



**HAL**  
open science

# Mécanismes de transports ionique et protonique dans les composés de type alumine $\beta$ et $\beta''$

Michel Anne

## ► To cite this version:

Michel Anne. Mécanismes de transports ionique et protonique dans les composés de type alumine  $\beta$  et  $\beta''$ . Physique [physics]. Université scientifique et médicale et institut polytechnique de Grenoble, 1985. Français. NNT: . tel-03364248

**HAL Id: tel-03364248**

**<https://theses.hal.science/tel-03364248>**

Submitted on 4 Oct 2021

**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.

T0114  
1985/DS

1985,5  
(043)D.E

**THESE**  
présentée à

**L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE  
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE**

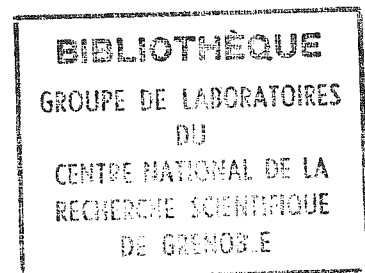
pour obtenir le grade de

**DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES**

par

**Michel ANNE**

---



**SUJET**

**MECANISMES DE TRANSPORTS IONIQUE ET PROTONIQUE**

**DANS LES COMPOSES DE TYPE ALUMINE  $\beta$  ET  $\beta''$**

---

Soutenu le 25 septembre 1985 devant la commission d'Examen

MM. E.F. BERTAUT

Président

A. AUTHIER  
R. COLLONGUES  
R. COMES  
Ch. JANOT  
M. SCHLENKER

Examineurs



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cristallographie du Centre National de la Recherche Scientifique et à l'Institut Laue-Langevin.

Monsieur E.F. Bertaut, Membre de l'Institut, Directeur honoraire du Laboratoire de Cristallographie, me fait l'honneur de présider ce jury. Il m'a accueilli au Laboratoire et il a accepté la direction de cette thèse, je lui dois ma formation à la recherche et je tiens à lui en exprimer toute ma gratitude.

Je remercie Monsieur M. Marezio, Directeur du Laboratoire de Cristallographie, qui m'a assuré de son soutien et qui m'a aidé de ses conseils.

Monsieur le Professeur A. Authier,

Monsieur le Professeur R. Collongues,

Monsieur R. Comès, Directeur du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay,

Monsieur le Professeur Ch. Janot,

Monsieur le Professeur M. Schlenker,

ont bien voulu examiner ce travail en participant à ce jury. Je suis très sensible à l'honneur qu'ils me font et je les en remercie vivement.

Je tiens à rendre hommage tout spécialement à Monsieur le Professeur W.L. Roth qui m'a fait bénéficier de son expérience et qui a permis l'aboutissement de ce travail.

Monsieur J.C. Peuzin m'a, le premier, initié à la recherche et je le remercie très sincèrement.

J'ai pu apprécier la collaboration de Monsieur D. Tran Qui tout au long de ce travail et je lui en suis reconnaissant.

De nombreuses et fructueuses discussions avec Monsieur A. Heidemann m'ont permis de me familiariser avec des techniques développées à l'Institut Laue-Langevin et je l'en remercie.

Je remercie tous mes amis qui, de près ou de loin, au Laboratoire de Cristallographie ou ailleurs, ont participé à ce travail, soit directement, soit par leur soutien moral.



*J'ai apprécié le dévouement, l'efficacité et la gentillesse avec lesquels Monique Chabre, Laurence Lemitre et Patricia Poirier ont assuré la dactylographie de ce mémoire. Je les remercie très vivement, ainsi que Madame J. Trévisson qui en a effectué la reprographie.*

*Enfin, j'associe dans une mention particulière Elizabeth, Emmanuelle, Matthieu, Jayne et Thierry qui, pour des raisons diverses, n'ont pu être insensibles à ce travail.*

## SOMMAIRE

INTRODUCTION	P- 1
PRELIMINAIRE : LES ALUMINATES DE SODIUM $\beta$ ET $\beta''$ . SIMILITUDES ET DIFFERENCES.	P- 5
BIBLIOGRAPHIE	P- 9
PREMIERE PARTIE : INFLUENCE DU MECANISME DE COMPENSATION DE CHARGE SUR LA STRUCTURE ET LA CONDUCTIVITE DE L'ALUMINATE DE SODIUM $\beta''$	
INTRODUCTION	I- 1
CHAPITRE I : ALUMINE $\beta''$ -Na, STABILISEE PAR LE MAGNESIUM	I- 3
I - Préparation	I- 3
II - Structure moyenne	I- 3
III - Surstructure locale	I- 8
IV - Conclusion	I-12
CHAPITRE II : ALUMINE $\beta''$ -Na, A STABILISATION MIXTE : MAGNESIUM, LITHIUM	I-15
I - Préparation - Composition	I-15
II - Mesures de conductivité	I-16
III - Variation des paramètres de maille avec la température	I-18
1 - Appareillage - Mesures	I-18
2 - Résultats	I-20
3 - Discussion	I-23
IV - Analyse thermogravimétrique	I-23
1 - Dispositif expérimental et mesures	I-23
2 - Interprétation des résultats	I-28
3 - Conclusion	I-30

