = 0,61$	$\frac{3}{4} + y = 0,8$
O_4	$\frac{1}{4} + x = 0,275$	$z - \frac{1}{4} = 0,39$	$\frac{3}{4} - y = 0,7$

A) Etude du cas $x = 0,178$

Considérons l'atome d'hydrogène H_1 soit :

$$\frac{1}{2} - x = 0,322, \quad \frac{1}{2} + y, \quad z$$

Seuls, conviennent les atomes d'oxygène O_3 et O_4

(en effet, $(0,475 - 0,322)^2 = 0,01 > 63.10^{-4}$)

a) L'atome d'oxygène est O_3

On obtient le système d'équations :

$$\begin{cases} (y - 0,11)^2 + (z - 0,8)^2 = 41.10^{-4} \\ y^2 + (z - \frac{3}{4})^2 = 56.10^{-4} \end{cases}$$

La résolution de ce système conduit à deux solutions :

$$\begin{array}{lll} x = 0,178 & y = 0,075 & z = 0,751 \\ x = 0,178 & y = 0,05 & z = 0,806 \end{array}$$

b) L'atome d'oxygène est O_4

Le système d'équations s'écrit :

$$\begin{cases} (y - 0,11)^2 + (z - 0,7)^2 = 41.10^{-4} \\ y^2 + (z - \frac{3}{4})^2 = 56.10^{-4} \end{cases}$$

On obtient deux solutions :

$$\begin{array}{lll} x = 0,178 & y = 0,075 & z = 0,736 \\ x = 0,178 & y = 0,059 & z = 0,704 \end{array}$$

B) Etude du cas $x = 0,072$

Les coordonnées de l'atome d'hydrogène H_1 sont

$$0,428, \quad \frac{1}{2} + y, \quad z$$

Seuls conviennent les atomes d'oxygène O_1 et O_2

a) L'atome d'oxygène est O_1

On obtient le système

$$\begin{cases} (y - 0,05)^2 + (z - 0,64)^2 = 41.10^{-4} \\ y^2 + (z - \frac{3}{4})^2 = 56.10^{-4} \end{cases}$$

Ce qui conduit à deux solutions :

$$x = 0,072 \quad y = - 0,009 \quad z = 0,669$$

$$x = 0,072 \quad y = 0,066 \quad z = 0,703$$

b) L'atome d'oxygène est O_2

Le système d'équation est :

$$\begin{cases} (y - 0,05)^2 + (z - 0,86)^2 = 41.10^{-4} \\ y^2 + (z - \frac{3}{4})^2 = 56.10^{-4} \end{cases}$$

D'où deux solutions :

$$x = 0,072 \quad y = - 0,008 \quad z = 0,829$$

$$x = 0,072 \quad z = 0,065 \quad z = 0,796$$

En résumé, nous avons obtenu huit solutions possibles :

$$x = 0,178 \quad y = 0,075 \quad z = 0,751$$

$$x = 0,178 \quad y = 0,05 \quad z = 0,806$$

$$x = 0,178 \quad y = 0,073 \quad z = 0,736$$

$$x = 0,178 \quad y = 0,059 \quad z = 0,704$$

$$x = 0,072 \quad y = - 0,009 \quad z = 0,669$$

$$x = 0,072 \quad y = 0,066 \quad z = 0,703$$

$$x = 0,072 \quad y = - 0,008 \quad z = 0,829$$

$$x = 0,072 \quad y = 0,065 \quad z = 0,796$$

II. DETERMINATION APPROCHEE DES PARAMETRES DE L'ATOME D'HYDROGENE

1. Calcul des facteurs de structure relatifs aux huit solutions ; comparaison avec l'expérience.

Afin d'éliminer des solutions, nous avons calculé les facteurs de structure des six premières raies pour les huit groupes de paramètres trouvés ; nous avons comparé les facteurs de structure théoriques et expérimentaux. La partie trigonométrique des facteurs de structure a été donnée au chapitre II. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après. Nous avons calculé, dans les deux cas, théorique et expérimental, le rapport du facteur de structure de la raie h, k, l à celui de la raie 2,1,1. Dans tout ce travail, le calcul des facteurs de structure a été effectué à l'aide de la machine à calculer Sepsea Cab 500.

Nous constatons que quatre des solutions ne conviennent pas, les facteurs de structure calculés ne correspondant pas aux observés.

