HAL
open science

Études récentes de la structure de quelques minéraux à l'aide de la résonance magnétique nucléaire

Mireille Harmelin-Vivien

▶ **To cite this version:**

Mireille Harmelin-Vivien. Études récentes de la structure de quelques minéraux à l'aide de la résonance magnétique nucléaire. Journal de Physique, 1963, 24 (10), pp.753-762. 10.1051/jphys:019630024010075300 . jpa-00205561

HAL Id: jpa-00205561

https://hal.science/jpa-00205561v1

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

ÉTUDES RÉCENTES DE LA STRUCTURE DE QUELQUES MINÉRAUX A L'AIDE DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Par MIREILLE HARMELIN,
Laboratoire de Recherches micro-analytiques, 11 rue Pierre Curie, Paris 5e.

Résumé. — On montre, à l'aide d'exemples choisis dans les publications parues entre 1948 et 1962, les possibilités offertes par les techniques de résonance magnétique nucléaire pour résoudre les problèmes de détermination de structure : calcul des angles et des longueurs des liaisons, évaluation des distances proton-proton dans les cristaux hydratés (gypse, sulfates de zinc et de magnésium heptahydratés, carbonate de sodium monohydraté), étude des mouvements moléculaires (mobilité de l'eau dans les zéolites et dans les argiles), distinction entre oxydes hydratés et hydroxydes vrais, étude des liaisons par pont hydrogène, localisation des sites du bore, du fluor et de l'aluminium.

Abstract. — With some examples chosen from the current literature published between 1948 and 1962, it is shown what possibilities N. M. R. techniques offer for solving problems of structure determinations : angle and bond lengths calculations, determination of p-p distances in hydrated crystals (gypsum, heptahydrated zinc and magnesium sulphates, monohydrated sodium carbonate, study of molecular movements (displacement of water in zeolits and clays), distinction between hydrated oxides and true hydroxides, bond studies by hydrogen bridges, sites localization for boron, fluorine and aluminium.

Introduction. — Les problèmes de détermination de structure font appel à des techniques variées, comme la diffraction des rayons X ou des neutrons, la diffusion Raman, l'absorption infrarouge. Les méthodes qui mettent à profit la résonance magnétique nucléaire, découvertes plus récemment (1946), ne présentent, pas plus que les précédentes, un caractère universel, mais elles viennent compléter efficacement les résultats fournis par celles-ci, et, en particulier, par la diffraction des rayons X. Cette dernière, avantageuse pour localiser de façon précise la position des atomes lourds, se heurte à la difficulté de déterminer celle des noyaux légers, comme l'hydrogène, le lithium, le bore, le fluor, qui diffusent mal les électrons, mais possèdent, en revanche, des noyaux doués de moments magnétiques importants. Dans ce cas, l'utilisation des techniques de résonance magnétique nucléaire se montrera donc particulièrement appropriée.

Le sujet que nous allons traiter porte sur l'étude récente de la structure de quelques minéraux et nous insisterons particulièrement sur la détermination de la position des molécules d'eau dans les minéraux hydratés, puisque les renseignements fournis par la résonance magnétique nucléaire permettent la localisation des protons, que les méthodes roentgénographiques n'atteignent pas.

Généralités sur les techniques expérimentales. Rappel théorique. — La théorie du phénomène a déjà fait l'objet d'excellentes publications [1, 2, 3, 20] mais il nous semble indispensable d'en rappeler les aspects essentiels pour la bonne compréhension de l'exposé qui va suivre et pour dégager dès maintenant la nature des renseignements que l'on peut tirer d'expériences de résonance magnétique nucléaire.

On ne devrait observer théoriquement, pour un échantillon placé dans un champ magnétique uniforme H_0 (généralement de l'ordre de 6 000 à 8 000 Gauss) et pour un type de noyau donné, qu'une seule raie, caractérisée par la grandeur de l'intensité d'absorption (ou de dispersion), de fréquence $\nu = \gamma H_0/2\pi$, γ étant le rapport gyromagnétique égal à μ/p (μ, moment magnétique correspondant à la circulation de la charge e du proton et p, moment angulaire correspondant à la circulation de la masse m du proton). Cette relation n'étant valable que pour des noyaux isolés, on observera en fait des spectres plus compliqués par suite de l'influence de l'environnement dont les principaux effets se montrent particulièrement intéressants :

1) les interactions magnétiques entre noyaux, à l'état solide, donnent naissance à des doublets ou à des triplets ;

2) la non-homogénéité du champ, l'existence de champs locaux et la limitation de la durée de vie d'un état excité conduisent à un élargissement de la raie ;

3) l'entourage électronique du noyau provoque un déplacement de la fréquence de la raie de résonance.

L'interprétation des spectres de résonance magnétique nucléaire repose sur l'exploitation de ces effets et nous en rencontrerons plusieurs exemples au cours de cet exposé.

Prenons comme exemple l'étude de l'*influence de l'environnement magnétique des noyaux absorbants.* Dans le cas des solides, où les noyaux sont fixés rigi-

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphys:019630024010075300

dement, l'interaction des dipôles magnétiques statiques détermine la largeur des raies et leur forme, tout au moins pour les noyaux qui ne possèdent pas de moment quadrupolaire électrique. L'interaction entre les dipôles magnétiques se présentant comme l'inverse du cube de la distance de séparation, les moments nucléaires des protons, dans le cas des molécules d'eau d'hydratation, peuvent se produire sous forme de paires dont les membres sont étroitement rapprochés, de sorte que chaque noyau se trouve de façon prédominante dans le champ local de son partenaire. Une telle situation se produit par exemple dans le cas de la résonance des protons des molécules d'eau, H_2O. Suivant le point de vue classique, on peut s'attendre à ce que chaque dipôle nucléaire produise sur son partenaire un champ de plusieurs Gauss, dont la composante le long du champ H_0 de plusieurs milliers de Gauss modifie quelque peu le champ principal effectif. Si θ est l'angle entre H_0, pris sur la direction z et la droite joignant les deux protons réagissants, cette composante du champ local sur H_0 varie comme $(3 \cos^2 \theta - 1)$ et la quantification spatiale du spin nucléaire dans le champ H_0 produira une structure fine de résonance nucléaire gouvernée par ce facteur angulaire. On peut écrire en première approximation pour le spin 1/2 pris comme cas particulier, que l'amplitude du champ effectif sur un noyau de la paire en question est égale à :

$$H_{\text{eff}} = H_0 \pm \alpha(3 \cos^2 \theta - 1).$$

Le signe $\pm$ essaye de rendre compte des deux valeurs possibles de la composante sur z du moment magnétique du partenaire et α est un paramètre du champ d'interaction, à déterminer (dans le cas du gypse, $\alpha = (3/2)\, \mu r^{-3}$, par exemple).

La représentation approchée du phénomène prédit par conséquent une paire de raies de résonance disposées symétriquement autour de la valeur du champ pour laquelle une seule raie de résonance se produirait.

On voit donc que la valeur de l'interaction entre protons dépendra de leur distance mutuelle et que la méthode permettra la mesure de la distance entre les noyaux d'hydrogène des molécules d'eau d'hydratation ainsi que la détermination de l'orientation de la ligne p-p joignant la paire de protons dans la molécule. L'écartement ΔH des deux raies est donné par la formule :

$$\Delta H = 2\alpha \left\{ 3 \cos^2(\varphi - \varphi_0) \cos^2 \delta - 1 \right\}$$

dans laquelle $2\alpha = 3\mu/r^3$, φ est l'angle entre un axe de référence lié au cristal, situé dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation, et le champ magnétique extérieur, φ_0 l'angle entre l'axe de référence et la projection de la direction p-p sur un plan perpendiculaire à l'axe de rotation, δ l'inclinaison de la direction p-p sur un plan perpendiculaire à l'axe de rotation.

La mesure des écartements ΔH en fonction de φ (courbes de Pake [3]), conduira aux distances p-p et à l'orientation de ces droites par rapport à des axes liés au cristal.