V - Etude structurale	I-31
1 - Méthodes expérimentales	I-31
2 - Résultats	I-34
2-1-Modèle simple	I-43
2-2-Etude par analyse de Fourier	I-47
2-3-Modèle complet	I-52
3 - Analyse et discussion	I-58
CONCLUSION	I-71
BIBLIOGRAPHIE	I-73
DEUXIEME PARTIE : LES ALUMINES $\beta$ ET $\beta''$ -( $H^+$ , $H_3O^+$ )	
INTRODUCTION	II- 1
CHAPITRE I : PREPARATION - ECHANGES IONIQUES	II- 5
I - Méthodes expérimentales	II- 6
II - Discussion	II-11
CHAPITRE II : HYDRATATION ET DEUTERATION - REVERSIBILITE	II-15
I - Echanges $H_2O$ - $D_2O$	II-15
1 - Dispositif expérimental	II-15
2 - Influence du deutérium	II-17
3 - Etude cinétique	II-20
4 - Interprétation	II-23
II - Dégradation et réversibilité en fonction de la température	II-28
III - Discussion	II-31
CHAPITRE III : ETUDE STRUCTURALE SUR ECHANTILLONS POLYCRISTALLINS	II-35
I - Préparation et conditions expérimentales	II-35
II - Méthodes d'affinement	II-38
III - Résultats	II-39
1 - Alumine $\beta$ -( $D^+$ , $D_3O^+$ )	II-39
2 - Alumine $\beta''$ -( $D^+$ , $D_3O^+$ )	II-48
IV - Interprétation	II-52

<b>CHAPITRE IV : STRUCTURE DE L'ALUMINE <math>\beta''</math>-(<math>H^+</math>, <math>H_3O^+</math>) ET SON EVOLUTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (ETUDE SUR MONOCRISTAL)</b>	<b>II- 59</b>
I - Description expérimentale	II- 59
II - Détermination structurale	II- 61
1 - Structures à 110 K et à 300 K	II- 63
2 - Structure à 620 K	II- 70
III - Interprétation des résultats	II- 72
1 - Composition et désordre structural	II- 72
2 - Distances interatomiques et contraintes	II- 81
3 - Liaisons hydrogène	II- 84
IV - Discussion et modèles	II- 88
V - Conclusion	II- 93
<b>CHAPITRE V : MOBILITE DES PROTONS DANS L'ALUMINE <math>\beta''</math> : ETUDE PAR DIFFUSION QUASIELASTIQUE INCOHERENTE DES NEUTRONS</b>	<b>II- 95</b>
I - Principe et dispositif expérimental	II- 95
1 - Méthode et applications	II- 95
1-1-Diffusion incohérente des neutrons	II- 97
1-2-Diffusion quasiélastique	II-100
2 - Appareillage	II-105
2-1-Spectromètre en temps de vol IN5	II-105
2-2-Spectromètre à diffusion en retour IN10	II-107
II - Mesures et résultats	II-109
1 - Conditions expérimentales	II-109
1-1-Etude à haute résolution (IN10)	II-109
1-2-Etude par spectrométrie en temps de vol (IN5)	II-111
2 - Interprétation qualitative des données	II-113
2-1-Données de diffusion à haute résolution	II-115
2-2-Données de diffusion en temps de vol	II-115

III - Analyse des résultats et modèles de diffusion	II-120
1 - Programme d'optimisation "WLI"	II-120
2 - Analyse des résultats expérimentaux	II-121
3 - Modèle de loi de diffusion	II-130
3-1-Diffusion translationnelle	II-133
3-2-Diffusion rotationnelle	II-135
3-3-Loi de diffusion totale	II-137
4 - Détermination des constantes physiques	II-139
IV - Discussion - Relation entre les études statiques et dynamiques	II-146
1 - Anisotropie du mouvement localisé	II-146
2 - Importance relative des mouvements	II-147
3 - Diffusions translationnelle et rotationnelle	II-148
3-1-Mouvement de translation	II-148
3-2-Mouvement de rotation	II-150
4 - Mécanisme de transport protonique	II-153
5 - Vibrations localisées	II-157
6 - Diffusion et conductivité - Comparaison avec les résultats de R.M.N. et les mesures de conductivité	II-160
CONCLUSION	II-163
BIBLIOGRAPHIE	II-165
CONCLUSION GENERALE	
ANNEXES	
ANNEXE I : LA METHODE D'ANALYSE DES PROFILS DE RIETVELD ET SES LIMITES	A- 1
ANNEXE II : PROCEDURE DE MINIMISATION DES ERREURS DU PROGRAMME "WLI" - APPLICATION DE LA METHODE DES ELEMENTS	A- 9
BIBLIOGRAPHIE	A-17

## INTRODUCTION



La conductivité ionique dans les cristaux est engendrée par le déplacement des ions porteurs de charge ; il y a simultanément transfert de charge électrique et transfert de masse.