En conclusion, seules, seraient possibles les solutions suivantes :

$x = 0,072$	$y = - 0,008$	$z = 0,829$
$x = 0,072$	$y = - 0,009$	$z = 0,629$
$x = 0,178$	$y = 0,073$	$z = 0,736$
$x = 0,178$	$y = 0,075$	$z = 0,751$

La dernière solution donne un meilleur accord que les trois autres.

COMPARAISONS DES FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES ET CALCULES POUR LES HUIT SOLUTIONS ENVISAGEES

FACTEURS DE STRUCTURE CALCULÉS																		
Facteurs de structure observés	x = 0,072 y = -0,009 z = 0,669			x = 0,072 y = -0,008 z = 0,829			x = 0,072 y = 0,065 z = 0,796			x = 0,178 y = 0,073 z = 0,736			x = 0,178 y = 0,075 z = 0,75			x = 0,178 y = 0,05 z = 0,806		
	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}} : \frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	
hkl	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}} : \frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	$\frac{F_{211}}{F_{hkl}}$	
211	0,67	-12,2	-12,8	-11,5	-13,5	-14,8	-12,7	-10,5										
220	0,74	12,7	13,1	18,0	14,3	16,6	13,9	17,7	0,91	0,94	0,89	0,91	17,7	0,59				
231	0,30	-6,4	-5,5	-8,6	-5,5	-3,8	-6,5	-8,9	2,4	3,9	3,9	1,9	-8,9	1,2				
400	1,3	9,5	8,9	11,7	7,6	9,9	7,5	10,2	1,8	1,5	1,5	1,7	10,2	1,0				
420	0,31	2,5	3,3	-3,0	3,1	0,95	5,0	-0,89	4,3	15	15	2,5	-0,89	12				
233	0,57	-12,8	-9,9	-16,4	-10,7	-10,4	-10,4	-7,8	1,2	1,4	1,4	1,2	-7,8	1,3				

2. Détermination d'une solution approchée

A partir de ces quatre solutions nous avons calculé l'ordre de grandeur des corrections à apporter aux paramètres afin d'approcher le plus possible de la structure exacte.

Nous avons posé :

$$x = x_0 + \xi$$

$$y = y_0 + \eta$$

$$z = z_0 + \zeta$$

Les quantités x_0 , y_0 , z_0 sont les paramètres de l'atome d'hydrogène dans l'un des quatre cas, ξ , η , ζ sont des infiniment petits. Le calcul théorique de trois facteurs de structure, les cosinus et sinus étant développés au premier ordre et l'ajustement avec l'expérience permet d'en déduire les ordres de grandeurs des quantités ξ , η , ζ

$$\cos 2\pi h (x_0 + \xi) = \cos 2\pi h x_0 - 2\pi h \xi \sin 2\pi h x_0$$

$$\sin 2\pi h (x_0 + \xi) = \sin 2\pi h x_0 + 2\pi h \xi \cos 2\pi h x_0$$

Nous avons effectué ce calcul pour les raies 220, 400 et 420. La solution $x = 0,178$, $y = 0,075$, $z = 0,751$ a conduit à

$$\xi = -0,024 \quad \eta = -0,005$$

ζ n'intervenant pas dans les équations, sa valeur est obtenue par l'équation (1) exprimant que la distance H — site d vaut 1,15 Å. D'où $\zeta = 0,05$.

On obtient donc les paramètres :

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

On remarque que ξ et ζ ne sont pas très petits ; en fait, cette méthode donne l'ordre de grandeur et non la valeur exacte des corrections, mais la solution ci-dessus s'étant avérée satisfaisante, les valeurs données à ξ , η , ζ ont été justifiées à "posteriori".

3. Etude de la solution trouvée

A) Calcul des facteurs de structure

Nous avons calculé les facteurs de structure pour les paramètres ci-dessous et les avons comparés aux facteurs de structure observés, normalisés sur les facteurs calculés.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

h k l	F calculé	F observé
211	- 13,3	- 12,7
220	15,3	14,0
231	- 5,8	- 5,7
400	20,6	25,3
420	3,0	5,9
233	- 5,3	- 10,8
422	- 10,2	- 7,8
431	6,0	8,2
215	- 11,6	- 9,8
440	- 11,2	- 16,6
{ 235	- 3,2	- 3,2
{ 611	24,9	24,5
620	5,8	0
451	0	0
640	31,4	33,6
{ 255	- 29,1	- 25,7
{ 633	13,5	11,9
{ 271	2,3	2,0
642	14,3	9,3

On obtient :

$$R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|} = 0,18 . \text{ Ce résultat montre un bon}$$

accord entre le calcul

et l'expérience.