L'interprétation des résultats exige donc la connaissance approchée de la structure du cristal par rayons X et celle de son orientation pendant les mesures.

Quelques exemples de détermination de structure à l'aide de la résonance magnétique nucléaire. — G. E. Pake [3] a appliqué le premier ces données théoriques et a confirmé la structure du *gypse* préalablement établie par rayons X. Dans ce cas, on obtient deux paires de raies correspondant à chacune des orientations des deux droites p-p.

M. Van Meerssche et coll. [4] ont déterminé récemment la position des protons dans les sulfates hydratés $MgSO_4.7H_2O$ et $ZnSO_4.7H_2O$ en suivant une méthode analogue à celle de Pake sur des monocristaux. Ceux-ci étaient préparés par évaporation des solutions saturées, mais nous citons néanmoins leurs résultats car les minéraux correspondants existent dans la nature, l'*epsomite* pour le cation magnésium et la *goslarite* pour le cation zinc. Les deux sulfates sont isomorphes du sulfate de nickel heptahydraté dont la structure a été déterminée par les rayons X. Celui-ci est orthorhombique, groupe spatial $P\,2_12_12_1$ et la maille contient quatre moléculules en position générale. Les spectres de résonance magnétique nucléaire de $NiSO_4.7H_2O$ sont perturbés par le paramagnétisme de l'ion Ni^{++} et nécessitent une étude spéciale. La question a été abordée par D. J. Kroon [53], sur des cristaux mixtes $Ni_xMg_{1-x}SO_4.7H_2O$.

Le nombre de paires p-p, théoriquement élevé, se réduit à 14 orientations p-p à déterminer, en tenant compte de la symétrie de la maille et du nombre de molécules d'eau. Comme il correspond à chaque paire proton-proton un ensemble de deux raies élargies par les interactions avec les protons des autres molécules, le spectre total est la somme de 28 pics.

Les spectres de résonance ont été enregistrés de 10 en 10° sur des monocristaux tournant successivement autour des trois axes [001], [010] et [100]. En portant ensuite les séparations ΔH en fonction de l'angle de rotation φ, on trouve les courbes de Pake correspondant aux 14 orientations p-p, à partir desquelles on tire les valeurs de φ_0 et de δ qui permettent à leur tour de calculer les angles α, β, γ que font les directions p-p avec les axes cristallographiques.

Connaissant les 7 orientations des vecteurs proton-proton et la position des autres atomes de la molécule, il reste donc à attribuer ces vecteurs aux atomes d'oxygène des molécules d'eau et à localiser les protons de la maille.

Pour cette attribution, quelques remarques complémentaires se montrent nécessaires. On peut négliger les interactions dipolaires entre protons appartenant à des molécules d'eau différentes et conclure que les molécules d'eau n'effectuent que des mouvements de faible amplitude du fait que la valeur du second moment de la raie de résonance des échantillons pulvérisés est très proche du second moment théorique d'une molécule d'eau isolée et figée (24,8 Gauss²). Ce blocage des molécules est dû certainement à des liaisons par pont hydrogène (confirmées par absorption infrarouge).

Moyennant l'hypothèse que les dimensions des molécules d'eau gardent les valeurs constantes

$$O - H = 0{,}99 \text{ Å}, \quad HOH = 104^\circ$$

et que la bissectrice de l'angle HOH se confond avec celle de l'angle O'OO" formé par l'atome d'oxygène (O) de la molécule d'eau et les atomes (O') et (O") auxquels elle est liée, les auteurs ont pu attribuer de manière satisfaisante les directions p-p trouvées par l'analyse

des courbes de Pake aux différentes molécules d'eau. Les figures 1 et 2 sont extraites du mémoire original et communiquent les positions des protons dans l'unité

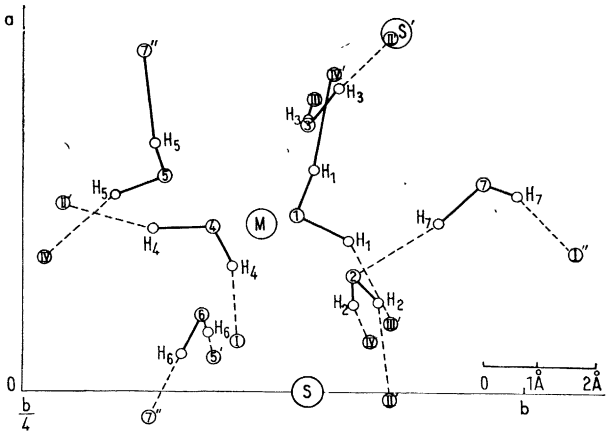

FIG. 1. — Liaisons par pont hydrogène dans l'unité asymétrique. Projection sur le plan (100).

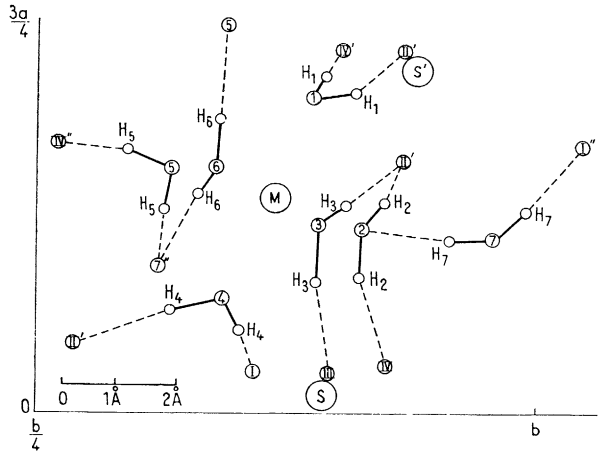

FIG. 2. — Liaisons par pont hydrogène dans l'unité asymétrique. Projection sur le plan (001).

asymétrique. La distance moyenne entre atomes d'oxygène liés par un pont hydrogène vaut 2,83 Å. L'écart moyen des liaisons par pont hydrogène par rapport à la linéarité est d'environ 10°. La distance proton-proton s'élève à 1,56 Å.

M. Van Meerssche et coll. [5] ont étudié par une méthode analogue le carbonate de sodium monohydraté, en opérant sur un monocristal obtenu par évaporation lente d'une solution saturée. Il lui correspond dans la nature la *thermonatrite*. D'après les données roentgénographiques, le cristal est orthorhombique, groupe spatial $Pb2_1a = C_{2v}^5$ et la maille contient quatre molécules. Comme dans le cas précédent, on a déterminé les courbes de Pake correspondant à des rotations autour des trois axes cristallographiques. Lors de la rotation autour de l'axe b, le spectre restait pratiquement constant, ce qui impliquait des directions p-p presque parallèles à l'axe b. Les deux expériences de rotation du cristal autour des axes c et a ont conduit à une distance p-p égale à 1,56 Å. On a déduit des courbes de Pake les angles α, β et γ que fait une des directions p-p avec les axes cristallographiques : $\alpha = 81°$, $\beta = 163°$, $\gamma = 76°$.

L'étude de la structure aux rayons X montre par ailleurs que les ions CO_3^{2-} sont disposés parallèlement au plan (010) et empilés suivant l'axe b. Les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont répartis de part et d'autre de ces empilements, dans des plans situés entre ceux occupés par les groupes CO_3. Les distances $O(H_2O) \ldots O(CO_3)$ respectivement de 2,68 et 2,73 Å indiquent une liaison par pont hydrogène forte. Il est donc logique de placer les vecteurs p-p pour rendre compte de ces liaisons. En admettant que la bissectrice de l'angle H — OH se confonde avec celle du triangle $O_3 — O_4 — O_1'$, presque isocèle, on trouve les positions protoniques :

	x	y	z
H_1	0,435	0,126	0,791
H_2	0,429	— 0,108	0,865

Les liaisons par pont hydrogène ne sont pas linéaires mais présentent des déformations de l'ordre de 24°, nécessaires puisque l'angle $O_3 — O_4 — O_1'$ ne vaut que 83°, valeur très inférieure à celle de l'angle H — O — H classique. La faible distance p-p (1,56 Å) s'interprète par une force provenant des liaisons par pont hydrogène et tendant à refermer quelque peu l'angle H — O — H.

