

## Énergie Electrostatique de l'Hydroxyde $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ : Recherche d'un Modèle du Groupement $(\text{OH})^-$ Non Engagé dans une Liaison Hydrogène

PAR CLAUDINE COHEN-ADDAD

*Laboratoire de Spectrométrie Physique, associé au C.N.R.S., Université de Grenoble, 38,  
Saint-Martin-d'Hères, France*

(Reçu le 16 Septembre 1968)

This communication presents a method for calculating the electrostatic energy of the hydroxide  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ . The ions are represented as uniformly charged spheres, and the length of the 'free'  $(\text{O}-\text{H})^-$  bond is assumed to be constant and independent of the electrostatic potential produced by the charges of the other ions of the crystal; however, the orientation and charge distribution of the hydroxyl group are affected by the net electrostatic field. The coordinates of all the atoms but the protons, known accurately, are assumed to be fixed, and therefore by varying the orientation and charge distribution of the  $(\text{OH})^-$  group we can determine the minimum of the electrostatic energy. In this way the position of the hydrogen atoms in the crystal can be found. Agreement with neutron diffraction measurements and the quantum mechanical model is satisfactory. The calculation is valid for other like compounds and could be useful in determining the position of the hydrogen atoms in these crystals.

### Introduction

A la suite d'une étude structurale de l'hydroxyde  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  (Cohen-Addad, Ducros & Bertaut, 1967) nous avons entrepris le calcul de l'énergie électrostatique de cet hydroxyde. La structure est décrite dans le groupe d'espace  $Ia3d$  ( $a=12,57 \text{ \AA}$ ) avec huit molécules par maille:

16 Al en  $16(a)$   $(0,0,0)$ ,  
24 Ca en  $24(c)$   $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ ,  
96 O en  $96(h)$   $(0,030,0,056,0,637)$ ,  
96 H en  $96(h)$   $(0,101,0,049,0,662)$ ,

(cristallographiquement équivalents aux paramètres  $H(0,149,0,088,0,799)$  précédemment publiés). L'étude des spectres d'absorption infrarouge montre que les groupements O-H ne sont pas engagés dans des liaisons hydrogène et sont donc 'libres'. Afin d'utiliser les méthodes de calcul établies pour les composés ioniques, nous avons recherché un modèle simple de l'ion  $(\text{O}-\text{H})^-$  permettant de ne considérer dans le cristal que des interactions purement ioniques. L'énergie électrostatique de ces ions est alors une fonction simple des positions atomiques (Bertaut, 1952; Templeton, 1955; Templeton & Jones, 1956; Johnson & Templeton, 1961). La recherche d'un minimum de cette énergie en fonction de la position des protons permet leur localisation, les autres paramètres structuraux connus avec une grande précision demeurant constants. La validité du modèle choisi est contrôlée dans le cas de  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  par l'accord entre ces résultats et les paramètres déterminés par diffraction neutronique.

Antérieurement, un calcul basé sur le même principe mais appliqué à des molécules d'eau a conduit à de

bons résultats dans le cas d'hydrates où les protons sont par ailleurs engagés dans des liaisons hydrogène (Baur, 1965).

### Description du modèle

La cohésion du cristal de  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  est assurée par deux types d'interactions: les interactions ioniques des liaisons Al-O et Ca-O; l'interaction covalente dans le groupement  $(\text{O}-\text{H})^-$ . Les cations métalliques seront représentés par des sphères uniformément chargées de rayon  $r_i$  égal au rayon ionique de l'élément considéré d'après la classification de Pauling (1960):

Aluminium: charge  $+3e$  en  $16(a)$ ,  $r_i=0,5 \text{ \AA}$  ( $e$  charge de l'électron);

Calcium: charge  $+2e$  en  $24(c)$ ,  $r_i=0,99 \text{ \AA}$ .

L'interaction covalente dans le groupement  $(\text{O}-\text{H})^-$  ne permet pas de le représenter par deux ions indépendants,  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{H}^+$ , mais par une seule distribution de charges interagissant avec le reste du cristal.

Dans l'hypothèse d'un ion unique de charge  $-1$ , sphérique, de rayon  $1,53 \text{ \AA}$ , analogue aux ions  $\text{F}^-$  et  $\text{Cl}^-$  (Wells, 1962) on n'obtient pas une évaluation satisfaisante de l'énergie (pas de minimum). Un modèle plus complexe de l'interaction O-H a été élaboré à l'aide de théories quantiques. Les calculs conduisent dans ce cas à un groupement  $(\text{O}-\text{H})^-$  libre de longueur  $0,94 \text{ \AA}$  et de moment dipolaire  $3,35\text{D}$  (Cade, 1967). Pour un traitement classique du calcul nous admettrons que la longueur,  $d$ , d'un groupement  $(\text{O}-\text{H})^-$  libre, dont la valeur varie peu avec le composé, est indépendante du potentiel électrostatique créé par les autres charges du cristal et nous adopterons la valeur  $d=0,97 \text{ \AA}$  généralement observée. Seule l'orientation du groupement  $(\text{O}-\text{H})^-$  dépend de l'environnement et doit assurer un minimum à l'énergie électrostatique du cristal.

