

Etude structurale de l'hydruro-oxyde LaHO par diffraction des rayons X et par diffraction des neutrons

B. MALAMAN ET J. F. BRICE

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Associé au CNRS N°158, Service de Chimie Minérale, Université de Nancy I, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy Cedex—France

Received October 24, 1983; in revised form December 9, 1983

The hydride-oxide LaHO crystallizes with a fluorite superstructure. The unit cell is tetragonal, space group $P4/nmm$, $a = 8,074(1) \text{ \AA}$, $c = 5,739(1) \text{ \AA}$, and $Z = 8$. The structure has been determined by two complementary techniques: X-ray and neutron diffraction. The La^{3+} ions are situated in the center of cubes at the corners of which four O^{2-} and four H^- are placed, there exist three different types of environment according to the distribution of the two anion species (the anions of the same type form either a tetrahedron or occupy a face or a diagonal plane of the cube). The La-O(H) distances observed are discussed by taking into account the relationship which exists between bond strength and bond length. The average value of $d(\text{O-H})$ is $2,85 \text{ \AA}$, which is rather unusual. It confirms that we are indeed dealing with a hydride-oxide simultaneously associating the O^{2-} and H^- ions in a ternary combination. Through energy considerations (electrostatic site potential and lattice potential), the structural arrangement of LaHO is compared to that encountered in the case of the homologous lanthanum oxifluorides.

Introduction

Lors d'un travail récent effectué au laboratoire, l'examen du système $\text{LaH}_{2,5}\text{-La}_2\text{O}_3$ à 900°C sous atmosphère d'hydrogène pur a permis la mise en évidence d'un matériau original associant simultanément les anions O^{2-} et H^- en une même combinaison ternaire: l'hydruro-oxyde LaHO (1). Il se présente sous forme d'une poudre blanche très facilement hydrolysable au contact de la vapeur d'eau atmosphérique avec dégagement d'hydrogène, ce qui implique pour les manipulations et la conservation du produit l'utilisation d'une boîte à gants parfaitement anhydre. Si la caractérisation chimique de ce composé a pu ainsi être menée à bien, il n'en était pas de même

au point de vue structural. En effet, on conçoit aisément qu'une seule étude par diffraction X de la poudre ne puisse suffire pour déterminer sans ambiguïté l'empilement atomique dans la maille élémentaire, compte tenu surtout du faible pouvoir diffusant de l'ion H^- aux rayons X. Néanmoins, l'utilisation de cette technique permet une première approche intéressante pouvant servir de base à une étude structurale plus approfondie par diffraction des neutrons. Cette dernière constitue un moyen d'étude de choix en ce sens que la contribution de l'hydrogène aux facteurs de structure n'est plus négligeable vis-à-vis de celle du lanthane et de l'oxygène, les longueurs de Fermi des différents éléments étant en valeur absolue du même ordre de grandeur:

$$b_{(\text{La})} = +0,827 \cdot 10^{-12} \text{ cm};$$

$$b_{(\text{O})} = +0,580 \cdot 10^{-12} \text{ cm};$$

$$b_{(\text{H})} = -0,374 \cdot 10^{-12} \text{ cm}.$$

Ce mémoire a donc pour objet l'établissement et la description de la structure de l'hydruro-oxyde LaHO résolue à l'aide des résultats enregistrés à température ambiante au moyen de ces deux méthodes physiques complémentaires. L'intérêt que peut présenter un tel travail se justifie pleinement pour diverses raisons. Tout d'abord, LaHO constitue un nouvel exemple de surstructure dérivée de la fluorine, permettant une étude comparative avec les oxyfluorures homologues $\alpha(\beta) - \text{LaOF}$ et $\gamma - \text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ ($0,1 \leq x \leq 0,3$) caractérisés par un empilement atomique différent. De plus, la connaissance précise des sous-réseaux cationique et anionique doit permettre de confirmer les interprétations proposées pour expliquer la faible conduction ionique de LaHO (1).

Diffraction des rayons X

L'examen du diffractogramme X de la poudre révèle que l'empilement atomique doit être du type fluorine. En effet, la séquence formée par les raies les plus intenses du spectre caractérise une pseudo-maille de paramètre $a_0 = 5,72 \text{ \AA}$, dont la valeur est voisine de la constante de maille de α -LaOF cubique désordonné ($a = 5,76 \text{ \AA}$) (2) (Tableau I).

Cependant, la présence de raies de faible intensité exclut toute possibilité d'isotypie entre les deux matériaux. Ces réflexions, caractéristiques d'un ordre entre les anions O^{2-} et H^- , se situent à des distances réticulaires différentes de celles observées dans le cas des deux variétés β -LaOF rhomboédrique et γ -LaO_{1-x}F_{1+2x} quadratique qui constituent elles-aussi des surstructures type fluorine légèrement déformée (4). Bien qu'en première approximation, on puisse tout de même considérer que l'hydruro-ox-

yde LaHO appartienne probablement à la même famille structurale que les oxyfluorures, il apparaît clairement que le remplacement d'ions fluorure par des ions hydrure s'accompagne d'une modification de la maille élémentaire et de l'empilement atomique.