Dans le cas de l'hydrogénocarbonate de potassium $KHCO_3$ (auquel correspond dans la nature la *kalicine*), les rayons X [36] indiquent quatre radicaux CO_3 par maille élémentaire, formant deux dimères, coplanaires et, grossièrement parlant, parallèles l'un à l'autre. On ne possède donc aucune indication sur la position des protons.

La forme de la raie de résonance [37] de la poudre est caractéristique d'un système à deux protons et les calculs conduisent à une distance proton-proton égale à 2,27 ± 0,03 Å. En opérant sur un monocristal, on observe quatre raies de résonance (que l'on pouvait prévoir puisque la maille élémentaire contient deux vecteurs interproton indépendants). Il est possible de fixer l'orientation de ces deux vecteurs interproton par rapport à l'axe du proton en prenant en considération la symétrie cristallographique et en supposant exacte la distance interproton déduite des expériences sur poudre. La longueur de la liaison O — H serait

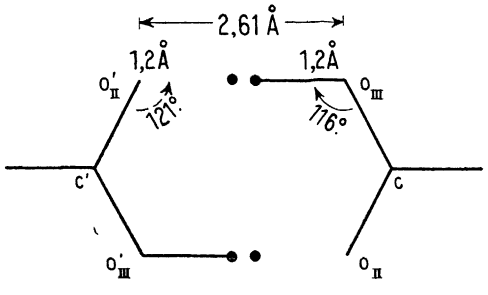

FIG. 3.

approximativement égale à 1,2 Å, l'angle COH correspondant prenant la valeur de 121° quand le proton se trouve du côté de l'atome d'oxygène O_{II} ou 116° quand il se trouve du côté de O_{III}. La possibilité que le proton se situe exactement entre les deux atomes d'oxygène ne peut cependant pas être entièrement exclue d'après ces seuls résultats. La figure 3 suppose que les protons (et par conséquent le vecteur interproton) se trouvent dans le plan du dimère.

Signalons aussi l'étude de R. D. Ewing [52] sur l'*azurite*, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$.

Parmi les phosphates hydratés, la *brushite* $CaHPO_4.2H_2O$ a fait l'objet d'une étude par résonance magnétique nucléaire par D. W. Jones et J. A. S. Smith [6], complétée ensuite par une détermination de structure par les rayons X [7]. La brushite est isomorphe de la pharmacolite $CaH(AsO_4).2H_2O$ et, en dépit de la présence de l'hydrogène dit anionique possède une structure proche de celle du gypse ; son réseau peut cependant différer légèrement de celui de l'ardéalite $Ca_2H(PO_4)(SO_4).2H_2O$. Les déterminations antérieures au moyen de méthodes utilisant les rayons X et l'absorption infrarouge laissaient ouverte la question de trancher entre la présence de $H_5O_2^+$, H_3O^+ ou de molécules d'eau seulement faiblement rattachées au cristal ; le spectre de résonance magnétique nucléaire s'est montré ici particulièrement bien adapté pour indiquer si l'on se trouvait en présence de l'une ou l'autre de ces formes.

Expérimentalement, les spectres ont été enregistrés en faisant tourner le monocristal autour de [101] de 0 à 180°. Pour certaines orientations, les courbes dérivées obtenues avec le monocristal se séparaient en 3 pics de chaque côté du centre (*fig.* 4), ce qui suggérait

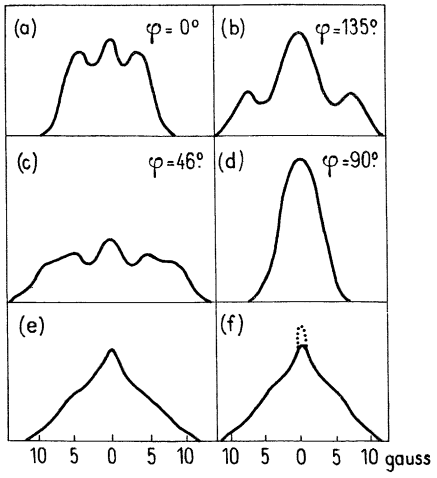

FIG. 4. — Formes des raies de résonance protonique dans la brushite, pour différentes orientations du cristal.
(*a*)-(*d*) : différentes valeurs de l'angle φ entre l'axe [101] et le champ H_0.
(*e*) : la poudre à 140 °K.
(*f*) : la poudre à la température ambiante.
Les intensités d'absorption sont arbitraires.

un arrangement avec une paire de molécules d'eau et un cinquième proton relativement éloigné ; cette séparation des paires de raies montrait qu'un axe binaire au moins reliait les deux molécules d'eau. L'attribution la plus raisonnable pour l'hydrogène dit anionique serait que celui-ci soit rattaché à un atome d'oxygène du groupe PO_4. La présence de H_3O^+ et de OH^- est donc exclue.

L'ensemble de ces seules données par résonance magnétique nucléaire s'est montré toutefois insuffisant pour présenter un modèle structural sûr. Les résultats ultérieurs fournis par les rayons X venaient à l'appui du groupe spatial Ia.

M. Van der Lugt et N. J. Poulis [8] ont étudié le dédoublement des raies de résonance magnétique des noyaux de l'hydrogène et du phosphore sur des monocristaux de *vivianite* $Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$, monoclinique, groupe spatial C2/m. Les mesures ont été effectuées aux températures de l'hydrogène liquide et de l'azote liquide, où le cristal est paramagnétique et aux températures de l'hélium liquide où il est antiferromagnétique.

L'interprétation des résultats expérimentaux s'est appuyée sur une détermination de la structure, étudiée antérieurement par H. Mori et T. Ito [9]. Le cristal consiste en couches d'ions Fe^{++} et PO_4^{3-} situés à proximité du plan ac. Les molécules d'eau se répartissent en deux groupes de quatre et forment la connexion entre les couches. Les ions Fe^{++} se divisent en deux types, I et II, et ceux du type II se produisent par paires le long de l'axe *b*, séparés les uns des autres par la distance de 2,96 Å. Les molécules d'eau des groupes I et II se trouvent respectivement au voisinage des ions Fe^{++} de type correspondant.

Les mesures de résonance magnétique ont confirmé que l'on pouvait distinguer *deux systèmes de protons*, à l'état paramagnétique et à l'état antiferromagnétique les mêmes que ceux de type I et II de H. Mori et T. Ito. La distance entre un ion Fe^{++} et le proton voisin étant plus courte que celle séparant les deux protons de la molécule d'eau, *le champ sur un proton réfléchit principalement la magnétisation de l'un des systèmes I et II des ions Fe^{++}*. La position des protons n'est toutefois pas connue avec une précision suffisante pour permettre le calcul exact du champ interne qui s'exerce sur chacun d'eux. Le nombre de raies protoniques trouvées à l'état antiferromagnétique (quatre groupes de quatre raies) est le nombre minimal que l'on peut attendre d'après la structure cristalline, ce qui diminue le nombre d'arrangements possibles du spin de Fe^{++} antiferromagnétique.

En tenant compte du diagramme de résonance des noyaux P, de leur position spéciale dans le plan ac et du fait que chaque courbe P est parfaitement symétrique par rapport au plan a'c, on en déduit que le plan ac est un plan de réflexion pour l'arrangement de spin de Fe^{++} antiferromagnétique et que deux ions Fe^{++} de type II se trouvant dans une paire, doivent être soit parallèles l'un à l'autre et au plan ac soit antiparallèles l'un à l'autre et perpendiculaires au plan ac.

