

CONFIGURATION SPATIAL DES MOLÉCULES D'EAU D'HYDRATATION DANS LE SULFATE DE LANTHANE ENNÉAHYDRATÉ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN (*)

F. RULL, A. GONZALEZ, J. JIMENEZ, A. C. PRIETO

Laboratorio de Física del Estado Sólido, Facultad de Ciencias
Valladolid, Spain.

(Received 30 December 1981)

RÉSUMÉ — A partir de l'étude des modes normaux de vibration des molécules d'eau d'hydratation, par spectroscopie Raman, et de données de diffraction de Rayons-X nous repportons la orientation précise des hydrogènes dans le $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

ABSTRACT — Raman spectroscopy of normal modes of vibration of hydration water molecules and X-ray diffraction data give the precise orientation of hydrogen atoms in $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

1 — INTRODUCTION

Dans l'ensemble d'une étude sur le rôle structural des molécules d'eau dans les cristaux hydratés, nous nous sommes intéressés à la série des sulfates hydratés des terres rares.

Nous avons réalisé la synthèse, préparation et caractérisation des propriétés physiques de la série $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n(\text{X}_2\text{O})$ où $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$; $n = 9, 8, 5$ et $x = \text{H}, \text{D}$ [1], [2], [3]; et notamment l'étude des propriétés dynamiques par spectroscopie Raman [4], [5].

La considération des données des Rayons-X sur les sulfates de Lanthane et de Cérium avec neuf molécules d'eau montre que, ces deux cristaux sont isomorphes à température ambiante et

(*) Présenté au VII Congrès Iberoaméricain de Cristallographie (21-26 Septembre 1981, Coimbra, Portugal).

crystallisent dans le système hexagonal avec le groupe spatial C_{6h}^2 ($P6_3/m$) [6], [7].

Néanmoins, les spectres Raman pris dans l'intervalle de températures 15 K - 300 K montrent un comportement très différent, en particulier au dessous de 170 K, où le sulfate de Lanthane présente des modifications de sa symétrie entraînant même la perte du plan de symétrie σ_h de la maille [8].

L'origine de ces anomalies se trouve vraisemblablement associée aux changements des interactions des molécules d'eau avec son environnement.

Puisque ces résultats spectroscopiques ne sont pas suggérés par les données des Rayons-X, notamment à cause de la difficulté à préciser les positions des hydrogènes, nous nous proposons dans cet article d'approfondir le mécanisme de ces anomalies à travers la spectroscopie Raman. Donc, nous allons étudier l'orientation des molécules d'eau d'hydratation dans le monocristal de Sulfate de Lanthane avec neuf molécules d'eau.

2 — CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les monocristaux de Sulfate de Lanthane utilisés, de bonne qualité optique pour des mesures spectroscopiques, ont été taillés et polis sous forme de parallélépipèdes de dimensions $3 \times 4 \times 4$ mm environ.

Pour obtenir les spectres Raman nous avons utilisé les spectromètres Coderg PHO double monochromateur et Ramanor HGS avec réseaux holographiques, la sensibilité spectrale étant $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Les sources de lumière utilisées sont des Laser à Ar^+ avec $\lambda = 4.880 \text{ \AA}$ et $\lambda = 5.145 \text{ \AA}$ et une puissance de 500 à 700 mW.

3 — CONSIDÉRATIONS STRUCTURALES

Les différents rôles structurales qui jouent les molécules d'eau d'hydratation dans les cristaux hydratés viennent définis uniquement par deux sortes fondamentales d'interactions. D'un côté la liaison d'hydrogène, où généralement une molécule d'eau

dans le cristal engage ses deux hydrogènes, et d'autre côté, l'interaction du nuage électronique résiduel avec les possibles cations.

Dans le cas du Sulfate de Lanthane, ces deux types d'interaction déterminent aussi deux types différents de molécules d'eau dans la maille.

L'un est constitué par deux groupes de six molécules d'eau en position générale qu'entourent chacun des cations La^{3+} , avec la distance eau-cation égale à 2.55 Å.

L'autre se trouve formé par six molécules d'eau en site C_s , avec ses oxygènes situés sur les plans de symétrie de la maille [6].

Considérons d'abord la molécule H_2O en site C_s .