B) Confirmation de l'hypothèse faite sur la structure

Nous avons calculé, à titre de vérification, la densité des atomes d'hydrogène sur la droite joignant le centre du tétraèdre à un des atomes d'hydrogène.

On a :

$$\rho(x, y, z) = v^{-1} \sum_{hkl} F_{hkl} \sum_j \exp(-2\pi i h x_j + k y_j + l z_j)$$

soit :

$$\rho(x, y, z) = v^{-1} \sum'_{hkl} F_{hkl} P_{hkl} A_{hkl}(H)$$

$\sum'$ = sommation sur les indices h, k, l non équivalents

F_{hkl} = facteur de structure observé

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

$A_{hkl}(H)$ = partie trigonométrique du facteur de structure relatif à l'atome d'hydrogène.

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

Considérons l'atome H_1 de coordonnées :

$$\frac{1}{2} - x = 0,346 \quad \frac{1}{2} + y = 0,57 \quad z = 0,8 \quad (\text{voir figure 6})$$

L'équation de la droite (Δ) s'écrit :

$$\frac{x - 0,375}{-0,029} = \frac{y - 0,5}{0,07} = \frac{z - 0,75}{0,05} = t$$

Nous avons fait varier t au voisinage 1.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

t	0,9	0,95	1	1,05	1,1
$\rho(t)$	- 2760	- 2788	- 2846	- 2807	- 2686

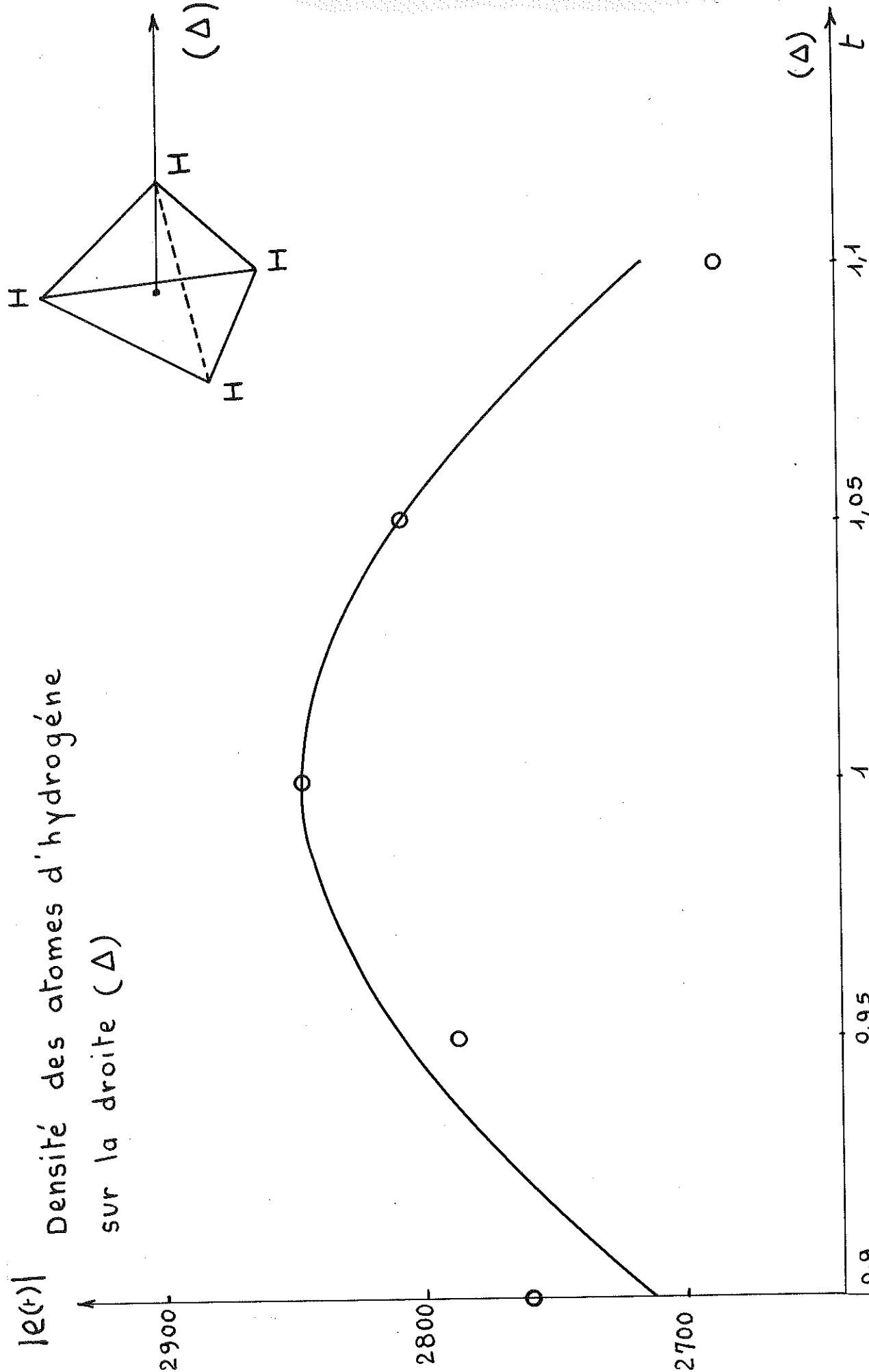
La courbe $|\rho(t)|$ en fonction de t d'allure parabolique est représentée figure 6.