S. Hayashi [19] a déterminé les coordonnées de la *fluoroapatite* $Ca_{10}F_2PO_4$, en opérant sur des monocristaux et en enregistrant les courbes de résonance de ^{19}F et de ^{31}P :

$$F : 0, 0, 1/4 ; 0, 0, 3/4$$
$$P : (x, y, 1/4 ; \bar{y}, x - y, 1/4 ; y - x, \bar{x}, 1/4)$$
$$x = 0{,}333 \qquad y = 0{,}289.$$

Toute une série de borates minéraux, de composition générale $2CaO.3B_2O_3.xH_2O$, avec $x = 13$, 9, 7 et 5,

ont attiré l'attention des cristallographes utilisant les rayons X et la résonance magnétique nucléaire. Parmi les premiers, C. L. Christ et coll. [12] ont déterminé les coordonnées de tous les atomes, à l'exception de ceux d'hydrogène, dans la *colémanite* ($x = 5$) et J. R. Clark [13] dans l'*inyoite* ($x = 13$). Ces deux minéraux répondent d'après ces auteurs aux formules $CaB_3O_4(OH)_3.H_2O$ pour la colémanite et

$$CaB_3O_3(OH)_5.4H_2O$$

pour l'inyoite.

La colémanite se montre particulièrement importante en raison de sa piézo, de sa pyro et de sa ferroélectricité. D'après les données cristallographiques de Christ et coll., la colémanite appartient au système monoclinique, groupe spatial $P2_{1/a}$, C_{2h}^5 avec quatre motifs $CaB_3O_4(OH)_3.H_2O$ par maille élémentaire. Les rayons X indiquent la présence de chaînes infinies bore-oxygène, parallèles à l'axe a, associées latéralement par des liaisons ioniques par l'intermédiaire des ions Ca^{2+} pour former des feuillets parallèles à (010). Un système de liaisons par pont hydrogène, mettant en jeu les groupes hydroxyles des chaînes et les molécules d'eau relie les feuillets entre eux.

L'élément de la chaîne possède la composition $[B_3O_4(OH)_3]^{2-}$ et consiste en un triangle BO_3, un tétraèdre $BO_3(OH)$ et un tétraèdre $BO_2(OH)_2$ liés par les sommets pour former un anneau.

De leur côté, les deux équipes de R. Blinc et coll. [14] et de F. Holuj et coll. [15] ont essayé de compléter ces résultats à l'aide d'expériences de résonance magnétique nucléaire. Leurs recherches ont porté sur la localisation des sites du bore et de l'hydrogène.

Le spin de B_{11} étant égal à 3/2, on peut prévoir un spectre « simple » de seulement trois raies : une composante centrale ν_c et deux satellites ν_{s1} et ν_{s2} si tous les sites du bore dans le cristal sont équivalents. Le spectre observé est considérablement plus complexe et consiste en un maximum de 15 raies dont les fréquences dépendent fortement de l'orientation angulaire du cristal, sauf celle de la raie très intense désignée ν_c qui reste constante, à la valeur non perturbée calculée. Parmi les quatorze autres raies dont les fréquences dépendent de l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique, huit d'entre elles ($\nu_{s1}^{K_{1,3}}$, $\nu_{s2}^{K_{1,3}}$, $\nu_{s1}^{K_{2,4}}$, $\nu_{s2}^{K_{2,4}}$, $\nu_{s1}^{L_{1,3}}$, $\nu_{s2}^{L_{1,3}}$, $\nu_{s1}^{L_{2,4}}$, $\nu_{s2}^{L_{2,4}}$) se produisent par paire et ne sont jamais séparées de la raie ν_0 par plus de 150 kc/s. Les deux membres de chaque paire sont situés symétriquement de chaque côté de ν_0, ce qui indique que ce sont des raies satellites prenant naissance à partir de quatre groupes non identiques de sites pour lesquels l'interaction quadrupolaire est faible. Quatre autres raies, $\nu_{s1}^{M_{1,3}}$, $\nu_{s2}^{M_{1,3}}$, $\nu_{s1}^{M_{2,4}}$, $\nu_{s2}^{M_{2,4}}$, se produisent aussi par paire avec les deux membres de chaque paire à peu près symétriques par rapport à ν_0. On les identifie comme provenant de deux groupes non identiques de sites, avec des interactions quadrupolaires pouvant être fortes. Les deux raies $\nu_c^{M_{1,3}}$, $\nu_c^{M_{2,4}}$ sont des raies centrales.

Ainsi, les 15 raies qui apparaissent sur le spectre de résonance magnétique nucléaire de B_{11} dans la colémanite peuvent s'expliquer en supposant l'*existence de six groupes non identiques de sites de B* par maille élémentaire. Puisque la colémanite contient 12 atomes de bore par maille élémentaire, ce résultat implique la *présence d'un centre de symétrie.* Les douze sites du bore dans la maille élémentaire de la colémanite à la température ambiante peuvent finalement dériver de trois sites uniques dans l'unité asymétrique par suite du spectre comportant un nombre de raies plus petit, observé lorsque l'axe *b* est perpendiculaire au champ magnétique.

Les atomes d'hydrogène jouant un rôle dominant dans le comportement ferroélectrique, la détermination de leur position dans la colémanite présentait un intérêt particulier. F. Holuj et H. E. Petch ont confirmé, pour ce minéral, un état de désordre dynamique des liaisons par pont hydrogène, dans la phase stable à la température ambiante, supposé auparavant par Christ et coll., d'après les résultats des analyses par les rayons X. Cette distribution dynamique des sites des protons dans la colémanite ferroélectrique ne se produit pas dans l'*inyoite* [14] qui ne présente pas un tel effet. F. Holuj et coll. insistent sur les analogies qui existent entre les valeurs des gradients du champ électrique pour deux types de sites du bore dans la colémanite et dans la *kernite* [16], $Na_2B_4O_7.4H_2O$, et suggèrent que celle-ci contiendrait 2 tétraèdres BO_4 et 2 triangles BO_3, contrairement aux résultats d'analyse par les rayons X de Portoles [17] ; les chaînes bore-oxygène seraient les mêmes dans la kernite que dans le *borax*. Morimoto [18] a montré en effet que ce dernier, dont la formule chimique $Na_2B_4O_7.10H_2O$ est la même que celle de la kernite, sauf pour l'état d'hydratation, contient 2 tétraèdres BO_4 et 2 triangles BO_3 dans le motif asymétrique.

H. E. Petch et K. S. Pennington [10 et 11] ont cherché à déterminer les sites du bore sur des monocristaux de *lesserite* (monoclinique) et d'*indérite* (triclinique), de formule $Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$ qui sont probablement des formes polymorphes. L'interprétation des spectres de résonance est fondée sur la supposition que, dans les deux cas, les 6 sites du bore-11, par maille élémentaire, appartiennent à 3 types distincts, deux sites de chaque type se trouvant reliés par un centre de symétrie. Deux des atomes de bore ont des coordinations tétraédriques tandis que le troisième possède une coordination triangulaire.

Un exemple d'application particulièrement intéressant des techniques de résonance magnétique nucléaire, s'offre avec les *zéolites*, alumino-silicates alcalins ou alcalino-terreux hydratés, dont les propriétés remarquables comme la mobilité exceptionnelle de l'eau, le caractère réversible de son départ, les propriétés d'échange d'ions ainsi que les propriétés de sorption des cristaux déshydratés, ont attiré l'attention des minéralogistes, cristallographes et physicochimistes. Les recherches récentes de P. Ducros et coll. [26, 27, 28, 29 et 30], par relaxation diélectrique et résonance magnétique nucléaire, ont porté principalement sur la *chabasie*, qui possède une teneur en eau particulièrement élevée et de formule chimique voisine de $CaAl_2Si_4O_{12}.6H_2O$, le rapport Al/Si pouvant différer de 1/2 et les cations Ca^{2+} pouvant être partiellement remplacés par d'autres cations alcalins ou alcalino-terreux, sans modification du reste de la structure. Certaines expériences ont été réalisées sur d'autres zéolites afin de pouvoir opérer des comparaisons. Citons entre autres :

— l'heulandite, $CaAl_2Si_7O_{18}$, $6H_2O$, monoclinique.