Dans le cas de conducteurs ioniques ordinaires, la conductivité électrique provient des imperfections du réseau (impuretés, lacunes, ions interstitiels) et est proportionnelle à la concentration des défauts qui reste en général très faible ( $\sigma = 10^{-20} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , pour NaCl).

Lorsque la concentration des défauts devient comparable à la concentration des sites normalement occupés, la conductivité ionique prend alors une valeur telle que l'on peut effectivement parler de superconducteurs ioniques ; cette valeur est du même ordre que celle trouvée dans les sels fondus ( $\sigma \approx 1 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

Les superconducteurs ioniques, appelés aussi conducteurs superioniques, conducteurs à ions rapides ou encore électrolytes solides, sont connus depuis le 19e siècle mais ne constituent une catégorie particulière de matériaux que depuis peu.

Leurs applications sont diverses : piles, accumulateurs, membranes sélectives d'ions, systèmes de détection de gaz et autres appareillages électrochimiques.

Plusieurs critères conditionnent leur grande mobilité ionique :

- Un grand nombre d'ions mobiles.
- Un grand nombre de sites vacants permettant les sauts de ces ions.
- Une faible énergie d'activation favorisant les sauts des ions d'un site à l'autre.
- Une structure à armature rigide entourant un réseau interconnecté de sites cristallographiques partiellement occupés.
- Un réseau environnant fortement polarisable.



La découverte de la conductivité ionique très élevée de l'alumine  $\beta$  a fait de ce composé un modèle d'étude, au même titre que  $\alpha$ -AgI. En effet, l'examen de la structure de l'alumine  $\beta$ , permettant la migration des ions  $\text{Na}^+$ , est très révélateur des conditions structurales d'une forte conductivité ionique. Par ailleurs, le succès de l'alumine  $\beta$  provient de la possibilité de l'utiliser comme électrolyte solide à une température de fonctionnement raisonnable et de son élaboration à partir de matériaux peu chers et très accessibles.

Ce qui précède explique pourquoi ce composé a fait l'objet de nombreuses études concernant les formes  $\beta$  et  $\beta''$ , se traduisant par une littérature très abondante.

Parmi les techniques généralement utilisées pour caractériser les superconducteurs ioniques et l'alumine  $\beta$  en particulier, nous citerons :

- Les mesures de conductivité en courants continu et alternatif, de pertes diélectriques, de polarisation.
- La résonance magnétique nucléaire et la résonance paramagnétique électronique.
- La diffraction des rayons X et des neutrons.
- La spectroscopie optique, infrarouge.
- Les mesures de diffusion par traceurs radioactifs.

D'autres techniques moins courantes ont aussi été mises en oeuvre comme la diffusion quasiélastique des neutrons, permettant d'obtenir des informations sur la dynamique du réseau, ou la diffusion des rayons X permettant d'étudier les corrélations de position existant entre les ions.

Même si les structures des alumines  $\beta$  et  $\beta''$  sont maintenant bien connues dans leur ensemble, de nombreuses questions restent encore sans réponse, que ce soit au sujet des mécanismes de transport ionique ou bien de la conductivité anormalement élevée par rapport à la concentration moyenne des ions mobiles.

Notre étude se divise en deux parties et traite de deux questions importantes concernant les alumines  $\beta$  et  $\beta''$  :

1°) La stabilisation de l'alumine  $\beta''$ -Na, par l'introduction d'impuretés monovalentes ou divalentes, a-t-elle une influence prépondérante sur sa structure et sa conductivité ?

2°) Pourquoi, après échange des ions  $\text{Na}^+$  par des hydrates du proton, la conductivité protonique de l'alumine  $\beta''$ - $(\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+)$  est-elle de plusieurs décades supérieure à celle de l'alumine  $\beta$ - $(\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+)$  ?

Ce travail est le prolongement de nombreuses études effectuées par W.L. Roth et ses collaborateurs sur nos composés ; ainsi, nos échantillons d'alumine  $\beta$  et  $\beta''$  (ou d'autres préparés dans les mêmes conditions) ont déjà fait l'objet de diverses caractérisations (mesures de conductivité et R.M.N. par exemple).