On observe un maximum pour $t = 1$, soit $x = 0,154$, $y = 0,07$, $z = 0,8$. L'hypothèse faite sur la structure est donc juste.

On peut procéder au raffinement des paramètres par la méthode des moindres carrés.

- Figure 6 -

$|e(r)|$
Densité des atomes d'hydrogène
sur la droite (Δ)



III . RAFFINEMENT PAR LA METHODE DES MOINDRES CARRES

1. Principe

Le raffinement consiste à trouver pour les atomes de la structure des paramètres donnant une concordance optimum entre les facteurs de structure calculés et observés.

La méthode décrite ici a été utilisée pour la première fois par Hughes⁽¹³⁾. Les incertitudes de mesure sur les facteurs de structure suivant une loi de Gauss, nous devons rechercher des paramètres minimisant l'expression :

$$(1) \quad R = \sum_{hkl} w (F_o - F_c)^2$$

$w_{(hkl)}$ représentant le "poids" de chaque terme est inversement proportionnel au carré de l'incertitude probable du facteur de structure observé correspondant.

Soit Δx_1 la correction à effectuer sur le paramètre x_1 afin de minimiser⁽¹⁾, on peut écrire :

$$(2) \quad w (F_o - F_c) = \sum_1 \Delta x_1 \frac{\partial F_c}{\partial x_1}$$

Multiplions les deux membres de (2) par $\frac{\partial F_c}{\partial x_1}$ et sommons sur h,k,l

$$(3) \sum_{hkl} \omega(F_o - F_c) \frac{\partial F_c}{\partial x_1} = \Delta_{x_1} \sum_{hkl} \omega \left(\frac{\partial F_c}{\partial x_1} \right)^2 + \sum_{j \neq 1} \Delta_{x_j} \sum_{hkl} \omega \left(\frac{\partial F_c}{\partial x_1} \right) \left(\frac{\partial F_c}{\partial x_j} \right)$$

Tous les termes de la première sommation sont positifs ; ceux de la deuxième sommation ont des signes quelconques ; comme ils sont distribués au hasard, on suppose que, pour un grand nombre de séries d'indices h,k,l, le deuxième terme tend vers zéro.

D'où

$$\Delta_{x_1} = \frac{\sum_{hkl} \omega(F_o - F_c)}{\sum_{hkl} \omega \left(\frac{\partial F_c}{\partial x_1} \right)^2}$$

Le calcul sera répété plusieurs fois.

2. Calcul

Le calcul a été effectué sur la calculatrice Gamma E.T. au laboratoire de Mathématiques Appliquées de la Faculté des Sciences de Grenoble selon le programme établi par Monsieur BASSI⁽¹⁴⁾.

Quatre raffinements successifs ont été effectués et on conduit aux paramètres suivants :

atome d'oxygène :	x = 0,024	y = 0,054	z = 0,636
atome d'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 pour ces paramètres.
Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

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

Le rapport de véracité $R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|}$ vaut dans ce cas 0,13.

Nous n'avons pas indiqué dans ce tableau les raies 631, 444, 453 dont les intensités faibles n'ont pu être mesurées. On en déduit que les facteurs de structure des raies 631 et 453, de multiplicité 48 doivent être faibles ; nous avons vérifié qu'il en est bien ainsi (ils valent 2,4) ; on ne peut rien conclure quant à ce facteur de structure de la raie 444 qui a une multiplicité faible.