— la natrolite, $Na_2Al_2Si_3O_{10}$, $2H_2O$, orthorhombique,

— l'analcime, $NaAlSi_2O_6$, H_2O, cubique,

— la thomsonite, $NaCa_2[Al_2(Si, Al)Si_2O_{10}]_2$, $5H_2O$, orthorhombique,

— la stilbite, $CaAl_2Si_7O_{18}$, $7H_2O$, monoclinique.

— l'édingtonite, $BaAl_2Si_3O_{10}$, $4H_2O$, orthorhombique,

— le tamis moléculaire synthétique type A, $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$, $27H_2O$, cubique,

— le tamis moléculaire synthétique type X, possédant la structure cubique de la faujasite et de composition Na_2O, Al_2O_3, 2,67 SiO_2, $6H_2O$.

Plusieurs études structurales de la chabasie effectuées auparavant par diffraction des rayons X [31, 32 et 33] avaient établi une structure constituée par un squelette rigide de tétraèdres (AlO_4) et (SiO_4), liés par les sommets, formant des sortes de cages où se logent les molécules d'eau et les cations Ca et Na. Ces cages communiquent par des canaux dont le diamètre est d'environ 4 Å. Les molécules d'eau ne sont que très faiblement liées au squelette. Les études par diffraction des rayons X n'avaient pas permis jusqu'à ce jour de déterminer la position des ions Na^+ et l'étude par résonance magnétique nucléaire va prouver qu'une des causes doit en être cherchée dans leur grande mobilité. Il est probable, en outre, que l'ordre à grande distance des atomes Al et Si n'existe pas.

La figure de résonance des protons de l'eau des *zéolites à symétrie non cubique*, à la fréquence de 16 MHz, se compose de deux raies identiques, larges d'environ 0,2 Gauss, situées à égale distance de part et d'autre du champ de résonance du proton libre. L'écartement des raies varie, dans le cas des zéolites optiquement uniaxes, suivant une loi en

$$\Delta H = k(3 \cos^2 \alpha - 1),$$

α étant l'angle de l'axe optique avec le champ magnétique, k représentant une constante caractéristique du minéral de la famille, à une température et une teneur en eau définie, mesurant l'anisotropie du champ cristallin aux emplacements des sites H_2O. A température ambiante, par exemple, P. Ducros a trouvé $k = 0{,}7$ Gauss pour la chabasie (rhomboédrique) et $k = 4{,}6$ Gauss pour l'édingtonite (pseudo-quadratique).

Les *zéolites possédant la symétrie cubique* donnent lieu à une seule raie de résonance ($k = 0$) dont la largeur est inférieure à 0,1 Gauss dans le cas de la faujasite et du minéral synthétique type A.

Tous ces résultats s'interprêtent quantitativement en admettant que les molécules d'eau diffusent très rapidement et que, sous l'influence du squelette cristallin, la probabilité d'orientation d'une molécule d'eau ne correspond pas à une symétrie sphérique [27].

On retrouve par le calcul la loi expérimentale d'écartement des raies pour les minéraux uniaxes, en adoptant une loi de probabilité de la forme

$$\pi(HH')\, d\Omega = \frac{1}{4}[1 + \lambda(3 \cos^2 \psi - 1)]\, d\Omega$$

où ψ est l'angle de l'axe proton-proton HH′ avec l'axe optique du cristal, λ un paramètre d'anisotropie. Le développement du calcul s'appuie sur l'étude de Pake [3] dans le cas de dipôles groupés par paires :

$$\Delta H = 3\, \mu r^{-3} \left(\overline{3 \cos^2 \theta - 1}\right)$$

où θ représente l'angle de la direction HH′ avec le champ H_0, r la distance HH′ et μ le moment magnétique du proton.

Le calcul aboutit à l'expression :

$$\Delta H = \frac{6}{5} \mu r^{-3} (3 \cos^2 \alpha - 1)$$

identique à la relation expérimentale à condition de relier λ et k par :

$$k = (6/5)\, \lambda \mu r^{-3}.$$

La largeur des raies peut s'interpréter en première approximation par la théorie de la résonance magnétique nucléaire dans les liquides [34]. Dans ce cas, chaque molécule change un grand nombre de fois d'orientation et, en moyenne, $(3 \cos^2 \theta - 1) = 0$. La raie des liquides est très fine, de l'ordre d'une fraction de milligauss dans les cas fréquents.

La finesse des raies de résonance du proton dans la chabasie ne peut s'interpréter que par la rotation et la diffusion rapide des molécules d'eau, chacune d'elles prenant plusieurs centaines d'orientations successives dans un temps de l'ordre de ceux qui interviennent dans la mesure (10^{-5} s environ). Pour expliquer l'existence de deux raies, il faut admettre que la moyenne de $3 \cos^2 \theta - 1$, pour toutes les orientations prises par une molécule d'eau, n'est pas nulle, contrairement au cas de l'eau liquide, à cause de l'influence du champ cristallin sur les mouvements moléculaires.

Dans le cas de la stilbite [30], la résonance magnétique nucléaire des protons des molécules d'eau faiblement liées au squelette cristallin donne un spectre composé de deux raies fines dont la largeur est d'origine instrumentale (à température ordinaire). Pour rendre compte de la variation de ΔH, X. Paré suppose que chaque molécule d'eau se réoriente dans le cristal très rapidement. En calculant la moyenne $\left(\overline{3 \cos^2 \theta - 1}\right)$, on déduit que les vecteurs proton-proton des molécules d'eau ont tendance à s'orienter perpendiculairement à l'axe [001] du cristal (la stilbite appartient au système monoclinique et présente un plan de clivage parfait (010)).

Les deux zéolites à symétrie cubique, le tamis moléculaire type A et la faujasite, présentent une seule raie fine de résonance des protons, qui vient à l'appui de cette théorie, puisque dans ce système cristallin, on a nécessairement $\overline{3 \cos^2 \theta - 1} = 0$ quelle que soit la probabilité d'orientation des molécules.

Trois minéraux de la famille des zéolites, l'analcime, la natrolite et la thomsonite, donnent des raies de résonance larges de plusieurs Gauss, comme dans le cas du gypse, donc, du point de vue de la résonance magnétique nucléaire, ne se comportent pas vraiment comme des zéolites. Si ces cristaux possèdent une eau mobile, le changement d'orientation ou de position d'une molécule d'eau nécessite dans ces solides un temps supérieur à ceux qui interviennent dans la résonance, de sorte que le phénomène magnétique « *voit* » les molécules d'eau immobiles. On peut donc préciser une limite supérieure du temps de corrélation de cette eau, de l'ordre de 10^{-4} s. L'analcime, de plus, cubique et habituellement classée dans la famille des zéolites, présente plusieurs raies larges caractéristiques des cristaux à molécules d'eau immobiles.

Si l'on diminue le nombre de molécules d'eau par

cage, par pompage ou par chauffage, on trouve une variation de k en sens inverse de celle de la teneur en eau. La constante λ, qui mesure l'écart à la symétrie sphérique, augmente lorsque la teneur en eau diminue. Au cours de la perte en eau, l'anisotropie du champ cristallin augmente par conséquent. Il est possible d'expliquer cet effet en supposant qu'il existe dans la maille cristalline des sites H_2O et que la diffusion des molécules d'eau se fait par saut d'un site à un autre. On admet qu'il existe deux types de sites. Les uns tapissent la paroi de la cage structurale, les autres en sont séparés par les premiers. Si le minimum d'énergie potentielle correspondant à un site du premier type est plus profond que pour un site du second type, la probabilité d'occupation de ceux-ci sera plus faible que celle de ceux-là. Au cours de la déshydratation, la probabilité de présence d'une molécule d'eau dans un site latéral augmente. L'anisotropie du champ cristallin est certainement plus forte à l'endroit d'un tel site qui tapisse la cage qu'à l'emplacement d'un site central. Il résulte donc nécessairement de ce modèle une augmentation de λ au cours de la déshydratation.