Une étude de profil de raies de diffraction de LaHO a été réalisée à l'aide d'un goniomètre monté en transmission (rayonnement Cu, $K\alpha$), la poudre étant placée à l'intérieur d'une cellule étanche, à fenêtres de beryllium, soumise à un mouvement de rotation. Pour la raie située à $d \sim 2,86 \text{ \AA}$ et correspondant à la réflexion 200 de la maille cubique primitive, on observe une dissymétrie traduisant en réalité la superposition de deux réflexions hkl différentes, de rapport d'intensité égal à 2. Ce résultat suggère qu'il s'agit d'une distorsion quadratique du réseau caractérisée par le chevauchement de la réflexion 002 située à l'angle de diffraction le plus petit avec la réflexion 220. LaHO cristalliserait donc dans une maille quadratique de paramètres $a \sim a_0 \sqrt{2}$ et $c \sim a_0$ avec un rapport c/a très légèrement supérieur à $1/\sqrt{2}$. Une telle hypothèse permet d'indexer correctement le diffractogramme avec les constantes de réseau suivantes: $a = 8,074(1) \text{ \AA}$ et $c = 5,739(1) \text{ \AA}$; $c/a = 0,710_8$ (Tableau I). Les paramètres ont été affinés par une méthode de moindres carrés (5) à partir des distances réticulaires corrigées à l'aide d'un étalon interne de haute pureté (NaCl). La maille élémentaire de volume $V = 374,12 \text{ \AA}^3$ contient huit motifs formulaires pour une masse volumique calculée $\rho_{\text{calc.}} = 5,54 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($\rho_{\text{mes.}} = 5,49 \pm 0,05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). L'indexation proposée indique que le mode de réseau ne peut être que primitif.

Disposant maintenant d'une hypothèse cohérente quant à la symétrie de l'édifice cristallin, il était nécessaire de trouver un modèle d'empilement des atomes dans la maille quadratique proposée. En tenant compte du fait que la diffraction X ne peut

TABLEAU I
COMPARAISON DES DIFFRACTOGRAMMES X DE LaHO, α -LaOF CUBIQUE, ET La₂O₃ CUBIQUE

LaHO					α - LaOF			La ₂ O ₃		
Maille quadratique, $P4/nmm$, $a = 8,074(1) \text{ \AA}$ $c = 5,739(1) \text{ \AA}$					Maille cubique, $Fm3m$, $a = 5,76 \text{ \AA}$			Maille cubique, $Ia3$, $a_1 = 11,327 \text{ \AA}$		
$d_{\text{mes}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	I_{obs}^a	I_{cal}^b	hkl	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	I_{cal}^b	hkl	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	I_{cal}^b	hkl
4,68	4,678	54	46	101				4,62	104	211
3,302	3,302	1000	1053	201	3,33	1000	111	3,27	1000	222
2,870	2,869	377	381	{002	2,88	250	200	2,832	303	400
2,855	2,855			{220						
2,700	2,704	19	9	102				2,670	48	411
2,440	2,437	12	7	301				2,415	37	332
2,246	2,246	29	12	212				2,221	75	431
2,080	2,086	5	0	321				2,068	17	521
2,021	2,024	480	498	{222	2,036	607	220	2,002	441	440
	2,019			{400						
1,961	1,963	7	4	302				1,943	21	433
1,856	1,862	27	8	{103				1,837	46	{532
	1,853			{411	{611					
1,767	1,765	16	5	322				1,748	37	541
1,726	1,729	457	460	{203	1,737	458	311	1,708	339	622
	1,722			{421						
1,688	1,690	28	16	213				1,670	60	631
1,653	1,651	92	103	402	1,663	77	222	1,635	64	444
1,620	1,618	19	4	412				1,602	21	543
1,558	1,559	19	6	{303, 431				1,541	29	{552, 633
	1,554			{501	{721					
1,454	1,455	18	9	{323				1,438	28	{651
	1,451			{521	{732					
1,428	1,435	62	74	{004	1,440	91	400	1,416	52	800
	1,427			{440						
1,410	1,413	23	7	{104, 432				1,394	39	{554, 741
	1,407			{502	{811					
1,370	1,368	12	2	413				1,354	22	653
1,335	1,333	30	8	{214				1,317	37	{743
	1,329			{522	{831					
1,313	1,313	151	178	{423	1,321	185	331	1,299	99	662
	1,310			{601						
1,278	1,282	104	134	{224, 442	1,288	109	420	1,266	67	840
	1,278			{620						
1,232	1,234	13	13	{503, 433						
	1,232			{541						

^a Les intensités des raies, enregistrées à l'aide d'un goniomètre monté en transmission, ont été déterminées par intégration directe de l'aire des pics à l'aide d'un détecteur linéaire à multi-canaux IN 45.