Nous n'avons pas indiqué les raies 273, 651 ; en effet la mesure de leur intensité est très peu précise ; celle-ci n'a pas été utilisée pour le raffinement ; néanmoins nous avons bien vérifié qu'il n'y a pas un désaccord trop grand entre les intensités mesurées et observées de cette raie.

CHAPITRE VI

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE L'HYDROGRENAT - CALCUL THEORIQUE DU SECOND MOMENT DE LA RAIE DE RESONANCE DES PROTONS.

I . DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Nous avons calculé diverses distances interatomiques avec les paramètres donnés ci-dessous.

A) Distances relatives aux atomes d'oxygène

Les arêtes O-O d'un tétraèdre $(OH)_4$ valent $3,18 \text{ \AA}$ et $3,38 \text{ \AA}$.

Les arêtes d'un octaèdre $Al O_6$ valent $2,82 \text{ \AA}$ et $2,46 \text{ \AA}$.
La distance Al-O la plus courte vaut $1,86 \text{ \AA}$.

Les deux distances Ca-O les plus courtes valent $2,36 \text{ \AA}$ et $2,49 \text{ \AA}$.

La distance d'un atome d'oxygène au site d correspondant vaut $2,04 \text{ \AA}$.

B) Distances relatives aux atomes d'hydrogène

Arêtes H-H d'un tétraèdre $(OH)_4$: $1,80 \text{ \AA}$ et $2,48 \text{ \AA}$.

Al-H minimum : $2,58 \text{ \AA}$.

Ca-H minimum : $3,10 \text{ \AA}$ et $3,18 \text{ \AA}$

Site d-H : $1,25 \text{ \AA}$.

L'incertitude sur ces distances est de l'ordre de

$$\frac{2}{100} \text{ \AA} \text{ à } \frac{3}{100} \text{ \AA}$$

O-H dans un tétraèdre : 1,13 Å 2,41 Å 2,63 Å
3,00 Å.

L'incertitude sur ces distances est de l'ordre de

$$\frac{6}{100} \text{ Å}.$$

La structure est représentée figure 7 et figure 8.

Sur la figure 8 nous avons représenté en perspective un motif groupant les quatre atomes d'oxygène d'un même tétraèdre ainsi que les quatre atomes d'hydrogène. Ce motif se répète vingt quatre fois dans la maille. Les atomes d'hydrogène sont très proches des faces du tétraèdre formé par les atomes d'oxygène.

Nous constatons que la plus courte distance O-H est notablement différente de celle d'un groupement hydroxyle ; cette liaison est donc moins covalente qu'une liaison hydroxyle et se rapprocherait d'une liaison hydrogène.

En fait, les grenats sont des corps ioniques. Dans l'aluminate il se forme un équilibre d'ions ; en effet trois protons d'un tétraèdre exercent une répulsion électrostatique sur le quatrième proton qui tendrait donc à se placer à l'extérieur du tétraèdre formé par les atomes d'oxygène ; les autres cations (protons de tétraèdres voisins, aluminium, calcium) le repoussent vers l'intérieur. Un équilibre s'établit, conditionnant la position des atomes d'hydrogène dans le cristal.

II . CALCUL DU SECOND MOMENT

Nous avons calculé toutes les distances H-Al et H-H dans un rayon de 5 Å ; au-delà de cette valeur la contribution au second moment est négligeable car inférieure à $\frac{1}{100} \text{ G}^2$.

Nous avons obtenu :