Ceci nous a permis de limiter le nombre des techniques employées tout en essayant d'en exploiter toutes les possibilités.

Dans l'étude de la stabilisation et de la compensation de charge de l'alumine  $\beta''$ , nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique, les mesures d'expansion thermique de maille, la diffraction des rayons X et des neutrons (l'analyse de Fourier a joué un rôle important dans les déterminations structurales).

En complément à ces techniques, l'étude du mécanisme de transport protonique a nécessité des mesures de cinétique d'échange (entre l'hydrogène et le deutérium) et l'emploi de la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons, dont l'application aux superconducteurs ioniques est encore relativement récente.



PRELIMINAIRE

LES ALUMINATES DE SODIUM  $\beta$  ET  $\beta''$   
SIMILITUDES ET DIFFERENCES



## LES ALUMINATES DE SODIUM $\beta$ ET $\beta''$ SIMILITUDES ET DIFFERENCES

L'alumine  $\beta$  est connue depuis soixante dix ans mais c'est seulement en 1967 que sa très grande diffusion ionique ( $D = 4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 300 K) a été mise en évidence par Yao et Kummer [1]. Son appellation erronée est due au fait qu'elle avait été tout d'abord identifiée, par Rankin et Merwin [2] en 1916, comme une forme allotropique de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$ ).

Il devint bientôt évident que l'alumine  $\beta$  appartenait au système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [3,4,5] ; c'était en réalité un aluminate de sodium ( $\beta$ ). La détermination de la maille et du groupe d'espace, par Hendricks et Pauling [6] et par Gottfried [7], a été suivie d'une première résolution de la structure, par Bragg et ses collaborateurs, en 1931 [8]. Enfin, les ions conducteurs  $\text{Na}^+$  furent localisés par Beevers et Ross en 1937 [9]. Depuis, de nombreuses déterminations structurales détaillées ont été effectuées, aussi bien sur la phase  $\beta$  que sur la variété  $\beta''$ , afin de mieux cerner le mécanisme de conduction de l'alumine  $\beta$ , en précisant par exemple le nombre et le type des porteurs de charge ainsi que leur arrangement [10 à 30].

La forme métastable  $\beta''$  est souvent rencontrée durant la préparation de l'alumine  $\beta$  et se transforme irréversiblement en  $\beta$  au-dessus de 1820 K. L'alumine  $\beta''$  peut cependant être stabilisée par l'introduction d'impuretés ; son intérêt provient du fait que sa conductivité ionique est encore supérieure à celle de la phase  $\beta$  au-delà de 350 K.

Les mailles des alumines  $\beta$  et  $\beta''$  sont toutes les deux constituées de blocs identiques de type spinelle mais dont le nombre et l'empilement est différent suivant la phase. L'arrangement de chacun de ces blocs correspond à un empilement compact de quatre couches d'oxygène suivant la direction  $\vec{c}$  de la maille (c'est-à-dire la direction [111] dans la structure spinelle). Entre ces couches se situent les cations  $\text{Al}^{3+}$ , répartis sur les sites octaédriques et tétraédriques de la même façon que les ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  dans le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (superposition des plans de Kagomé).

Les deux structures sont décrites brièvement avec les termes qui seront utilisés tout au long de cette étude.

- Aluminate de sodium  $\beta$  (figure P-1a)

La maille est hexagonale (groupe d'espace :  $P6_3/mmc$ ) et chaque maille élémentaire est formée de deux blocs spinelle séparés par un plan miroir de symétrie qui contient des atomes de sodium (ou autres cations) et d'oxygène.

Les blocs spinelle sont liés ensemble par les atomes de sodium et d'oxygène de ce plan miroir, appelé aussi "plan de conduction" ; il est peu dense et permet une migration facile des ions sodium.

"O(5)" est le site correspondant à l'atome d'oxygène de liaison.