^b Les intensités ont été calculées en utilisant le programme LAZY PULVERIX (3) à partir des coordonnées atomiques consignées dans le Tableau IVa pour LaHO et à partir des données de la littérature pour α -LaOF et La₂O₃ cubique.

mettre en évidence que l'empilement des atomes de lanthane et à un degré moindre celui des atomes d'oxygène, l'analogie constatée entre les clichés de diffraction de LaHO et de la variété La_2O_3 cubique de paramètre $a_1 = 11,327 \text{ \AA}$ (6) (Tableau I) nous a permis d'atteindre cet objectif. En effet, à l'exception du doublet caractéristique de la déformation quadratique, les diffractogrammes des deux matériaux apparaissent très semblables au point de vue séquence et intensités relatives des raies. Bien qu'il ne soit pas possible d'envisager pour LaHO la symétrie cubique de paramètre $2 \cdot a_0 = 11,44 \text{ \AA}$, il n'en reste pas moins vrai que l'empilement des ions La^{3+} et O^{2-} doit être très voisin dans les deux mailles qui dérivent l'une de l'autre selon:

$$a_{\text{LaHO}} \sim \frac{a_{\text{La}_2\text{O}_3} \cdot \sqrt{2}}{2}; \quad c_{\text{LaHO}} \sim \frac{a_{\text{La}_2\text{O}_3}}{2}.$$

Sur la Fig. 1, nous avons représenté la projection idéalisée de la structure de La_2O_3 ,

cubique dans le plan (001) en faisant apparaître uniquement les atomes dont la cote z se situe entre 0 et $\frac{1}{2}$.

Cet arrangement, de type bixbyite (groupe d'espace $\text{Ia}3$) dérive de l'empilement fluorine, les atomes de lanthane étant distribués de façon analogue aux atomes de calcium dans CaF_2 . La seule différence réside dans le fait que l'empilement anionique compact est déficitaire en oxygène. Les ions O^{2-} n'occupent que les trois quarts des sites tétraédriques normaux d'où l'existence de lacunes tétraédriques qui s'ordonnent dans la maille de sorte que chaque atome de lanthane est centré dans un cube aux sommets duquel se répartissent six atomes d'oxygène et deux lacunes. Pour la maille quadratique de LaHO, quatre fois plus petite et figurée en traits pointillés sur la figure 1, il nous a paru logique de conserver le même empilement pour les atomes métalliques et de remplacer les lacunes par des atomes d'hydrogène. La nécessité de conserver à la maille élémentaire les élé-

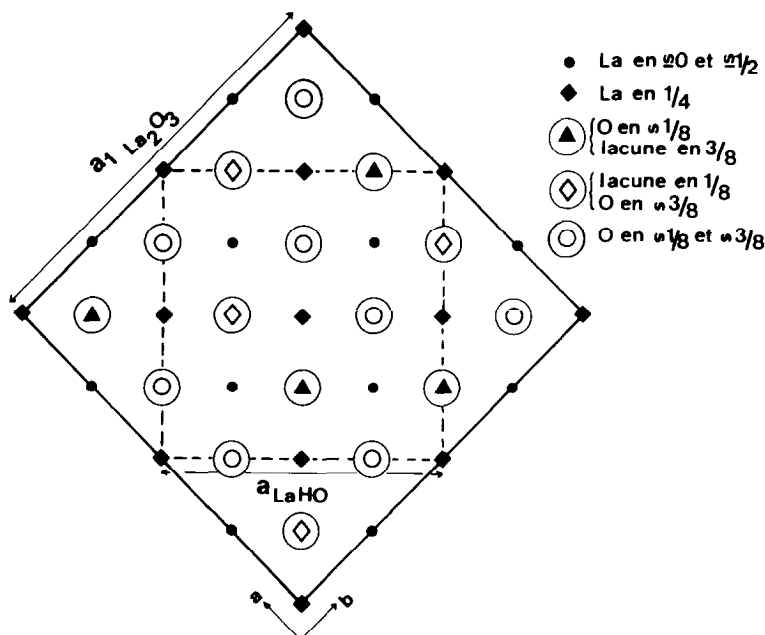


FIG. 1. Projection de la structure de La_2O_3 cubique sur le plan (001).

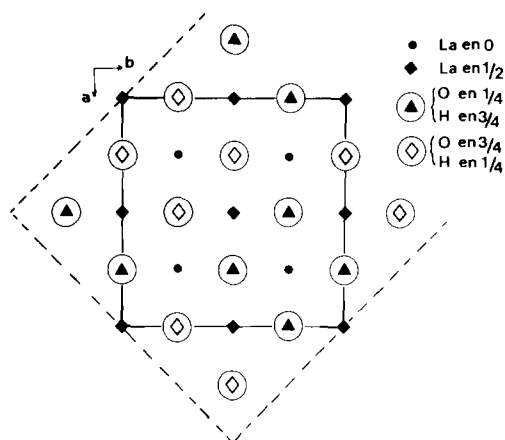


FIG. 2. Projection sur le plan (001) du modèle structural de LaHO dérivé de l'empilement atomique de La_2O_3 .

ments de translation permettant de ramener l'édifice cristallin en coïncidence avec lui-même, implique la substitution d'un tiers des atomes d'oxygène de La_2O_3 par des atomes d'hydrogène. Dans ces conditions, nous aboutissons à un arrangement structural cohérent qui s'accorde parfaitement avec la formule LaHO. Ce modèle dérivé est schématisé à la Fig. 2 sous forme de projection sur le plan (001), le doublement de la cote z des atomes étant imposé par le rapport 2 existant entre les paramètres c des deux composés.