En définitive, on peut se faire de l'eau zéolitique l'image suivante : il existe dans le réseau des sites correspondant à des minimums de potentiel qui peuvent être de plusieurs types (profondeurs différentes). A un instant donné, tous les sites ne sont pas occupés, car les zéolites n'atteignent pas leur teneur en eau maximale dans les conditions normales. Chaque molécule d'eau saute d'un site à l'autre, le temps de transit étant court par rapport au temps durant lequel la molécule vibre sans changer de position. La probabilité d'occupation des sites d'un même type est la même pour chacun.

On peut décrire de la même façon la mobilité des cations. L'interdépendance des mouvements des cations et des molécules d'eau prouve qu'à côté des forces de Van der Waals, les liaisons cation-dipôle jouent un rôle important dans l'eau zéolitique.

La structure de l'eau interfeuillet dans les *argiles* est encore mal connue et P. Ducros et M. Dupont [35] ont entrepris récemment une étude de la résonance nucléaire des protons de cette eau.

A la température ambiante, le spectre de résonance ne comporte qu'une raie dont le maximum correspond à la fréquence de résonance du proton libre. Les minéraux étudiés se partagent en deux catégories : ceux qui présentent une raie de résonance étroite, de 0,3 à 0,5 Gauss (montmorillonite, hectorite, halloysite et illite), et ceux qui présentent une raie plus large, de l'ordre de 2,6 à 2,9 Gauss (nontronite, vermiculite, pyrophyllite).

La déshydratation sur anhydride phosphorique des argiles de la première catégorie fait diminuer progressivement l'intensité des raies de résonance et en même temps les élargit. On peut donc admettre que les protons qui résonnent, correspondent à l'eau interfeuillet et à l'eau de surface et que les protons des groupes OH des feuillets correspondent à une raie large généralement noyée dans le bruit de fond.

La raie caractéristique des protons des groupes OH des feuillets apparaît dans le cas de la pyrophyllite qui ne possède pas d'eau interfeuillet ($\Delta H = 2{,}66$ Gauss). Par contre, dans le cas de la nontronite et de la vermiculite, on observe la résonance des protons de l'eau interfeuillet ($\Delta H = 2{,}87$ et $2{,}64$ respectivement). La largeur de raie de la nontronite peut d'ailleurs être due à l'effet du paramagnétisme des ions Fe^{3+} du feuillet sur les protons, ce qui rend difficile toute interprétation dans le cas de ce minéral.

Le fait que les raies de résonance de la montmorillonite, de l'hectorite, de l'halloysite et de l'illite soient fines, montre que les protons sont animés de mouvements rapides. Il semblerait que l'on ait affaire à une sorte de liquide à deux dimensions et la présence d'une seule raie pourrait indiquer un échange rapide de protons entre molécules voisines.

On peut supposer, en attendant que les expériences en cours de P. Ducros et M. Dupont viennent le confirmer, *que l'eau interfeuillet de certaines argiles est un milieu hautement ionisé dans lequel les protons se déplacent rapidement en changeant de molécule*, par rupture de liaisons par pont hydrogène, au moins 10^6 fois/s dans la montmorillonite. Ce mouvement serait beaucoup plus lent dans la vermiculite.

En ce qui concerne les *feldspaths*, E. Brun, P. Hartmann et H. H. Staub [21] ont mis en évidence une distribution ordonnée des atomes d'aluminium dans l'albite, $NaAlSi_3O_8$, triclinique, contrairement à ce qui se produit dans la sanidine, $KAlSi_3O_8$, monoclinique et dans l'analbite (modification de l'albite, à haute température). Citons aussi les recherches de L. C. Brown et de D. Williams [22] sur des monocristaux de béryl $Be_3Al_2Si_6O_{18}$.

J. H. Muller [23] a déterminé la position des molécules d'eau dans le *dioptase*, silicate de cuivre hydraté CuH_2SiO_4, rhomboédrique.

Dans l'*euclase*, $HBeAlSiO_5$, R. G. Eades [24] a trouvé pour les noyaux d'aluminium-27 deux sortes de sites différant l'un de l'autre seulement dans l'orientation des axes principaux des tenseurs du gradient du champ électrique.

J. H. Hockenberry Jr., L. C. Brown et D. Williams [25] ont étudié le dédoublement des raies d'absorption de résonance magnétique de ^{27}Al dans un monocristal de *chrysobéryl*, $(BeAl_2O_4)_2$, et ont trouvé 8 sites de ^{27}Al par maille élémentaire, se répartissant en deux types différents.

S. Yano [38] a enregistré les spectres de résonance d'hydrates de composés halogénés du magnésium, du calcium, du strontium et du baryum, parmi lesquels le chlorure de magnésium hexahydraté $MgCl_2.6H_2O$, correspond à la *bischoffite*, minéral monoclinique. Tous ces sels se caractérisent par la forte hygroscopicité de l'état déshydraté et la grande déliquescence de l'état hydraté. Il était donc intéressant d'obtenir des renseignements sur l'état des molécules d'eau dans ces hydrates. On a utilisé, pour les expériences, de petits monocristaux mais la forte déliquescence et la struc-

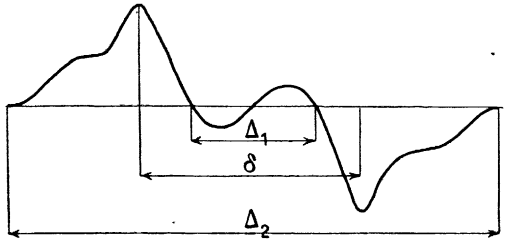

FIG. 5.

ture complexe n'ont pas permis la détermination précise des positions des atomes d'hydrogène dans ces sels. Les dérivées de l'absorption de résonance protonique dans ces hydrates présentaient une forme de raie indiquée sur la figure 5. A température ambiante, le chlorure de magnésium donnait une courbe très étroite, qui semblait être due au mouvement des molécules d'eau.

Les valeurs des séparations δ, Δ_1 et Δ_2 se montraient caractéristiques de chacun des sels étudiés.

Comme application de la détermination du second moment, nous examinerons une recherche sur un hydroxyde d'aluminium. Il en existe plusieurs, présentant une structure cristalline propre, tels que l'hydrargillite (γ-$Al(OH)_3$), la bayérite (α-$Al(OH)_3$) et la boehmite (α-AlOOH). D. J. Kroon [39] a étudié l'*hydrargillite*. Dans ce composé, les atomes d'hydrogène forment un réseau triangulaire stratifié. On peut envisager plusieurs possibilités pour l'emplacement des atomes d'hydrogène, dont deux sont représentées sur la figure 6.

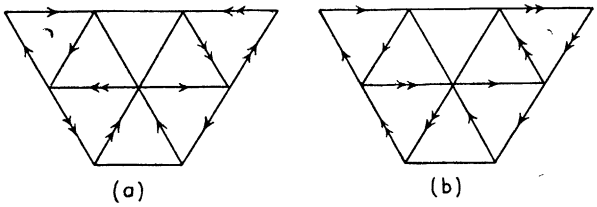

FIG. 6.

Les plans contenant les atomes d'aluminium alternent avec des couches doubles d'atomes d'oxygène. A chaque sommet des triangles ci-dessus, correspondent deux atomes d'oxygène, l'un au-dessus de l'autre, à une distance de 2,79 Å.

(*a*) et (*b*) représentent deux dispositions possibles pour les atomes d'hydrogène, situés entre deux couches d'oxygène. Dans les deux cas, chaque atome d'hydrogène se trouve sur une droite oblique, reliant un atome d'oxygène d'une couche à un atome d'oxygène de l'autre couche, avec la distance de 0,96 Å pour la liaison O — H (indiquée par les flèches). Une flèche simple représente une liaison avec un atome d'oxygène de la couche inférieure et une flèche double est relative à la couche supérieure.