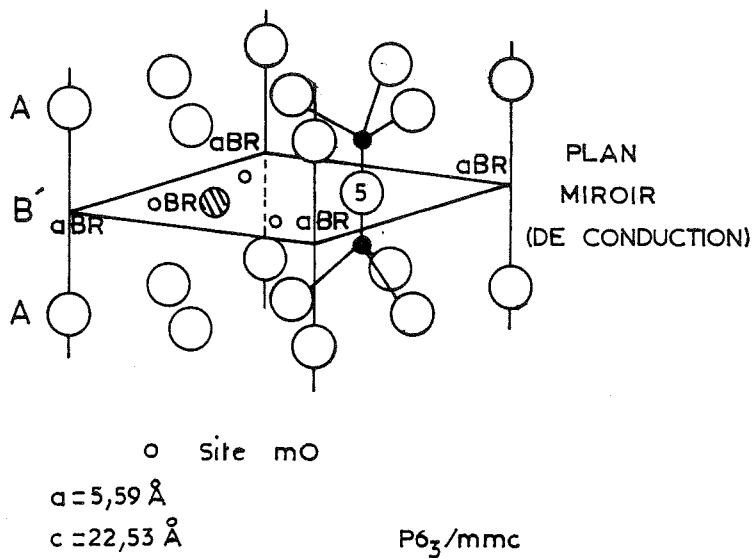
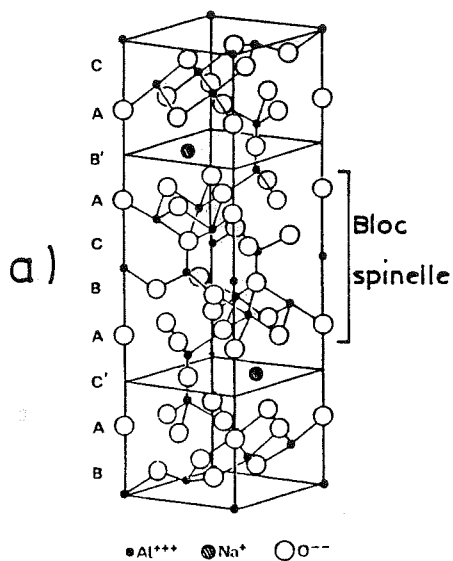
Les sites "m0" (middle oxygen) sont à mi-distance entre deux positions O(5) et peuvent être occupés soit par des atomes d'oxygène, soit par des cations.

Les sites "BR" (Beever's and Ross sites) sont occupés par les atomes de sodium tandis que les sites "aBR" (anti-Beever's-Ross sites) sont inoccupés dans le cas de l'alumine  $\beta$ -Na mais les occupations varient suivant le type de cations. Ces deux sites cristallographiques ne sont pas équivalents et le site aBR est à mi-distance entre deux atomes d'oxygène assez proches, situés de chaque côté du plan de conduction.

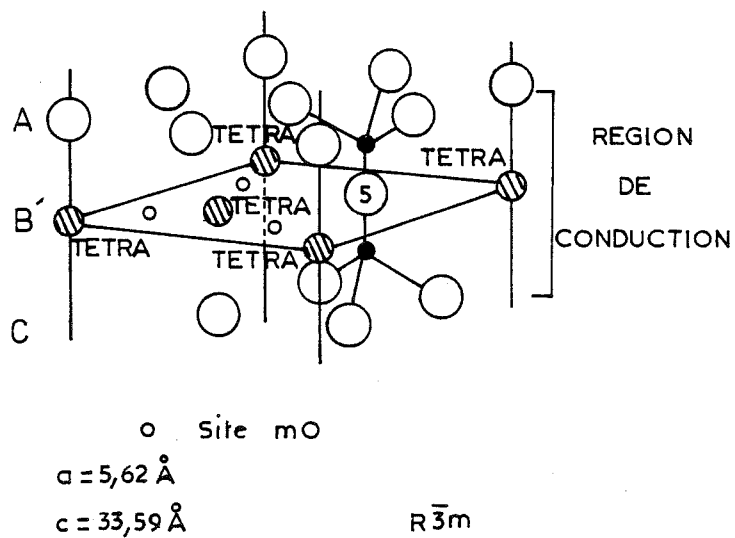
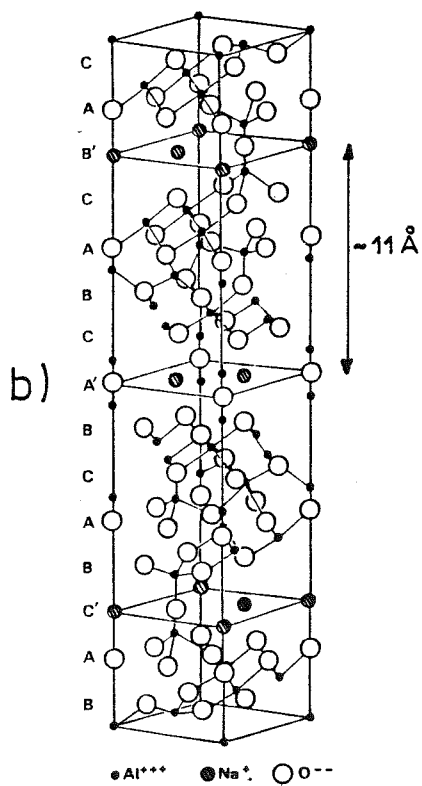
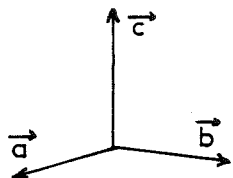
L'alumine  $\beta$  est généralement décrite par la formule :  $2(\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x/2})$  où  $x$  varie entre :  $0,25 < x < 0,30$ . Ce composé n'est pas stoechiométrique et la compensation de charge électrique nécessitée par l'excès de sodium se fait par introduction d'oxygène interstitiel sur les sites m0 des plans de conduction [31].