A partir de sa symétrie de site on déduit que son plan moléculaire, HOH, se trouvera, soit bien sur le plan σ_h , soit perpendiculaire au plan σ_h . En tenant compte que, d'un côté et de l'autre du plan σ_h il y a deux molécules H_2O en position générale à une distance de 2.82 Å et que le plan formé par les trois oxygènes est perpendiculaire au plan σ_h il nous semble raisonnable supposer que cette molécule est située perpendiculairement au plan de symétrie, et formant deux liaisons d'hydrogène avec les molécules H_2O (C_1).

Cette hypothèse se trouve renforcée par la valeur de l'angle $\text{O}(\text{W}2)-\text{O}(\text{W}1)-\text{O}(\text{W}2)=101^\circ$ (Notation de E. Gebert [6]). Dans ces conditions, la molécule en site C_1 aurait un de ses orbitaux libres acceptant le proton de la molécule H_2O (C_s) et l'autre en interaction de coordination avec le cation. En même temps, elle aurait ses hydrogènes sûrement engagés dans des liaisons d'hydrogène avec les oxygènes voisins.

Cette situation singulière dans la maille nous amène à prendre la molécule d'eau en site C_1 comme centre pour notre étude géométrique.

Avec l'aide d'un programme de calcul sur ordinateur nous avons calculé toutes les distances et angles concernant les atomes compris dans l'environnement immédiat d'une molécule H_2O (C_1) (Tableau I).

Prenons comme hypothèse la géométrie d'une molécule d'eau d'hydratation «moyenne» dans le cristal avec les conditions antérieures [9]. Cette molécule a un angle $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H} \sim 106^\circ$ et un angle entre orbitaux libres supérieur à 100° [10].

TABLEAU I — Distances et angles entre les atomes qu'entourent la molécule $H_2O (C_1)$ dans le $La_2 (SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$. (Notation de E. Gebert [6]).

Atomes			Distances (Å)		Angle \widehat{BAC}
A	B	C	A-B	A-C	
O(W1)	O(W2)	O(3)	2.822	2.835	99.7°
O(W1)	O(W2)	La ³⁺ _{II}	2.822	2.554	125.8°
O(W1)	O(W2)	O'(W2)	2.822	3.023	110.3°
O(W1)	O(W2)	O(2)	2.822	2.818	169.4°
La(2)	O(W2)	O'(W2)	2.554	3.023	53.5°
La(2)	O(W2)	O(3)	2.554	2.835	131.9°
La(2)	O(W2)	O(2)	2.554	2.818	55.5°
O(3)	O(W2)	O'(W2)	2.835	3.023	100.0°
O(3)	O(W2)	O(2)	2.835	2.818	76.9°
O(3)	O(W2)	O(W1)	2.835	2.822	99.7°
O'(W1)	O(W2)	O(3)	3.190	2.835	90.0°
La(2)	O(W2)	O(W1)	2.554	3.190	49.4°
O(W2)	O(W1)	O'(W2)	2.824	2.824	101.4°

On s'aperçoit sur le Tableau I que uniquement deux possibilités d'orientation pour la molécule $H_2O (C_1)$ semblent satisfaire ces conditions angulaires en gardant les interactions mentionnées auparavant (Fig. 1).

La première serait caractérisée par l'existence de deux liaisons d'hydrogène de longueurs très différentes, l'une dirigée vers l'oxygène O(3) à une distance 2.83 Å et l'autre dirigée vers l'oxygène O(W2) situé à 3.02 Å. Le plan HOH resterait ainsi assez parallèle au plan de symétrie σ_h .

La deuxième aurait aussi deux liaisons d'hydrogène de longueurs différentes dirigées vers l'oxygène O(3), comme dans le cas précédent, et vers l'oxygène O(W1), situé sur le plan σ_h à hauteur $z = 1/4$ et à une distance égale à 3.19 Å. Dans ce cas le plan moléculaire HOH se trouverait incliné d'un angle $\sim 36^\circ$ par rapport au plan σ_h .

Néanmoins, dans les deux cas, l'écart entre les valeurs angulaires calculées et les valeurs nécessaires pour établir les interactions sur les directions optimales pour la molécule d'eau permet de déduire que ces liaisons ne seraient pas linéaires.