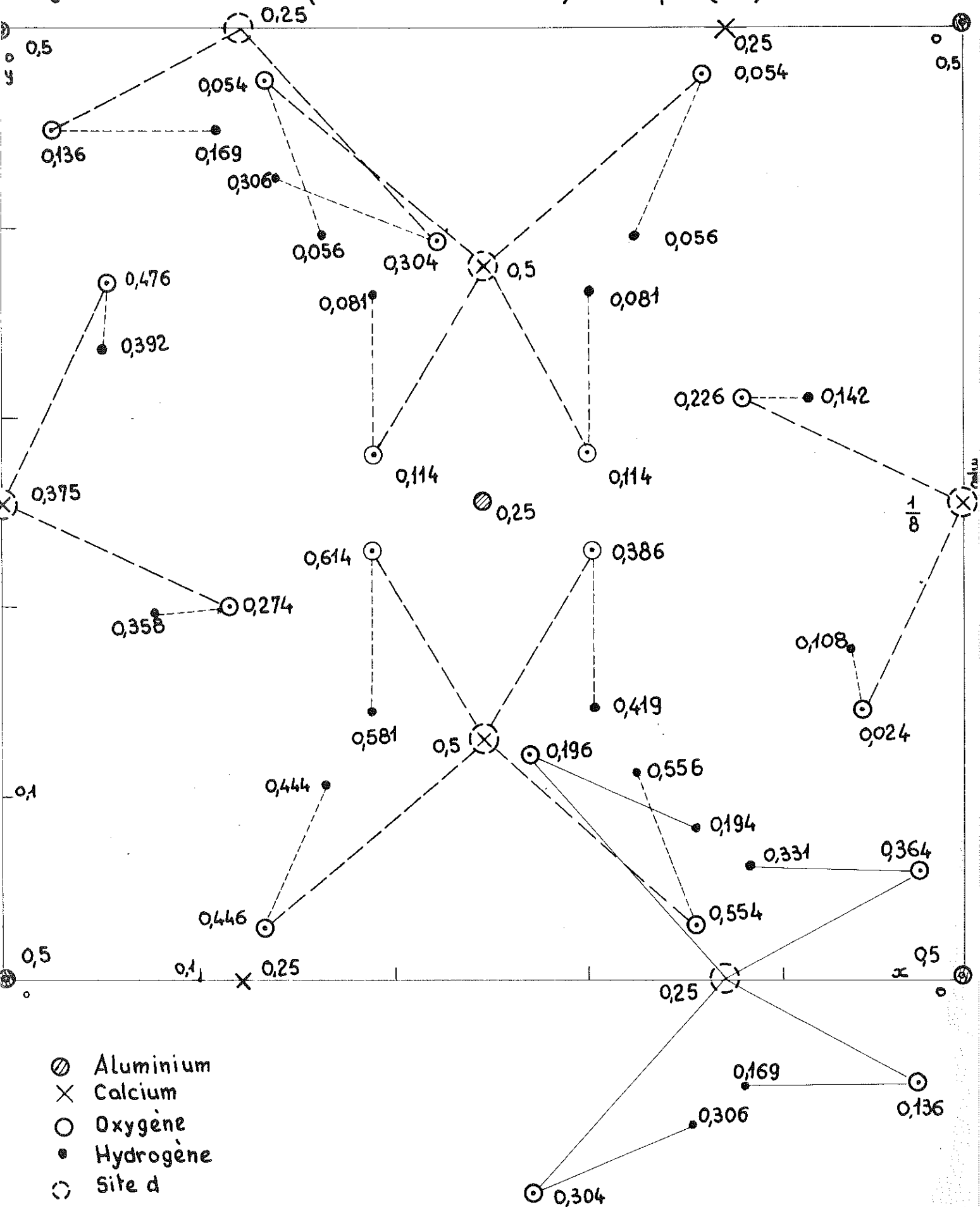
$$\overline{\Delta H^2} = 34 \pm 4 \text{ G}^2$$

Compte tenu de la précision sur les distances interatomiques l'incertitude sur le second moment est de l'ordre de 10 à 15 %.

Il y a donc un bon accord entre le calcul et l'expérience, soit entre les résultats donnés par la résonance magnétique nucléaire et la diffraction neutronique.

Figure 7

Projection de la structure (un huitième de maille) sur le plan (001)