Les moyennes des conductivités ioniques mesurées dans le cas de l'alumine  $\beta$  sont :

$$\begin{array}{ll} T = 300 \text{ K} & \sigma = 0,030 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} \\ T = 570 \text{ K} & \sigma = 0,23 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} \end{array}$$



Alumine  $\beta$



Alumine  $\beta''$

Figure P-1



- Aluminate de sodium  $\beta''$  (figure P-1b)

Sa symétrie est rhomboédrique (groupe d'espace :  $R\bar{3}m$ ). Une maille élémentaire est formée de trois blocs spinelle qui ne sont plus reliés par des plans miroir. C'est la différence essentielle entre les structures de  $\beta$  et  $\beta''$ . Dans l'alumine  $\beta''$ , deux blocs spinelle voisins sont pivotés de  $\frac{\pi}{3}$  par rapport à leur configuration dans l'alumine  $\beta$ . Ainsi, dans les plans conducteurs de  $\beta$  et  $\beta''$ , les ions sodium occupent des sites de symétries différentes et rencontrent des barrières de potentiel différentes durant leurs mouvements.

Par ailleurs, les atomes de sodium de l'alumine  $\beta''$  ne sont plus exactement situés dans un même plan et leurs densités d'occupation forment des ondulations d'un site à l'autre.

Il n'est donc plus possible de parler réellement de plans de conduction et l'expression "région de conduction" sera choisie dans le cas de l'alumine  $\beta''$  pour décrire la zone d'une certaine épaisseur à l'intérieur de laquelle se trouvent les ions sodium.

Les sites BR et aBR définis dans l'alumine  $\beta$  sont maintenant des sites cristallographiques équivalents (à cause de la symétrie rhomboédrique) et nous les appellerons "Tétra" car ils sont situés au centre de tétraèdres d'atomes d'oxygène.

La formule la plus fréquente, donnant la composition d'une maille est pour l'alumine  $\beta''$  :  $3 (\text{Na}_{1+y}\text{Mg}_y\text{Al}_{11-y}\text{O}_{17})$  où  $y$  a une valeur, en général, de :  $y \approx 2/3$ . L'excès de sodium est compensé en remplaçant quelques ions  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  ; ce qui, d'autre part, permet de stabiliser l'alumine  $\beta''$  par relaxation des contraintes internes [32].

La conductivité de l'alumine  $\beta''$  est :

$$\begin{array}{ll} T = 300 \text{ K} & \sigma = 0,015 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} \\ T = 570 \text{ K} & \sigma = 0,96 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} \end{array}$$

- Autres formes de type alumine  $\beta$

Dans les blocs spinelle, il est possible de remplacer  $\text{Al}^{3+}$  notamment par  $\text{Ga}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Il est par ailleurs facile d'échanger dans des bains de sels fondus  $\text{Na}^+$  par de nombreux autres cations conducteurs monovalents ou divalents. Enfin, des auteurs ont mis en évidence d'autres formes comme  $\beta'''$  (hexagonale, de formule idéale :  $\text{Na}_2\text{O}-4\text{MgO}-15\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et  $\beta''''$  (rhomboédrique, de formule :  $\text{Na}_2\text{O}-3\text{MgO}-7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [33 à 39].

## BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ] Y.F.Y. YAO and J.T. KUMMER  
J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1967, p. 2453
  
- [ 2 ] G.A. RANKIN and H.E. MERWIN  
J. Am. Chem. Soc. 38, 1916, p. 568
  
- [ 3 ] L.E. SAUNDERS and R.H. WHITE  
U.S. Patent 1, 1918, 263-700
  
- [ 4 ] C.W. STILLWELL  
J. Phys. Chem., 30, 1926, p. 1441
  
- [ 5 ] R.R. RIDGWAY, A.A. KLEIN and W.J. O'LEARY  
Trans. Electrochem. Soc., 70, 1936, p. 71
  
- [ 6 ] S.B. HENDRICKS and L. PAULING  
Z. Krist., 64, 1927, p. 303
  
- [ 7 ] C. GOTTFRIED  
Z. Krist., 66, 1928, p. 393
  
- [ 8 ] W.L. BRAGG, C. GOTTFRIED and J. WEST  
Z. Krist., 77, 1931, p. 255
  
- [ 9 ] C.A. BEEVERS and M.A.S. ROSS  
Z. Krist., 97, 1937, p. 59
  
- [10] C.R. PETERS, M. BETTMAN, W. MOORE and M.D. GLICK  
Acta Cryst., B27, 1971, p. 1826
  
- [11] W.L. ROTH, F. REIDINGER and S. LAPLACA  
Référence [3] de la Première Partie.