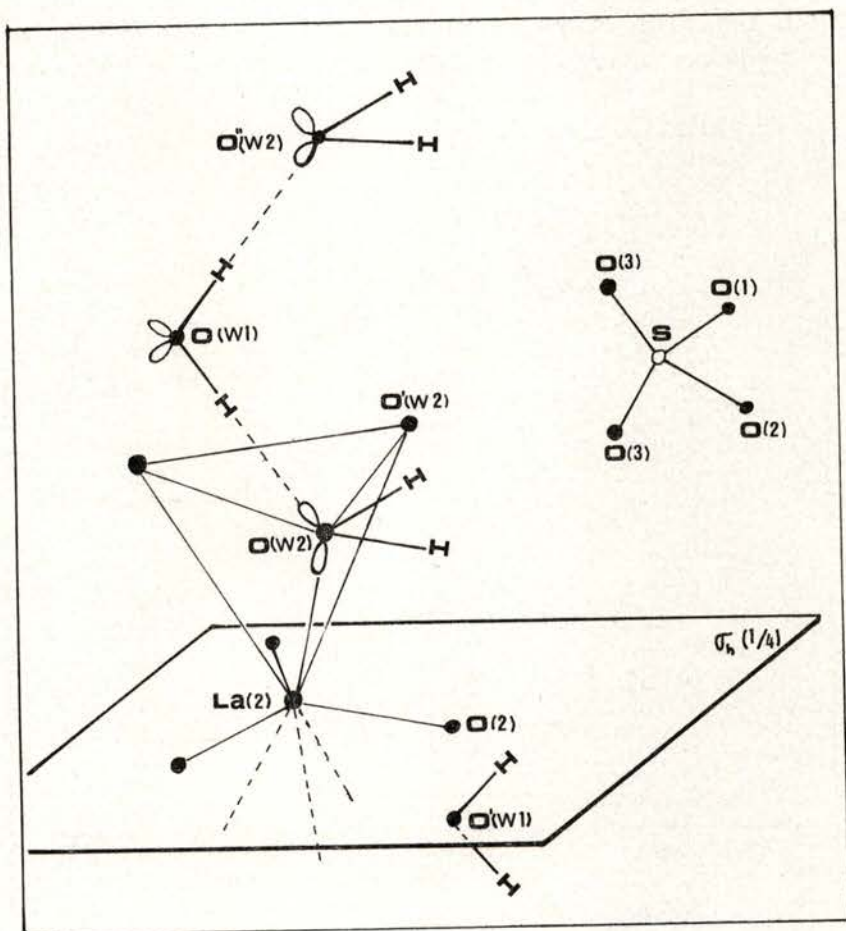


Fig. 1 — Configuration des atomes autour d'une molécule H_2O (C_1) dans le $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ monocristallin.

En particulier pour l'interaction eau — cation, la direction de l'orbital libre s'écarte de la direction $\text{H}_2\text{O} - \text{La}^{3+}$ d'un angle qui varie de 30° à 50° .

4 — RÉSULTATS ET DISCUSSION

Maintenant, si l'on observe les spectres Raman pris à température ambiante dans la région des vibrations $\nu(\text{O-H})$ de l'eau, on s'aperçoit de la présence de quatre groupes de bandes s'échelonnant de 3.200 à 3.600 cm^{-1} (Fig. 2). Leurs maxima ont des fréquences à 3.280 cm^{-1} , 3.406 cm^{-1} , 3.520 cm^{-1} et 3.590 cm^{-1} .