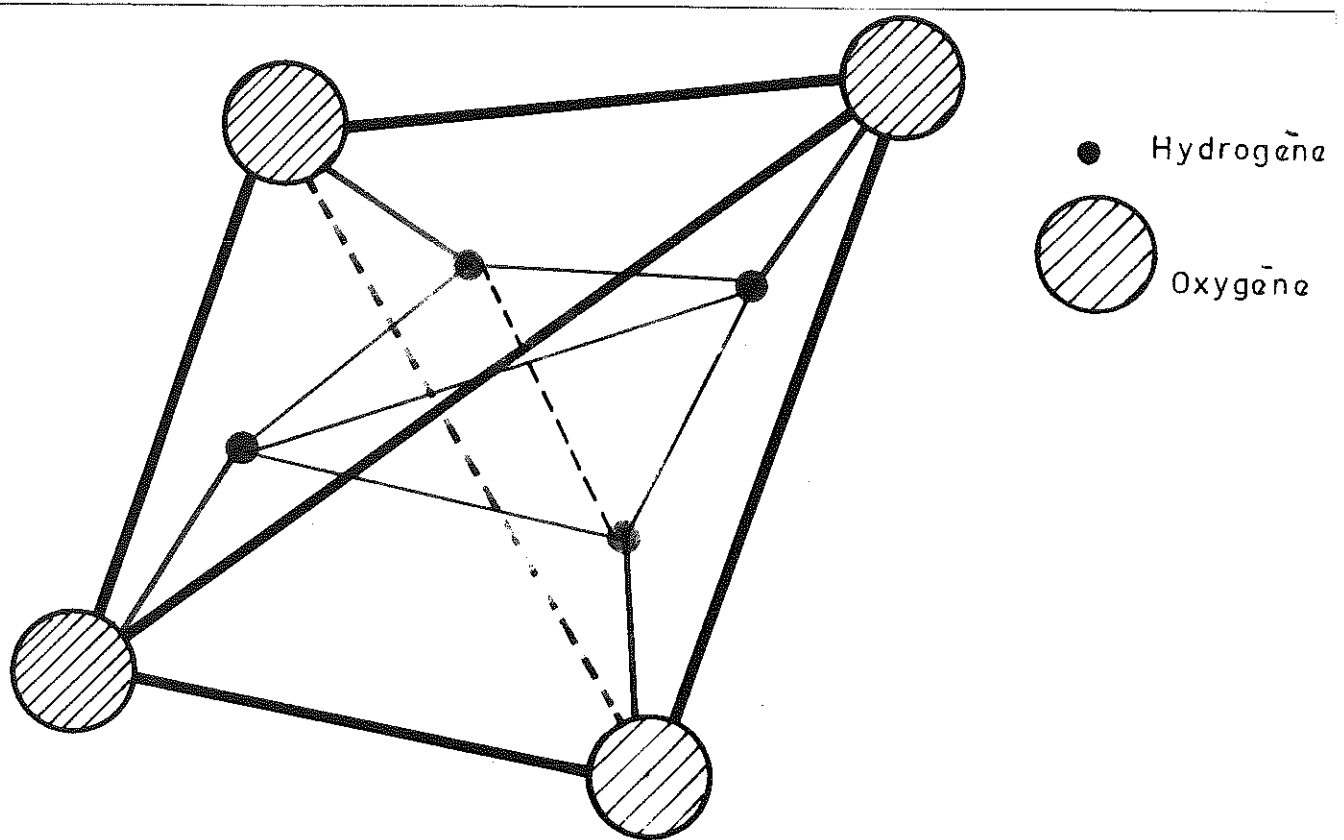
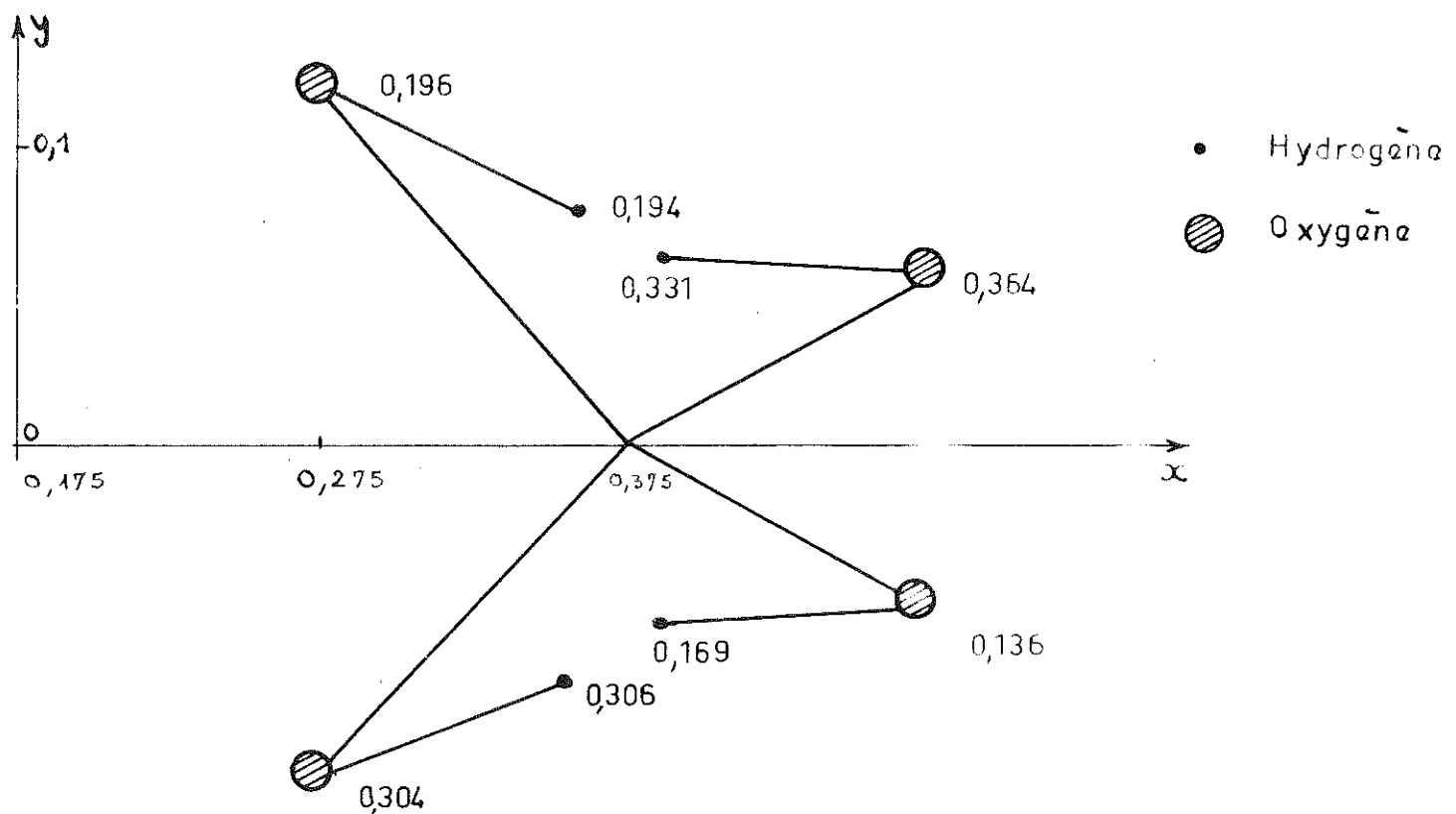