- [12] J.P. BOILOT, A. KAHN, J. THERY, G. COLLIN and R. COMES  
J. de Physique, 12, 1977, p. 145
- [13] Y. LE CARS, R. COMES, L. DESCHAMPS and J. THERY  
Acta Cryst., A30, 1974, p. 305
- [14] R.J. CAVA  
Solid St. Ionics, 5, 1981, p. 47
- [15] J.P. BOILOT, G. COLLIN, R. COMES, J. THERY, R. COLLONGUES and A. GUINIER  
dans référence [1]
- [16] J.P. BOILOT, Ph. COLOMBAN, G. COLLIN and R. COMES  
J. Phys. Chem. Solids, 41, 1980, p. 47
- [17] J.M. NEWSAM and B.C. TOFIELD  
J. Phys. C. Solid St. Phys., 14, 1981, p. 1545
- [18] J.P. BOILOT, Ph. COLOMBAN, R. COLLONGUES, G. COLLIN and R. COMES  
Phys. Rev. Lett., 42, 1979, p. 785
- [19] J.P. BOILOT, Ph. COLOMBAN, R. COLLONGUES, G. COLLIN and R. COMES  
J. Phys. Chem. Solids, 41, 1980, p. 253
- [20] G. COLLIN, R. COMES, J.P. BOILOT and Ph. COLOMBAN  
Solid St. Ionics, 1, 1980, p. 59
- [21] J.P. BOILOT, G. COLLIN, Ph. COLOMBAN and R. COMES  
Solid St. Ionics, 5, 1981, p. 157
- [22] F. REIDINGER  
Ph. D Thesis, State University of New York at Albany (1979)
- [23] S.M. SHAPIRO and F. REIDINGER  
Physics of Superionic Conductors, Topics in Current Physics  
(Edited by M.B. Salamon), vol. 15, 1979, p. 45, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- [24] D.B. McWHAN, S.J. ALLEN, J.P. REMEIKA and P.D. DERNIER  
Phys. Rev. Lett., 35, 1975, p. 953
- [25] D.B. McWHAN, P.D. DERNIER, C. VETTIER, A.S. COOPER and J.P. REMEIKA  
Phys. Rev., B17, 1978, p. 4043



- [26] G. COLLIN, Ph. COLOMBAN, J.P. BOILOT and R. COMES  
Fast Ion Transport in Solids (Edited by P. Vashishta, J.N. Mundy and G.K. Shenoy),  
p. 309. North Holland, Amsterdam, 1979
- [27] G. YAMAGUCHI and K. SUZUKI  
Référence [7] de la Première Partie.
- [28] M. BETTMAN and C.R. PETERS  
Référence [8] de la Première Partie.
- [29] J.P. BOILOT, G. COLLIN, Ph. COLOMBAN and R. COMES  
Référence [11] de la Première Partie.
- [30] D. JORGENSEN, F.J. ROTELLA and W.L. ROTH  
Référence [4] de la Première Partie.
- [31] W.L. ROTH  
General Electric Company. Technical Informations Series.  
Report N° 74, CRD 054, 1974
- [32] W.L. ROTH, W.C. HAMILTON and S.J. LAPLACA  
Référence [5] de la Première Partie.
- [33] J.O. BOVIN  
Nature (London), 273, 1978, p. 136
- [34] J.O. BOVIN  
Acta Cryst., A35, 1979, p. 572
- [35] L.C. DE JONGHE  
Mater. Res. Bull., 12, 1977, p. 667
- [36] Y. MATSUI  
Solid St. Ionics, 3/4, 1981, p. 135
- [37] Y. MATSUI and S. HORIUCHI  
Proceedings of the 5th International Conference on High Voltage Electron  
Microscopy, Kyoto, 1977, p. 321



[38] Y. MATSUI, S. HORIUCHI and T. OHTA  
J. Solid State Chem., 32, 1980, p. 181

[39] N. OTSUKA and H. SATO  
Solid St. Ionics, 9/10, 1983, p. 169

PREMIERE PARTIE

INFLUENCE DU MECANISME DE COMPENSATION DE CHARGE  
SUR LA STRUCTURE ET LA CONDUCTIVITE DE  
L'ALUMINATE DE SODIUM  $\beta''$



## I N T R O D U C T I O N

Si la phase alumine  $\beta$  s'obtient relativement facilement à partir de compositions binaires  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , ce n'est pas le cas pour la phase  $\beta''$  et malgré de nombreux essais, il n'est pas prouvé clairement qu'on ait pu l'obtenir.