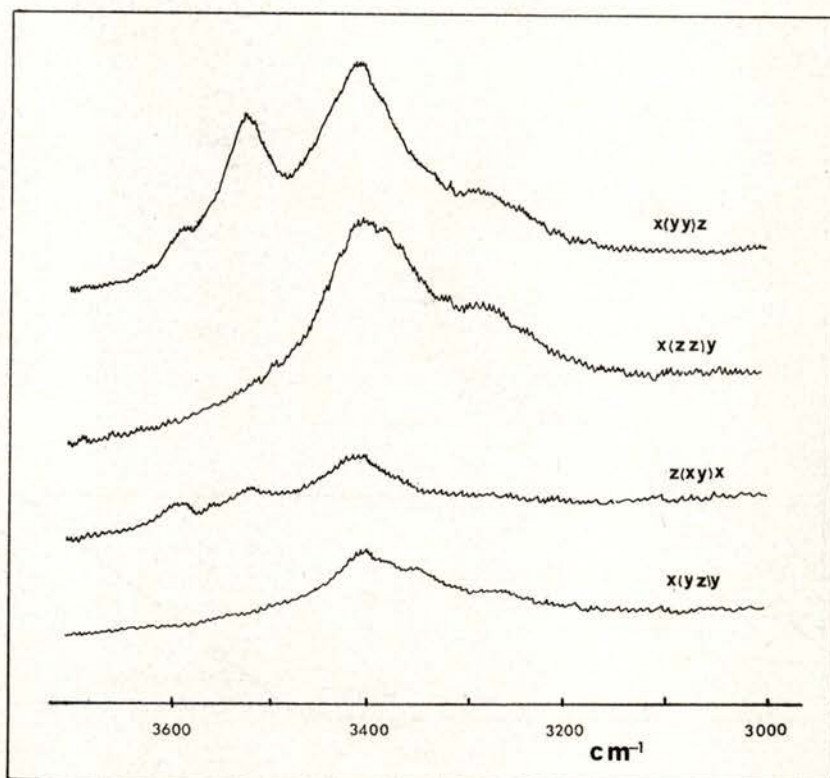


Fig. 2 — Spectres Raman du Sulfate de Lanthane enneahydraté (température ambiante), Région des vibrations internes des molécules H_2O .

Les deux premières bandes ont déjà été attribuées [4] aux vibrations $\nu(\text{O-H})$ de la molécule $\text{H}_2\text{O}(\text{C}_s)$, la bande à 3.280 cm^{-1} étant attribuée à une résonance de Fermi entre $2\delta(\text{H}_2\text{O})$ et $\nu_1(\text{O-H})$ [11].

Pour l'interprétation des autres deux groupes de bandes nous utilisons d'abord le rapport expérimental entre les valeurs $\nu(\text{O-H})$ et les distances O-O dans les liaisons d'hydrogène [12]. Ce rapport donne une distance O-O ~ 2.85 Å pour une fréquence de 3.520 cm^{-1} et une distance 3.01 Å pour une fréquence $\nu(\text{O-H}) \sim 3.590 \text{ cm}^{-1}$.

Ensuite, l'analyse de l'intensité de ces bandes nous montre que les deux ont des composantes du tenseur de polarisabilité dérivé $\epsilon_{xx}^2 = \epsilon_{yy}^2 \neq 0$, $\epsilon_{xy}^2 = \epsilon_{xz}^2 = \epsilon_{yz}^2 = 0$. La bande à 3.520 cm^{-1} a une petite composante ϵ_{zz}^2 qu'on n'observe pas sur la bande à 3.590 cm^{-1} .

Ces résultats nous amènent à conclure que la molécule H_2O en position générale a ses hydrogènes dirigés vers les oxygènes O(3) et O(W2), l'angle de la liaison O(W2)-O(3) étant $\sim 18^\circ$ par rapport au plan σ_h et celui de la liaison O(W2)-O(W2) presque parallèle au plan σ_h .

D'autre part, l'angle calculé O'(W2)O(W2)O(3) vaut 100° et l'angle O(W1)O(W2)O(3) vaut 99.7° (Fig. 1).

Pourtant ces liaisons d'hydrogène ne peuvent pas être linéaires, ce qui semble être d'accord avec la fréquence observée à 3.520 cm^{-1} , légèrement supérieure à celle correspondante à une liaison linéaire d'hydrogène de distance O-O = 2.83 Å.

Il nous reste, cependant, l'étude de l'interaction eau-cation.

Sur la base des résultats géométriques précédents, cette interaction se trouverait séparée de la direction de l'orbital libre de la molécule $\text{H}_2\text{O}(C_1)$ d'un angle compris entre 25° et 35° .

Pour le confirmer on ne peut pas utiliser les spectres Raman pris dans la région de basses fréquences puisque leur attribution n'est pas précise. Cela est dû à un fort couplage entre les différents groupes moléculaires à travers la liaison d'hydrogène.

Ainsi, nous avons utilisé un critère complémentaire: la théorie de Brown sur la valence de liaison [13]. Cette théorie est appliquée à l'étude de l'interaction cation-oxygène où l'expression générale a la forme $S = (R/R_1)^{-N}$ [14], où S est la valence de la liaison, R_1 et N sont des paramètres qui dépendent des atomes compris dans l'interaction et R est la distance interatomique. S peut s'exprimer sur la direction qui relie les deux atomes par une valence effective $S' = S \cos \varphi$.