Le seul groupe spatial centro-symétrique compatible avec cet arrangement atomique est $P4/nmm$ (N° 129 des Tables Internationales de Cristallographie). A l'aide du programme LAZY PULVERIX (3), nous avons effectué un premier calcul de facteurs de structure (origine située au centre de symétrie $2/m$) à partir des positions idéales indiquées dans le Tableau II. La valeur 0,19 trouvée pour l'indice de confiance $R = \Sigma |I_0 - I_c| / \Sigma I_0$ conforte notre hypothèse; cependant, la diffraction X ne permettant pas de préciser la répartition des ions O^{2-} et H^- dans les sites anioniques, nous nous sommes tournés dans un second temps, vers la diffraction des neutrons.

Diffraction des neutrons

Le diagramme de diffraction neutronique a été enregistré sur le diffractomètre 3T2 ($\lambda = 1,2274 \text{ \AA}$) du réacteur ORPHEE du C.E.N. de SACLAY. Un volume d'environ $3,5 \text{ cm}^3$ d'hydruro-oxyde LaHO pulvérisé est contenu dans un porte-échantillon cylindrique étanche, en vanadium; la longueur de Fermi du vanadium est si petite que les raies du diagramme sont uniquement dues au produit. Bien que le spectre effectué balaie une large plage angulaire ($9^\circ < 2\theta < 100^\circ$), nous nous sommes contents de mesurer l'intensité des 32 premières réflexions observées. En effet, pour les grands angles de diffraction, le chevauchement des différentes raies rend problématique une évaluation correcte du fond continu qui, par ailleurs, est notablement élevé en raison de la présence d'hydrogène. Afin de permettre une estimation directe de la qualité de l'accord établi entre intensités observées et calculées, nous avons effectué un calcul d'erreurs en tenant compte de la précision avec laquelle le fond continu est mesuré et de l'erreur standard commise sur le comptage du nombre de coups correspondant à chaque réflexion. Quand plusieurs raies se superposent, la somme de leurs intensités est traitée comme une information unique. Le facteur d'absorption A_{hkl} est considéré comme constant.

Par rapport au diffractogramme X de LaHO, l'enregistrement fait apparaître plu-

TABLEAU II
POSITIONS ATOMIQUES DÉDUITES DU MODÈLE
IDÉALISÉ (FIG. 2)

Atome	Site	Coordonnées fractionnaires		
La(1)	2a	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0
La(2)	2c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$z = 0$
La(3)	4e	0	0	$\frac{1}{2}$
O ou H	8i	$\frac{1}{4}$	$x = \frac{1}{2}$	$z = \frac{1}{4}$ ou $\frac{3}{4}$

TABLEAU III
VALEUR DES INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES
POUR LaHO ($R = 0,05$)

<i>hkl</i>	I_{obs}	I_{calc}	<i>hkl</i>	I_{obs}	I_{calc}
001 } 110 }	0	1	303 } 431 }	283 ± 13	315
101 } 111 }	794 ± 30	798	501 } 313 }		
200 } 201 }	0	0	422 } 511 }	58 ± 13	3
211 }	1000 ± 28	1002	323 }		
002 } 220 }	451 ± 26	466	521 } 004 }	318 ± 15	320
102 }	314 ± 17	308	440 }		
112 } 221 }	10 ± 7	3	104 } 432 }	25 ± 12	22
310 }	0	2	502 }		
301 } 302 }	241 ± 15	244	114 } 403 }	5 ± 5	9
311 }	0	1	512 }		
212 } 321 }	38 ± 11	32	441 } 530 }	0	0
222 }	183 ± 14	186	413 }		
400 } 302 }	909 ± 20	880	204 } 333 }	15 ± 10	49
003 }	0	1	531 }		
312 } 401 }	0	3	600 } 214 }	20 ± 12	4
330 }			522 }		
103 } 411 }	305 ± 16	295	423 } 601 }	30 ± 12	15
113 }	0	1	611 }		
331 } 420 }	5 ± 5	1	224 } 442 }	438 ± 20	440
322 }	20 ± 13	18	620 }		
203 } 421 }	783 ± 19	787	304 } 314 }	15 ± 10	18
213 }	329 ± 15	296	532 }		
402 } 412 }	114 ± 11	126	621 } 503 }	5 ± 5	6
223 }	5 ± 5	2	433 }		
332 } 510 }	0	0	541 } 513 }	136 ± 12	164
			602 }		
				10 ± 7	1

sieurs raies supplémentaires parfaitement indexables dans la maille quadratique $P4/nmm$ issue des rayons X (Tableau III). A partir de 79 réflexions et à l'aide d'un programme de calcul minimisant la fonction $U = \Sigma(I_0 - I_c)^2$ (5), nous avons effectué des

cycles d'affinement en plaçant au départ les atomes d'oxygène et d'hydrogène dans le site 8i de coordonnées $(\frac{1}{4}, x, z)$ avec $x \sim \frac{1}{2}$, $z \sim \frac{3}{4}$ pour l'oxygène et $z \sim \frac{1}{4}$ pour l'hydrogène. Après introduction dans le calcul d'un facteur d'agitation thermique général et isotrope $B_G = 0,4 \text{ \AA}^2$, l'indice de confiance R a pu ainsi être abaissé à la valeur 0,05, ce qui valide les hypothèses structurales émises. Les coordonnées atomiques résultantes sont consignées dans le Tableau IVa. Les écarts types figurés entre parenthèses sont évalués par la formule de Cruikshank. Le Tableau III donne les valeurs des intensités observées et calculées.