La valeur théorique du second moment (pour une distance O — H de 0,96 Å) est de 26×10^{-8} $(Wb/m^2)^2$ pour le cas a et de $29{,}4 \times 10^{-8}$ $(Wb/m^2)^2$ pour le cas b. Par voie expérimentale, on trouve

$$(26{,}5 \pm 1{,}2) \times 10^{-8}\ (Wb/m^2)^2,$$

ce qui plaide en faveur de la première hypothèse. D'autres modèles structuraux ont parfois été proposés, mais ils fournissent des valeurs très différentes, par exemple 15×10^{-8} $(Wb/m^2)^2$ et doivent être rejetés.

Bien que la *boehmite*, α-AlOOH, ait déjà fait l'objet de deux études par les rayons X [40 et 41], on ne possède aucun renseignement sur la nature de la liaison par pont hydrogène dans ce minéral. Les deux recherches par les rayons X se montrent en désaccord sur la valeur de la distance entre les deux atomes d'oxygène reliés par l'atome d'hydrogène (2,47 ou 2,69 Å).

La boehmite appartient au système orthorhombique, avec quatre molécules à la maille. Les atomes d'oxygène occupent les sommets d'un octaèdre ayant l'aluminium pour centre ; un atome d'oxygène (O_1) est commun à quatre octaèdres tandis qu'un atome (O_2) est commun à deux octaèdres. Les atomes O_1 et O_2 sont liés entre eux par une liaison par pont hydrogène.

A partir de la forme de la raie spectrale d'absorption de résonance magnétique protonique, C. H. Holm, C. R. Adams et J. A. Ibers [42] ont calculé le second moment, S, relié aux paramètres structuraux qui nous intéressent par les relations

$$\begin{cases} S_j = \sum C_k < U_{jk} >^2 \\ U_{jk} = (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)\, r_{jk}^{-3} \end{cases} \qquad (1)$$

avec r_{jk} : vecteur internucléaire entre les atomes j et k,

θ_{jk} : angle entre r_{jk} et le vecteur du champ H,

C_k : constantes dont les valeurs dépendent des spins et des moments magnétiques des noyaux k.

La moyenne indiquée dans les équations (1) est effectuée sur les mouvements des noyaux. On suppose que dans la poudre toutes les orientations sont réalisées au hasard et que le réseau reste rigide, ce qui conduit à :

$$S_{H'} = 357{,}97 \sum_{H \neq H'} r^{-6} + 126{,}18 \sum_{Al} r_{H'-Al}^{-6}. \qquad (2)$$

On effectue les sommes sur les distances dans le réseau, par rapport à l'atome d'hydrogène particulier H'.

L'équation (2) permet de calculer un second moment correspondant à une structure avec liaisons par pont hydrogène symétriques. En raison de l'écart obtenu entre les valeurs calculées de cette manière et celles observées sur les spectres de résonance, les auteurs en déduisent que la liaison par pont hydrogène, dans la boehmite, ne peut pas être symétrique. Ce résultat pourrait indiquer que la distance O — H ... O est supérieure à 2,54 Å, d'après les considérations de J. Donohme [43]. Ce dernier pense, en effet, que les liaisons O — H ... O, avec la distance O — O supérieure à 2,54 Å sont asymétriques. Il semblerait par ailleurs que le groupe spatial ne soit pas centré, ce qui entraîne une révision des résultats des méthodes utilisant les rayons X, fondées sur l'hypothèse d'une structure avec centre de symétrie.

La *brucite*, minéral relativement mou, de composition chimique $Mg(OH)_2$, est généralement considérée comme un hydroxyde vrai plutôt que comme un hydrate de l'oxyde de magnésium. Aminoff [44] en a fait l'étude par rayons X et a localisé les sites du magnésium et de l'oxygène dans le cristal, mais la position des protons restait encore indéterminée. Le cristal de brucite, de type CdI_2, possède la symétrie hexagonale autour de l'axe c, normal aux plans de clivage. Les sites du magnésium sont disposés suivant des plans parallèles aux plans de clivage et la distance c_0 entre deux couches successives d'ions magnésium est de 4,73 Å. Dans un plan donné, passant par les atomes de magnésium, chaque atome de magnésium est entouré par 6 voisins plus proches, localisés aux sommet d'un hexagone régulier, avec une distance entre deux

ions Mg^{2+} adjacents, égale à 3,12 Å. Les atomes d'oxygène, comme ceux de magnésium, se trouvent dans des plans perpendiculaires à l'axe c, à 1,04 Å au-dessus ou au-dessous de chaque plan contenant les atomes de magnésium. Leur disposition est analogue à celle des atomes de magnésium mais avec un déplacement latéral, de sorte que les sites de l'oxygène ne se trouvent pas directement au-dessus ou au-dessous des sites du magnésium.

L'écartement relativement grand des couches adjacentes d'atomes de magnésium a conduit Bernal et Megaw [45] à considérer qu'il n'y avait pas de liaison par pont hydrogène entre les couches adjacentes d'atomes d'oxygène et à postuler que chaque liaison O — H était parallèle à l'axe c, puisque l'atome d'hydrogène est repoussé par les ions magnésium positifs. Suivant cette hypothèse, les atomes d'hydrogène seraient localisés dans des plans parallèles à ceux contenant les atomes d'oxygène, avec une disposition hexagonale semblable à celle de la couche adjacente d'atomes d'oxygène. L'orientation des liaisons par pont hydrogène parallèlement à l'axe c a été apparemment confirmée par les études d'absorption infrarouge, à faible dispersion, de C. Duval et J. Lecomte [46] et de Yeou Ta [47]. D. D. Elleman et D. Williams [48] ont entrepris une étude par résonance magnétique nucléaire afin de déterminer les écartements proton-proton dans ce minéral.

En enregistrant les spectres de résonance, à des intervalles de 5°, tandis que le cristal tournait de 360° (axe c normal au champ), les clichés ont montré une périodicité de 60°, indiquant une disposition hexagonale régulière des protons. Pour le calcul de l'espace ρ entre les plans successifs contenant les atomes d'hydrogène, on utilise ici encore la théorie de Van Vleck [49] donnant l'expression du second moment de la raie d'absorption, en faisant intervenir un paramètre R donnant la distance entre un proton et les protons les plus proches de la couche protonique adjacente.

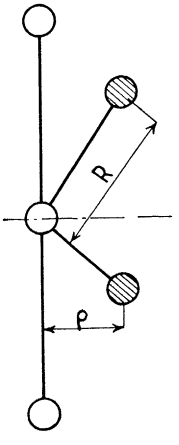

FIG. 7.

Avec le champ B_0 extérieur parallèle à l'axe c du cristal, les mesures ont donné une valeur $R = 1{,}95$ Å. Avec le champ B_0 perpendiculaire à l'axe c, la moyenne des résultats pour la distance R était égale à $1{,}93 \pm 0{,}02$ Å et la distance correspondante ρ s'élevait à $0{,}69 \pm 0{,}02$ Å. En utilisant cette valeur de ρ et les distances entre couches adjacentes d'atomes d'oxygène, indiquées par les études de rayons X, on obtient une distance internucléaire pour le groupe O — H égale à $0{,}98 \pm 0{,}02$ Å. La figure 7 communique la disposition des protons dans le cristal de brucite, sur la projection sur un plan perpendiculaire à l'un des axes a du cristal. Les cercles ombrés correspondent aux protons situés au-dessus ou au-dessous du plan de référence.

Une étude analogue a été réalisée par D. M. Henderson et H. S. Gutowsky [50] sur la *portlandite* $Ca(OH)_2$. En adoptant le modèle de Bernal-Megaw pour les hydroxydes à couche trioctaédrique, on trouve une distance $s = 0{,}618 \pm 0{,}039$ Å dont on déduit la distance O — H égale à $0{,}99 \pm 0{,}02$ Å.