Nous avons calculé les contributions de valence dues aux oxygènes qu'entourent les deux cations La_I^{3+} et La_{II}^{3+} (voir référence [6]). Les résultats sont présentés sur le Tableau II.

TABLEAU II — Répartition des valences électrostatiques autour des cations La^{3+} (1) et La^{3+} (2) dans le Sulfate de Lanthane enneahydraté.

	6 O(1)	3 O(2)	6 O(3)	3 O(W1)	6 O(W2)	
La^{3+} (1)	1.87		1.10	0.07		3.04
La^{3+} (2)		1.14			2.08	3.22

On s'aperçoit que la somme des contributions autour du La_{II}^{3+} ne satisfait pas le principe d'électronneutralité de Pauling. La différence de 0.22 u.e.e. provient vraisemblablement du fait que l'interaction eau-cation ne se fait pas sur la direction reliant l'eau et le cation.

Ou peut calculer l'angle φ et la valeur obtenue est de 26° , en bon accord avec la supposition faite.

5 — CONCLUSIONS

- 1 — Nous avons fait une étude des modes normaux de vibrations des molécules d'eau d'hydratation dans le $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ par spectroscopie Raman.
- 2 — En partant des données des Rayons-X, nous avons confirmé l'existence de deux types de molécules d'eau dans la maille avec des rôles structuraux différents.
- 3 — Ces données des Rayons-X ne permettent pas de déduire une orientation précise des hydrogènes et des orbitaux libres des molécules d'eau en position générale. Néanmoins, l'analyse des spectres Raman nous amène à une configuration qui semble satisfaire les exigences angulaires des quatre possibles interactions affectant la molécule d'eau.

- 4 — Cette configuration oblige un des orbitaux libres à se séparer de la direction optimale d'interaction eau-cation. Pour le confirmer nous avons utilisé la théorie de Brown et trouvé un angle d'écart de l'ordre de 26°.
- 5 — Nous pouvons conclure, à partir de ces résultats, que la molécule d'eau en position générale dans le Sulfate de Lanthane enneahydraté a une situation structurale assez instable à température ambiante, ce qui peut se trouver à l'origine des anomalies observées sur les spectres Raman quand on varie la température.
- 6 — On peut remarquer finalement que la spectroscopie Raman représente un outil puissant et complémentaire de la diffraction des Rayons-X dans l'interprétation des modifications affectant la géométrie de la maille cristalline, notamment dans le cas des cristaux hydratés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. DE SAJA, J. M. PASTOR, F. RULL, J. A. DE SAJA, *Kristall und Technik*, **12**, 1 (1977).
- [2] A. DE SAJA, J. M. PASTOR, F. RULL, J. A. DE SAJA, *Kristall und Technik*, **13**, 909 (1978).
- [3] A. DE SAJA, J. M. PASTOR, E. HERNANDEZ, F. RULL, J. A. DE SAJA, *Crystal Res. and Tech.*, **12**, 1391 (1981).
- [4] M. ABENOZA, V. LUU DANG, F. RULL, J. M. PASTOR, *J. Raman Spectr.*, **6**, 26 (1977).
- [5] A. TORRES, F. RULL, J. A. DE SAJA, *Spectrochimica Acta* **36A**, 425 (1980).
- [6] E. GEBERT, *J. Solid State Chem.*, **19**, 271 (1976).
- [7] A. DERIGNE, G. PANNETIER, *Bull. Soc. Chim. France*, **1**, 174 (1976).
- [8] F. RULL, J. M. PASTOR, J. A. DE SAJA, D. A. LONG, *J. Raman Spectr.* (under publication).
- [9] R. CHINDABARAM, A. SEQUEIRA, S. K. SKKA, *J. of Chem. Phys.*, **41**, 3616 (1964).
- [10] G. FERRARIS, M. FRANCHINI-ANGELA, *Acta Cryst.*, **B28**, 3572 (1972).
- [11] F. RULL, Tesis Doctoral. Valladolid 1976.
- [12] A. NOVAK, *Struct. and Bond*, **18**, 177 (1974).
- [13] I. D. BROWN, *Acta Cryst.*, **A32**, 24 (1976).
- [14] I. D. BROWN, K. K. WU, *Acta Cryst.*, **A32**, 1957 (1976).