Description de la structure

LaHO constitue ainsi un nouveau type de surstructure CAA' ($C = \text{cation}$; A et $A' = \text{anions}$) de l'empilement type fluorine. Une représentation plus détaillée de la structure est donnée à la Fig. 3, la projection sur le plan (001) ayant été étendue à plusieurs mailles dans le but de permettre une description plus aisée de l'enchaînement entre les différents polyèdres de coordination.

L'originalité de cette structure tient au fait qu'il existe pour les atomes de lanthane (coordination 8) trois entourages différents

TABLEAU IVa

COORDONNÉES ATOMIQUES DANS LaHO (GROUPE D'ESPACE: $P4/nmm$, $a = 8,074(1) \text{ \AA}$, $c = 5,739(1) \text{ \AA}$)

Atomes	Site	x	y	z
La(1)	2a	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0
La(2)	2c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,959(2)
La(3)	4e	0	0	$\frac{1}{2}$
O	8i	$\frac{1}{4}$	0,501(1)	0,747(3)
H	8i	$\frac{1}{4}$	0,505(2)	0,268(8)

Remarques. Un affinement des facteurs de multiplicité m_j des atomes d'hydrogène et d'oxygène confirme parfaitement cette distribution anionique, les calculs effectués en inversant les positions de O et H conduisant à un résultat médiocre. De plus, on peut noter qu'un calcul des F_{hkl} aux R.X. à partir des données du Tableau IVa conduit à $R = 0,11$ (Tableau I).

TABLEAU IVb
DISTANCES INTERATOMIQUES METAL-ANION ET ANGLES ASSOCIÉS

La(1)		La(2)		La(3)	
La(1)-O	2,48(1) Å	La(2)-O	2,36(1) Å	La(3)-O	2,47(1) Å
La(1)-H	2,51(3) Å	La(2)-H	2,72(3) Å	La(3)-H	2,42(3) Å
O-La(1)-O	$\left\{ \begin{array}{l} 108,3(7)^\circ \\ 110,1(4)^\circ \end{array} \right.$	O-La(2)-O	$\left\{ \begin{array}{l} 74,6(4)^\circ \\ 118,0(9)^\circ \end{array} \right.$	O-La(3)-O	$\left\{ \begin{array}{l} 71,0(5)^\circ \\ 109,0(5)^\circ \end{array} \right.$
O-La(1)-H	$\left\{ \begin{array}{l} 68,9(4)^\circ \\ 73,7(9)^\circ \end{array} \right.$	O-La(2)-H	$\left\{ \begin{array}{l} 71,7(8)^\circ \\ 109,6(4)^\circ \end{array} \right.$	O-La(3)-H	$\left\{ \begin{array}{l} 68,5(9)^\circ \\ 70,6(6)^\circ \\ 109,4(6)^\circ \\ 111,5(9)^\circ \end{array} \right.$
H-La(1)-H	$\left\{ \begin{array}{l} 104,3(16)^\circ \\ 112,1(9)^\circ \end{array} \right.$	H-La(2)-H	$\left\{ \begin{array}{l} 64,8(8)^\circ \\ 98,5(15)^\circ \end{array} \right.$	H-La(3)-H	$\left\{ \begin{array}{l} 74,0(10)^\circ \\ 106,0(10)^\circ \end{array} \right.$

suivant la répartition des quatre atomes d'oxygène et des quatre atomes d'hydrogène aux sommets d'un cube presque régulier, compte tenu des valeurs des coordonnées atomiques des anions et de leurs écarts types. La Fig. 3 montre leurs enchainements tridimensionnels. La Fig. 4 illustre ces trois entourages.

Pour chaque polyèdre de coordination, nous indiquons dans le Tableau IVb les dis-

tances interatomiques ainsi que les valeurs des angles associés.

L'atome de type La(1) est placé en site "tétraédrique double". La(3) se situe au centre d'un cube où chaque espèce anionique occupe un même plan diagonal. Pour ces deux types d'environnement, l'équilibre électrostatique est conservé d'où le fait que La(1) et La(3) se situent exactement au centre du cube, formant ainsi un polyèdre