Le groupement (O-H)<sup>-</sup> est alors représenté par la juxtaposition de deux sphères uniformément chargées : charge  $(-2+\alpha)e$  en  $96(h)$  (paramètres de l'atome d'oxygène),  $r_i=1,4 \text{ \AA}$ ,  $\alpha$  = paramètre variable;

charge  $(1-\alpha)e$  du proton, à  $0,97 \text{ \AA}$  de la charge ci-dessus, en  $96(h)$  (paramètres variables vérifiant  $d_{O-H}=0,97 \text{ \AA}$ ),  $r_i=l/2$  où  $l$  est la distance H-H généralement observée dans les composés hydrogénés, soit  $1,6$  à  $2 \text{ \AA}$ . Nous avons choisi  $r_i=0,9 \text{ \AA}$ .

L'interaction électrostatique s'exprime par la relation

$$E = V_1 + V_2 + V_3, \quad (1)$$

Partie variable de l'énergie électrostatique

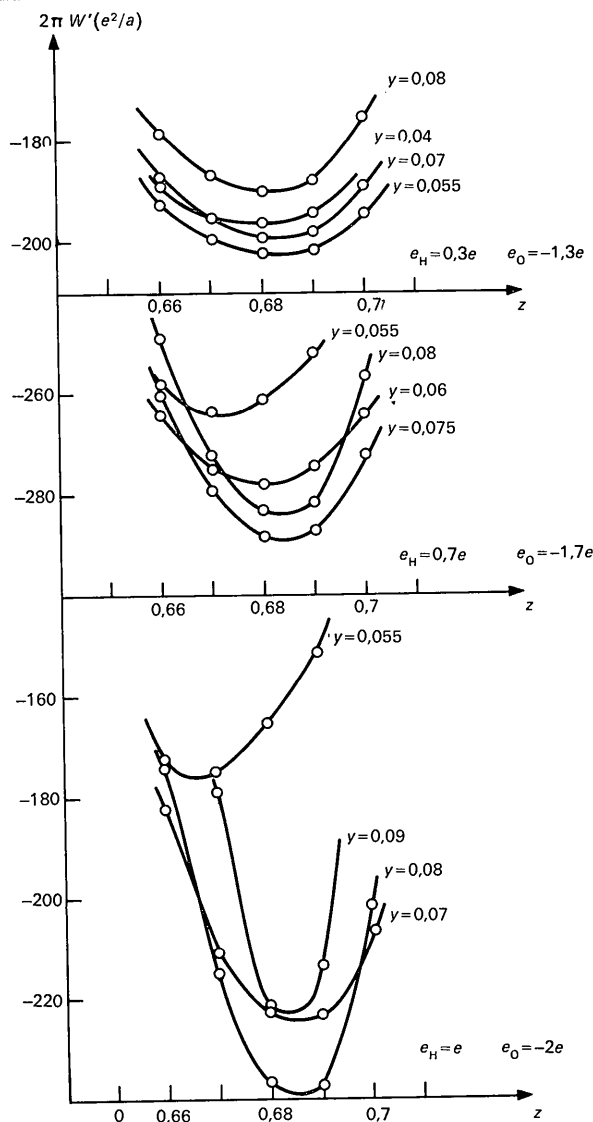


Fig. 1. Recherche d'un minimum de l'énergie électrostatique de l'hydroxyde  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  en fonction de la position du proton sur la sphère de rayon  $0,97 \text{ \AA}$  centrée sur l'atome d'oxygène pour différentes distributions de charges du groupement (O-H)<sup>-</sup>. Nota:  $e$ , charge de l'électron,  $a$ , paramètre de maille,  $y$  et  $z$  sont exprimés en coordonnées cristallographiques.

$V_1$ , interaction entre les cations métalliques est constant;  $V_2$  est l'interaction d'un groupement (O-H)<sup>-</sup> avec le reste du cristal;  $V_3$ , interaction entre un atome d'oxygène et le proton, est fonction de  $d$ ; il est constant dans l'hypothèse ci-dessus et n'interviendra pas au cours du calcul. Le problème est ainsi ramené au calcul de l'énergie électrostatique dans un cristal ionique. Les paramètres variables sont la distribution de charge du groupement (O-H)<sup>-</sup> et son orientation.