E. Schwarzmann et O. Glemser [51] ont montré de même que dans le cas des hydrates d'oxydes de molybdène, tungstène et vanadium (le minéral correspondant à $V_2O_2.H_2O$ est l'*alaïte*) les structures H_2MoO_4, H_2WO_4 ou HVO_3, avec des ions H_3O^+ ou OH^- n'existaient pas, à l'état solide. Ils ont proposé les représentations $MoO_3.2H_2O$, $WO_3.2H_2O$, $MoO_3.H_2O$, $WO_3.H_2O$ et $V_2O_5.H_2O$.

Conclusions. — D'après ces exemples, la résonance magnétique nucléaire nous apparaît comme un outil précieux pour l'étude de l'état solide. Si l'on dispose déjà de la connaissance approchée de la structure du cristal par rayons X, la méthode permet le calcul des angles et des longueurs des liaisons, et, en particulier, les distances proton-proton dans les *cristaux hydratés* (cas du gypse, de l'epsomite, de la goslarite, de la thermonatrite), l'étude des mouvements moléculaires (mobilité de l'eau dans les zéolites et dans les argiles), la distinction entre les oxydes hydratés et les hydroxydes vrais (cas de l'alaïte), l'étude des liaisons par pont hydrogène.

Avec la colémanite, l'inyoite, l'euclase, le chrysobéryl, la méthode s'est montrée particulièrement adaptée pour localiser les *sites du bore*, du *fluor* et de l'*aluminium*. Par ses résultats propres, cette nouvelle technique complète avec bonheur ceux des méthodes radiocristallographiques et permet ainsi d'améliorer encore nos connaissances de la structure des corps à l'état solide.

Manuscrit reçu le 21 juin 1963.

BIBLIOGRAPHIE

[1] FREYMANN (R.) et SOUTIF (M.), « La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie », Dunod, Paris, 1960, 80.
[2] SIMONNIN (M.-P.), *Bull. Soc. Chim. France*, 1961, 401.
[3] PAKE (G. E.), *J. Chem. Physics*, 1948, **16**, 327.
[4] VAN MEERSSCHE (M.), DEREPPE (J.-M.) et LOBO (P. W.), *Bull. Soc. Chim. France*, 1962, 1035.
[5] VAN MEERSSCHE (M.), DEREPPE (J.-M.) et LOBO (P. W.), *Bull. Soc. Chim. France*, 1961, 2217.
[6] JONES (D. W.) et SMITH (J. A. S.), *Trans. Faraday Soc.*, 1960, **56**, 638.
[7] JONES (D. W.) et SMITH (J. A. S.), *J. Chem. Soc.*, 1962, 1414.

[8] VAN DER LUGT (W.) et POULIS (N. J.), *Physica*, Pays-Bas, 1961, **27**, 733.
[9] MORI (H.) et ITO (T.), *Acta Cryst.*, 1950, **3**, 1.
[10] PETCH (H. E.) et PENNINGTON (K.), *Acta Cryst.*, 1960, **13**, 1096.
[11] PENNINGTON (K. S.) et PETCH (H. E.), *J. Chem. Physics*, 1960, **33**, 329.
[12] CHRIST (C. L.), CLARK (J. R.) et EVANS (H. T., Jr.), *Acta Cryst.*, 1958, **11**, 761.
[13] CLARK (J. R.), *Acta Cryst.*, 1959, **12**, 162.
[14] BLINC (R.), MARICČI (S.) et PINTAR (M.), *Croatica Chem. Acta*, 1960, **32**, 67.
[15] HOLUJ (F.) et PETCH (H. E.), *Canad. J. Physics*, 1960, **38**, 515.
[16] WATERMAN (H.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1954, **29**, 27 et WATERMAN (H.) et VOLKOFF (G. M.), *Canad. J. Physics*, 1955, **33**, 156.
[17] PORTOLES (L.), *Estud. Geol. Inst. Mallada*, 1948, **7**, 21.
[18] MORIMOTO (N.), *Min.*, Japan, 1956, **2**, 1.
[19] HAYASHI (S.), *J. Chem. Soc. Japan*, pure Chem. Sect., 1960, **81**, n° 4, 540 ; résumé anglais p. A 38.
[20] ROCCHICCIOLI (C.), Conférence donnée à l'occasion de la journée de l'analyse, le 2 mai 1962, parue dans *Chimie Analytique*, 1963, **45**, 251.
[21] BRUN (E.), HARTMANN (P.), STAUB (H. H.), HAFNER (St.) et LAVES (F.), *Z. Kristall.*, 1960, **113**, 65.
[22] BROWN (L. C.) et WILLIAMS (D.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1110.
[23] MULLER (J. H.), *Dissert. Abstracts*, 1959, **19**, 3331.
[24] EADES (R. G.), *Canad. J. Physics*, 1955, **33**, 286.
[25] HOCKENBERRY (J. H., Jr.), BROWN (L. C.) et WILLIAMS (D.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 225.
[26] DUCROS (P.), *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.*, 1960, 85.
[27] AVERBUCH (P.), DUCROS (P.) et PARÉ (X.), *C. R. Acad. Sc.*, 1960, **250**, 322.
[28] DUCROS (P.) et PARÉ (X.), *Bull. Ampère*, 1960, fasc. spéc., 383.
[29] AYANT (Y.), DUCROS (P.), PARÉ (X.) et SOUTIF (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1961, **252**, 550.
[30] PARÉ (X.), *C. R. Acad. Sc.*, 1962, **254**, 1617.
[31] WYART (J.), *Bull. Soc. Franç. Minér.*, 1933, **56**, 81.
[32] DENT (L. S.) et SMITH (J. V.), *Nature*, G. B., 1958, **181**, 1794.
[33] NOWACKI (W.), KOYAMA (H.) et MLADECK (M. H.), *Experientia*, Suisse, 1958, **11**, n° 14, 396.
[34] BLOEMBERGEN (N.), PURCELL (E. M.) et POUND (R. V.), *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 679.
[35] DUCROS (P.) et DUPONT (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1962, **254**, 1409.
[36] NITTA (I.), TOMIIE (Y.) et KOO (C. H.), *Acta Cryst.*, 1952, **5**, 292 et *ibid.*, 1954, **7**, 140.
[37] KUME (K.) et KAKIUCHI (Y.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1960, **15**, 1277.
[38] YANO (S.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1959, **14**, 942.
[39] KROON (D. J.), *Revue technique Philips*, 1959-1960, **21**, 291.
[40] REICHERTZ (P. P.) et YOST (W. J.), *J. Chem. Physics*, 1946, **14**, 495.
[41] MILLIGAN (W. O.) et MC ATEC (J. L.), *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 273.
[42] HOLM (C. H.), ADAMS (C. R.) et IBERS (J. A.), *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 992.
[43] DONOHME (J.), *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 502.
[44] AMINOFF (G.), *Z. Kristal.*, 1921, **56**, 506.
[45] BERNAL (J. D.) et MEGAW (H. D.), *Proc. Roy. Soc.*, London, 1935, A 151, 384.
[46] DUVAL (C.) et LECOMTE (J.), *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, **8**, 713 ; *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, 1943, **66**, 284.
[47] YEOU TA (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**, 467.
[48] ELLEMAN (D. D.) et WILLIAMS (D.), *J. Chem. Physics*, 1956, **25**, 742.
[49] VAN VLECK (J. H.), *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1168.
[50] HENDERSON (D. M.) et GUTOWSKY (H. S.), *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1956, **67**, n° 12, part 2, 1705.
[51] SCHWARZMANN (E.) et GLEMSER (O.), *Angew. Chem.*, 1961, **73**, 33.
[52] EWING (R. D.), *Dissert. Abstracts*, 1960, **21**, 649.
[53] KROON (D. J.), *Philips Research Reports*, 1960, **15**, 501.