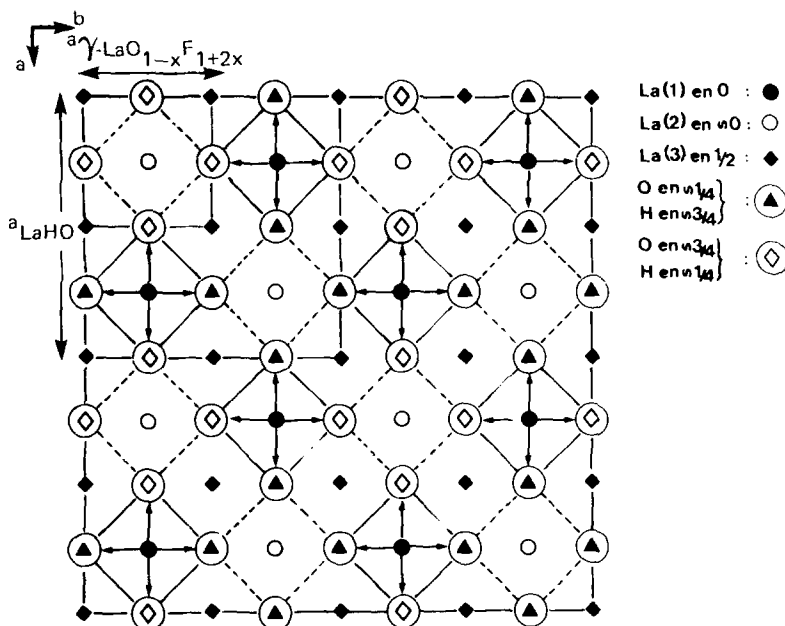


FIG. 3. Projection de la structure de LaHO sur le plan (001).

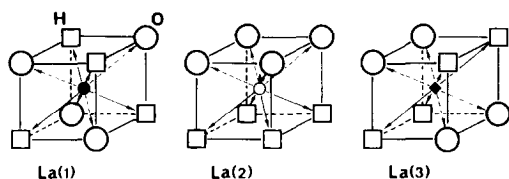


FIG. 4. Polyèdres de coordination du lanthane.

de coordination pratiquement identique à celui rencontré dans le réseau fluorine classique. Les distances lanthane-oxygène et lanthane-hydrogène sont équivalentes: $\langle \text{La}(1 \text{ ou } 3)\text{-O} \rangle = 2,47 \text{ \AA}$ et $\langle \text{La}(1 \text{ ou } 3)\text{-H} \rangle = 2,45 \text{ \AA}$. Aux incertitudes de détermination près, les valeurs des angles peuvent être considérées comme très voisines de celles calculées à partir d'un empilement fluorine idéal: $109,47$ et $70,52^\circ$.

Pour le dernier type d'atome de lanthane, la situation est toute différente. Selon la direction $[001]$, La(2) s'intercale entre un plan d'oxygène et un plan d'hydrogène. La cote z trouvée montre que La(2) se rapproche du plan d'oxygène d'où une distance La(2)-O de $2,36(1) \text{ \AA}$ nettement plus courte que la liaison conjuguée La(2)-H égale à $2,72(3) \text{ \AA}$, avec des valeurs d'angles O-La(2)-O et H-La(2)-H s'écartant notablement des valeurs idéales observées dans CaF₂. Les distances enregistrées sont comparables aux longueurs de liaison trouvées pour les deux variétés ordonnées rhomboédrique et quadratique de LaOF pour lesquelles $d_{\text{La-O}} = 2,42 \text{ \AA}$ et $d_{\text{La-F}} = 2,60 \text{ \AA}$ (7, 8). L'attraction électrostatique, plus forte de la part des anions O²⁻ que celle exercée par les anions H⁻ [$q(\text{O}^{2-})/q(\text{H}^-) = 2$] en est la cause. Au point de vue empilement, le polyèdre de coordination de La(2) est analogue à celui rencontré dans le cas de "γ-LaOF" quadratique qui constitue en fait une phase instable ne pouvant être stabilisée que par un excès de fluorure sous la forme γ-LaO_{1-x}F_{1+2x} ($0,1 \leq x \leq 0,3$) (Fig. 3) (4, 9).

Sous un angle plus général, il en résulte que la distance moyenne $\langle \text{La-H} \rangle$ ($2,55 \text{ \AA}$)

est globalement supérieure à son équivalent $\langle \text{La-O} \rangle$ ($2,44 \text{ \AA}$). Pour cette dernière liaison, il convient de noter que la valeur expérimentale de $2,44 \text{ \AA}$ est en désaccord avec le calcul classique effectué à partir des rayons ioniques proposés par Shannon (10): $d_{\text{La-O}} = r_{\text{La}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}} = 1,16 \text{ \AA} + 1,38 \text{ \AA} = 2,54 \text{ \AA}$. Ce résultat confirme les observations déjà faites au sujet des oxyfluorures de lanthane, à savoir que l'utilisation des rayons ioniques comme base d'évaluation des longueurs de liaison est incorrecte dans le cas de composés ioniques mettant en jeu plusieurs anions (7, 8, 11). LaHO constitue donc un nouvel exemple de matériau pour lequel il est préférable d'utiliser des équations empiriques corrélant force et longueur de liaisons (12, 13). Dans le cas similaire des variétés ordonnées de l'oxyfluorure, elles permettent de prévoir une distance La-O = $2,41\text{--}2,43 \text{ \AA}$ conforme à la réalité ($2,42 \text{ \AA}$) (8). Cette valeur s'accorde aussi avec la distance $2,44 \text{ \AA}$ trouvée pour l'hydruro-oxyde. Une telle observation n'est pas étonnante puisque l'application de la "règle de somme de valence" (14) ne modifie pas, par rapport à l'oxyfluorure, les valeurs $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{4}$ assignées respectivement aux forces de liaison La-O et La-H étant donné qu'il s'agit du même type d'empilement avec des anions de charge identique. L'application du modèle empirique de Zachariassen (11, 13) au site d'oxygène confirme également ces conclusions puisqu'il conduit bien à la valence 2 pour cet anion (Tableau V).