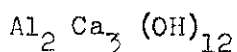
Figure 8a. Tétraèdres formés par les atomes d'oxygène et d'hydrogène

Figure 8b. Projection de la figure (a) sur le plan (001)



C O N C L U S I O N

Les études de diffraction neutronique et de résonance magnétique nucléaire ont montré que du point de vue cristallochimique l'aluminate considéré est un hydroxyde de formule :



Le passage du grenat grossulaire à l'hydrogrenat correspond au schéma 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 formé par les atomes d'oxygène. 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 doit être généralisable à d'autres corps, en particulier ceux de la série grossulaire - aluminate de calcium - et dans le cas de l'antlérite, sulfate de cuivre étudié par A. Waintal qui a montré qu'il existe effectivement dans ce corps des arrangements tétraédriques de groupement O - H, les atomes d'oxygènes formant des tétraèdres.

Afin de préciser la nature exacte de la liaison O - H, nous envisageons la continuation de ce travail par une étude de diffraction neutronique à basse température de l'hydrogrenat deutéré afin de connaître avec une meilleure précision la distance O - H; il conviendrait également de faire une étude approfondie de l'hydrogrenat par absorption infra-rouge.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) C.M. Hunt. 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., L.C card n° M I C 59-2793).
- (2) E.P. Flint, F. Mc Murdie, S. Wells, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 26, (Janv. 1941), Research paper R P 1355.
- (3) E. Brandenberger. Schweiz. Mineralog. Petrog. MITT 13, 569-70 (1933).
- (4) International Tables for X Ray Crystallography, vol. I, 1345.
- (5) T. Thorvaldson, N.S. Grace and V.A. Vigfusson, Canadian Journal of Research 1, 201 (1929).
- (6) Leduc. Contribution à l'étude des aluminates de calcium hydratés (Thèse de Doctorat, 1934).
- (7) M.J. Brocard. Hydratation et Hydrolyse des silicates et des aluminates de calcium en fonction de la température. Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics 3 (1948).
- (8) N. Yannaquis. X-Ray Studies of Some Calcium Aluminates. Proc. of the Third Int. Symp. on the Chem. of Cement. 111-117 (1952).
- (9) International Tables for X-Ray Crystallography. vol. I, p. 525.
- (10) A.J.C. Wilson. Nature 150, 152 (1942).
- (11) J.H. Van Vleck, Phys. Rev. 74, 1168 (1948).
- (12) F. Bloch, W.W. Hansen, M.F. Packard, Phys. Rev. 70, 474, (1946).
- (13) E.W. Hughes, J. Am. Chem. Soc. 63, 1737 (1941).
- (14) G. Bassi, Programme d'Assemblage Cristallographique (C.E.N.G, note technique n° 38, (1962).)