### Expression de l'énergie électrostatique

Pour une distribution périodique à symétrie sphérique cette énergie s'exprime par une série convergente (Bertaut, 1952):

$$W_e = \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}+\mathbf{u})}{|\mathbf{u}|} d\mathbf{v}(\mathbf{r})d\mathbf{v}(\mathbf{u}) = \frac{1}{2\pi V} \sum_h \frac{|G(\mathbf{h})|^2}{h^2} \quad (2)$$

$\mathbf{h}$ , rayon vecteur de l'espace réciproque ( $\sqrt{h^2+k^2+l^2}/a$  pour un cristal cubique de paramètre de maille  $a$ ).

$$\rho(\mathbf{r}) = V^{-1} \sum_h G(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r})$$

$$G(\mathbf{h}) = \sum_k g_k(\mathbf{h}) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_k)$$

avec

$$g_k(\mathbf{h}) = 3q_k (\sin \alpha_k - \alpha_k \cos \alpha_k) / \alpha_k^2.$$

$\alpha_k = 2\pi |\mathbf{h}| R_k$ ,  $R_k$  rayon de la sphère dont le centre en  $\mathbf{r}_k$  porte la charge  $q_k$ . D'où la relation:

$$W_e = \frac{1}{2\pi V} \sum_h \frac{1}{h^2} \left[ \sum_k g_k(\mathbf{h})^2 + \sum_{k \neq p} \sum g_k(\mathbf{h}) g_p(\mathbf{h}) \exp 2\pi i \mathbf{h} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_p) \right]. \quad (3)$$

Le premier terme représente la self-énergie. Dans le deuxième terme qui représente l'énergie  $E$  de la formule (1), seule l'énergie d'interaction, avec les groupements (O-H)<sup>-</sup> est variable. La position de l'atome d'oxygène étant fixe, la partie variable de l'énergie  $V_2$ , soit  $W'$ , dépend uniquement de la position du proton et de sa distribution de charge vérifiant les conditions suivantes:

$$\mathbf{r}_H = \mathbf{r}_O + \mathbf{d} \quad |\mathbf{d}| = 0,97 \text{ \AA},$$

$$g_{O-H}(\mathbf{h}) = g_O(\mathbf{h}) + g_H(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{d}).$$

D'où l'expression de  $W'$  en fonction de la partie trigonométrique  $A_i(\mathbf{h})$  du facteur de structure pour chaque site cristallographique:

$$W' = \frac{1}{2\pi V} \sum_h \frac{1}{h^2} [2g_H(\mathbf{h})A_H(\mathbf{h}) [g_O(\mathbf{h})A_O(\mathbf{h}) + g_{Ca}(\mathbf{h})A_{Ca}(\mathbf{h}) + g_{Al}(\mathbf{h})A_{Al}(\mathbf{h})] + [g_H(\mathbf{h})A_H(\mathbf{h})]^2]. \quad (4)$$

$W'$  comprend la self-énergie relative au proton et un terme d'interaction entre O et H d'un même groupement (O-H)<sup>-</sup> sans signification physique. Ces termes sont indépendants de la position du proton pour une

distribution de charge donnée, et n'interviennent pas dans la recherche du minimum de  $W'$ .

### Résultats des calculs

L'énergie  $W'$  a été calculée en fonction de la position du proton variable sur une sphère de rayon 0,97 Å, centrée sur l'atome d'oxygène.\* La connaissance de la position des atomes d'aluminium et de calcium permet de limiter à priori une région de la sphère où la localisation du proton est possible, soient les conditions  $x_{\text{H}} > 0,03$ ,  $z_{\text{H}} > 0,637$ . Les deux coordonnées  $y_{\text{H}}$  et  $z_{\text{H}}$  étant variables,  $x_{\text{H}}$  est alors calculé par la condition  $d_{\text{O-H}} = 0,97$  Å.

Le calcul a été effectué jusqu'au rayon vecteur réciproque  $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}/a = 8/a$ , assurant une convergence convenable de la série (4).

Les paramètres du proton assurant un minimum de l'énergie  $W'$  pour différentes répartitions de charges du groupement  $(\text{O-H})^-$  sont indiqués dans le Tableau 1. La Fig. 1 représente l'allure des courbes obtenues sur des portions de cercles, sections par de la sphère centrée sur l'atome d'oxygène et de rayon 0,97 Å par des plans de cote  $y$  constante.