En ce qui concerne la liaison lanthane-hydrogène, il n'est pas possible d'effectuer une telle approche théorique, et ceci essentiellement pour deux raisons: taille de l'ion H⁻ mal définie à cause de sa polarisabilité élevée (valeurs comprises entre $1,22$ et $1,40 \text{ \AA}$ en coordinence 4 (10)) et absence de loi empirique reliant force et longueur de liaison. On peut cependant remarquer que l'application du modèle de Zachariassen en prenant pour H⁻ les données définies pour

TABLEAU V

FORCES DES LIAISONS La-X (X = O, H, F) DANS LaHO ET LaOF DÉDUITES DE LA LOI $D_{(s)} = D_1 - B \ln s_i$
 ($D_{(s)}$ = DISTANCE INTERATOMIQUE; s_i = FORCE DE LIAISON INDIVIDUELLE) (11, 13)

Composés	Atomes	Liaisons	$D_{(s)}$	D_1	B	s_i	Σs_i	
LaHO	O	1 × [O-La(1)]	2,48(1)	2,200	0,339	0,44(2)	1,96(8)	
		1 × [O-La(2)]	2,36(1)	2,200	0,339	0,62(2)		
		2 × [O-La(3)]	2,47(1)	2,200	0,339	0,45(2)		
	H	1 × [H-La(1)]	2,51(3)	2,024	0,400	0,30(3)		
		1 × [H-La(2)]	2,72(3)	2,024	0,400	0,17(3)		1,2(1)
		2 × [H-La(3)]	2,42(3)	2,024	0,400	0,37(3)		
LaOF (β et γ)	O	4 × [O-La]	2,42	2,200	0,339	0,52	2,08	
	F	4 × [F-La]	2,60	2,024	0,400	0,24	0,96	

F⁻ (Tableau V) montre bien que les effets de taille et de charge sont voisins pour ces deux ions. C'est d'ailleurs cette hypothèse qui avait guidé nos travaux quant à la substitution des ions F⁻ par les ions H⁻ dans LaOF. Il convient tout de même de signaler que la distance <La-H> (2,55 Å) est plus courte que la distance La-F (2,60 Å). Ce résultat est compatible avec un volume molaire de LaHO ($V_m = 46,7 \text{ \AA}^3$) inférieur au volume molaire de l'oxyfluorure ($V_m \beta\text{-LaOF} = 47,9 \text{ \AA}^3$, $V_m \gamma\text{-LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x} \sim 48,4 \text{ \AA}^3$). L'électronégativité plus faible de l'hydrogène en est l'explication. Nous confirmons ainsi l'hypothèse émise lors de l'étude des propriétés de conduction ionique des matériaux stoechiométriques LaOX (X = F ou H) (9): les liaisons lanthane-hydrogène sont plus "covalentes" donc plus difficiles à briser dans un empilement présentant un ordre à plus grande distance, le volume de la maille élémentaire de LaHO ($V = 374,12 \text{ \AA}^3$) étant quatre fois celui de $\beta\text{-LaOF}$ ($V = 95,8 \text{ \AA}^3$). Ces deux facteurs défavorables pour une bonne conduction ionique modulent l'éventuel gain de conductivité que l'on pouvait espérer pour LaHO en raison de la polarisabilité élevée de H⁻. Globalement, il est donc logique que les performances électriques enregistrées pour les deux matériaux stoechiométriques soient équivalentes.

Les distances anion-anion sont rassemblées dans le Tableau VI.

Les distances O-O et H-H respectivement égales à 2,87(1) et 2,91(2) Å restent proches de la distance O-O (ou F-F) trouvée pour la variété quadratique d'oxyfluorure: 2,89 Å. Pour la liaison O-H, les valeurs extrêmes sont distribuées entre 2,75 et 2,99 Å pour une distance moyenne <O-H> = 2,85 Å plus courte que la liaison homologue O-F (2,91 Å) qui s'accorde avec un paramètre $C_{\text{LaHO}} < C_{\gamma\text{-LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}}$ puisqu'on retrouve pour ces deux matériaux un empilement alterné oxygène-hydrogène perpendiculairement au plan (001). Par rapport aux distances oxygène-hydrogène habituellement rencontrées dans la littérature et qui caractérisent toujours une liaison entre O²⁻ et H⁺ ($d_{\text{O-H}} = 0,97 \text{ \AA}$ pour la glace et de l'ordre de 1 Å pour le groupement hydroxyle OH⁻ de taille 1,32-1,37 Å), la distance entre O²⁻ et H⁻ est beaucoup plus grande, ce qui confirme qu'il s'agit bien d'un hydruro-oxyde. Cette valeur $d_{\text{O-H}} = 2,85 \text{ \AA}$ est remarquable puisqu'elle constitue une donnée inédite.