Tableau 1. Détermination de la position de l'atome d'hydrogène assurant un minimum à l'énergie électrostatique de  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ : variation en fonction de la répartition de charge du groupement  $(\text{O-H})^-$

Répartition des charges				
Oxygène	Hydrogène	$x_{\text{H}}$	$y_{\text{H}}$	$z_{\text{H}}$
-2e	+e	0,089	0,080	0,685
-1,7e	+0,7e	0,091	0,075	0,685
-1,6e	+0,6e	0,092	0,070	0,685
-1,5e	+0,5e	0,092	0,070	0,685
-1,4e	+0,4e	0,090	0,065	0,685
-1,3e	+0,3e	0,094	0,055	0,685
-1,2e	+0,2e	0,094	0,055	0,685

Nota:  $x_0 = 0,03$ ,  $y_0 = 0,054$ ,  $z_0 = 637$ ;  $d_{\text{O-H}} = 0,97$  Å.

La précision est estimée à 0,15 Å (0,005 sur chaque paramètre). D'autre part le choix d'une valeur  $r_i = 0,8$  Å pour le proton n'a pas d'influence significative sur les résultats mais diminue la convergence de la série (4). Le meilleur accord avec les résultats de la diffraction neutronique correspond à  $e_{\text{H}} = 0,3$ . L'écart entre les deux positions est dans ce cas de 0,3 Å. Compte tenu de la précision des deux méthodes les deux résultats sont cohérents (écart-type de 0,06 Å sur la position du proton déterminée par la diffraction neutronique).

Utilisant la valeur du moment dipolaire déterminée dans le modèle quantique, soit 3,35 Debye, nous avons calculé la répartition de charges obtenue pour le modèle ci-dessus. Par suite de la symétrie axiale, le moment dipolaire est équivalent à celui de deux charges ponctuelles  $q_0$  et  $q_{\text{H}}$  occupant les positions décrites ci-dessus

et vaut:

$$(-q_0 + q_{\text{H}}) \frac{d}{2} = 3,35D,$$

où  $q_0 = (-2 + \alpha)e$ ,  $q_{\text{H}} = (1 - \alpha)e$ ,  $d = 0,97$  Å.

On obtient, dans ce cas:

$$\alpha = 0,8, \text{ d'où } q_0 = -1,2e, \text{ } q_{\text{H}} = 0,2e.$$

Ceci, en bon accord avec le modèle simplifié utilisé ici, en confirme la validité.

### Conclusion

La méthode de calcul utilisée dans ce travail ne permet pas une localisation précise des atomes d'hydrogène dans un hydroxyde. Ceci s'explique par la simplicité du modèle choisi. Cependant, dans le cas de l'hydroxyde  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  dont la structure était connue par ailleurs, elle a montré qu'une approche convenable de la position des protons peut être obtenue par la recherche d'un minimum de l'intéraction électrostatique du groupement  $(\text{O-H})^-$  avec le reste du cristal.

On pourrait donc appliquer ce calcul avec les mêmes hypothèses à d'autres composés comportant des groupements hydroxyles libres. En effet la diffraction neutronique permet une localisation plus précise des atomes d'hydrogène; la localisation à priori de ces atomes par la méthode ci-dessus peut faciliter l'interprétation des spectres de diffraction neutronique par la détermination correcte des phases des facteurs de structure ou même permettre directement la réalisation d'affinements par moindres carrés.

Tous nos remerciements vont au Dr E.F. Bertaut, Directeur Scientifique au C.N.R.S., qui a bien voulu relire le manuscrit et y apporter d'utiles suggestions. Nous remercions bien vivement le Dr G.W. Brady qui a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire, aux Bell Telephone Laboratories.

Ce travail a été effectué au cours d'un stage aux Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, N.J., U.S.A., subventionné par une bourse de l'Organisation du Traité Nord Atlantique.

### Références

- BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909.  
 BERTAUT, E. F. (1952). *Phys. Radium*, **13**, 499.  
 CADE, P. (1967). *J. Chem. Phys.* **47**, 2390.  
 COHEN-ADDAD, C., DUCROS, P. & BERTAUT, E. F. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 220.  
 JOHNSON, Q. C. & TEMPLETON, D. H. (1961). *J. Chem. Phys.* **36**, 2004.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, Chap. 13. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 TEMPLETON, D. H. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 1269.  
 TEMPLETON, D. H. & JONES, R. E. (1956). *J. Chem. Phys.* **25**, 1062.  
 WELLS, A. F. (1962). *Structural Inorganic Chemistry*, Chap. 14. Oxford: Clarendon Press.

\* Calculs effectués sur les calculateurs CAE 510 et GE 600.