TABLEAU VI
DISTANCES INTERATOMIQUES
ANION-ANION DANS LaHO

O-H	O-O	H-H
2,75(4)		
2,82(1)	2,87(1)	2,91(2)
2,99(4)		

Etant donné les caractéristiques voisines des ions H^- et F^- , on peut se demander pourquoi la répartition anionique dans LaHO est différente de celle observée dans le cas des oxyfluorures rhomboédrique et quadratique. Une façon de répondre à ce problème est d'évaluer l'équivalence ou la non-équivalence entre les différents sites cationiques existant dans les différents empilements. Un calcul de potentiels électrostatiques par la méthode de Tosi (15) à l'aide du programme de Van Gool et Piken (16) permet cette approche. Les valeurs ainsi trouvées (exprimées en charge unitaire par angström) et les énergies réticulaires de chaque réseau sont rassemblées dans le Tableau VII.

Quel que soit l'empilement choisi, les différents sites de lanthane sont énergétiquement équivalents. La valeur du potentiel de l'ordre de $-2 e \cdot \text{\AA}^{-1}$ correspond bien à La^{3+} pour lequel Van Gool et Piken trouvent $-2,012 e \cdot \text{\AA}^{-1}$ dans le cas de La_2O_3 hexagonal (16). Comme le montrent les valeurs des énergies réticulaires calculées, la stabilité de ces composés ne semble pas influencée par le mode de distribution anionique autour du cation métallique (quatre ré-

TABLEAU VII
POTENTIELS DE SITE ET ÉNERGIES RÉTICULAIRES

Composé	Potentiel de site ($e \cdot \text{\AA}^{-1}$)	E /molécule (kcal/mole)
LaHO	$La^{3+}(1)$	-1,97
	$La^{3+}(2)$	-1,99
	$La^{3+}(3)$	-2,02
	O^{2-}	1,35
β -LaOF rhomboédrique	H^-	0,78
	La^{3+}	-1,99
	O^{2-}	1,38
"γ-LaOF" quadratique	F^-	0,74
	La^{3+}	-1,98
	O^{2-}	1,28
$La_2O_3^a$	F^-	0,83
	La^{3+}	-2,012
	$O^{2-}(1)$	1,384
	$O^{2-}(2)$	1,388

^a D'APRÈS (16).

TABLEAU VIII
MODE DE RÉPARTITION DE L'ENTOURAGE
ANIONIQUE DE CHAQUE ANION

Composé	Environnement octaédrique des anions
LaHO	$H^-(O^{2-}) \rightarrow 4O^{2-}(H^-) + 2H^-(O^{2-})$
β -LaOF	$F^-(O^{2-}) \rightarrow 3F^- + 3O^{2-}$
"γ-LaOF"	$F^-(O^{2-}) \rightarrow 4F^-(O^{2-}) + 2O^{2-}(F^-)$

partitions anioniques différentes conduisent à des énergies électrostatiques de réseau équivalentes). Il semblerait donc que cette distribution soit plutôt guidée par l'entourage anionique qu'elle entraîne pour chaque anion dans l'édifice tridimensionnel. En effet, pour chacun des matériaux, chaque anion présente un environnement octaédrique d'anions différent (Tableau VIII).

Cette différence d'entourage anionique constatée entre l'hydruro-oxyde et les oxyfluorures pourrait être due à la polarisabilité élevée de l'ion H^- et au caractère plus "covalent" des liaisons mettant en jeu l'hydrogène.

Remerciements

Nous remercions Monsieur P. Meriel, Ingénieur au C.E.N. de Saclay, pour l'obligeance avec laquelle il a bien voulu réaliser le cliché de diffraction neutronique et pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

Références

1. J. F. BRICE ET A. MOREAU, *Ann. Chim. Fr.* **7**, 623 (1982).
2. L. R. BATSANOVA ET G. N. KUSTOVA, *Russ. J. Inorg. Chem.* **9**, 181 (1964).
3. K. YVON, W. JEITSCHKO, ET E. PARTHE, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73 (1977).
4. W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.* **4**, 231 (1951).
5. A. COURTOIS ET J. PROTAS, "Recueil de Programmes Cristallographiques." Publication in-

- terne du laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Nancy (1973).
6. J. FELSCHÉ, *Naturwissenschaften* **56**, 212 (1969).
 7. M. O'KEEFFE, *Acta Crystallogr. Sect. A* **35**, 776 (1979).
 8. M. O'KEEFFE ET A. NAVROTSKY, "Structure and Bonding in Crystals," Vol. 1, p. 302. Academic Press, New York (1981).
 9. J. F. BRICE, *Ann. Chim. Fr.* **7**, 635 (1982).
 10. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
 11. W. H. ZACHARIASEN ET R. A. PENNEMAN, *J. Less-Common Met.* **69**, 369 (1980).
 12. J. D. BROWN ET K. K. WU, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1957 (1976).
 13. W. H. ZACHARIASEN, *J. Less-Common Met.* **62**, 1 (1978).
 14. J. D. BROWN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 1305 (1977).
 15. M. TOSI, *Solid State Phys.* **16**, 1 (1964).
 16. W. VAN GOOL ET A. PIKEN, *J. Mater. Sci.* **4**, 95, 105 (1969).