Généralement, le mélange  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3$  refroidi à température ambiante donne naissance à différentes phases  $\beta, \beta''$  (instable) et autres aluminates de sodium. Il est nécessaire de stabiliser la phase  $\beta''$  par addition de lithium, de magnésium ou de nickel, la stabilisation par le magnésium étant la plus connue et la plus étudiée.

L'influence due à cette incorporation de petites quantités de  $\text{MgO}$  est diverse :

- Elle induit un nombre d'atomes de sodium plus élevé, rendant le composé non-stoechiométrique ; le même résultat est obtenu dans l'alumine  $\beta$  par la présence d'atomes d'oxygène interstitiels. Cet excès de sodium, engendrant un désordre dans les plans de conduction, est essentiel pour obtenir la conductivité ionique exceptionnelle des aluminés  $\beta$  et  $\beta''$  [1] [2].

- Son rôle "stabilisateur" provient du fait que les blocs spinelle subissent de fortes tensions dues à l'occupation des sites tétraédriques par l'ion  $\text{Al}^{3+}$  de petite dimension et fortement chargé. Ces contraintes sont partiellement relâchées par la substitution de quelques ions aluminium par des cations plus gros et moins chargés positivement [3].

L'importance du cation stabilisateur étant soulignée, il était intéressant de voir comment il agissait suivant sa nature. Le lithium, moitié moins chargé positivement que le magnésium, était un bon candidat pour une étude comparative du comportement de ces deux stabilisateurs de l'alumine  $\beta''$  au sodium.



Il était assez facile d'obtenir des tubes frittés ne contenant que du lithium mais par contre tous les essais pour obtenir des monocristaux sont restés infructueux et seuls des mélanges de MgO et Li<sub>2</sub>O permirent de réaliser des cristaux contenant un peu de lithium et du magnésium.

La structure de l'alumine β" au sodium, stabilisée par le lithium a été affinée récemment [4] à partir de données sur poudre par la méthode des profils (Rietveld).

Pour notre part, nous avons effectué l'étude par diffraction des rayons X et des neutrons de monocristaux d'alumine β" au sodium avec stabilisation mixte magnésium-lithium ; nous comparerons nos résultats avec ceux obtenus par W.L. Roth et collaborateurs [5] sur un monocristal uniquement stabilisé par le magnésium.

## CHAPITRE I

### ALUMINE $\beta''$ - Na , STABILISEE PAR LE MAGNESIUM

#### I - PREPARATION

Il existe dans la littérature divers modes de préparation de la phase alumine  $\beta''$ , conduisant à des stoechiométries différentes. Tous nos échantillons ont été préparés par W.L. Roth et collaborateurs suivant la méthode décrite par Weber et Venero [6] et ont la composition la plus courante.

Les cristaux sont obtenus par évaporation isothermique d'un bain fondu riche en sodium ; la composition initiale relativement aux poids du mélange des oxydes est : 24,0 %  $\text{Na}_2\text{O}$  ; 3,75 %  $\text{MgO}$  ; 72,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La poudre est enfermée dans un cylindre en platine et scellé ; des trous sont percés dans sa longueur pour permettre à  $\text{Na}_2\text{O}$  de s'évaporer. L'ensemble est placé dans un four à une température légèrement inférieure à 1700°C pendant quatre jours. Les cristaux préparés peuvent être utilisés à leur tour pour la croissance de cristaux de taille suffisamment grande pour l'étude par diffraction des neutrons. Ils se présentent sous forme de plaquettes perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$  de la maille hexagonale.

#### II - STRUCTURE MOYENNE

Les éléments essentiels de l'arrangement atomique ont été donnés par Yamaguchi et Suzuki [7] à partir d'une étude par diffraction des Rayons X sur poudre, puis par Bettman et Peters [8] à partir de clichés de Weissenberg.

Enfin, Roth et collaborateurs déterminèrent la structure de façon détaillée à partir de 318 réflexions indépendantes obtenues par diffraction neutronique ; nous en résumerons les principaux résultats [3,5].

La phase  $\beta''$  cristallise dans le groupe d'espace rhomboédrique  $R\bar{3}m$  et il y a trois molécules de formule idéale :  $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$  dans la maille hexagonale triplée. Le cristal est composé d'empilements (ABC) de blocs spinelle tronqués, le long de l'axe  $\vec{c}$  (préliminaire). Les ions  $\text{Na}^+$  sont dans les régions de conduction entre les couches spinelle et occupent des sites cationiques en nombre excédentaire ; ils sont situés entre des ponts d'atomes d'oxygène, eux-mêmes liés à des atomes d'aluminium des blocs spinelle adjacents (figure I-1).

Les facteurs de forme de  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  étant similaires, la diffraction des rayons X ne permettait pas de localiser le magnésium même s'il était supposé remplacer quelques ions aluminium dans le bloc spinelle.

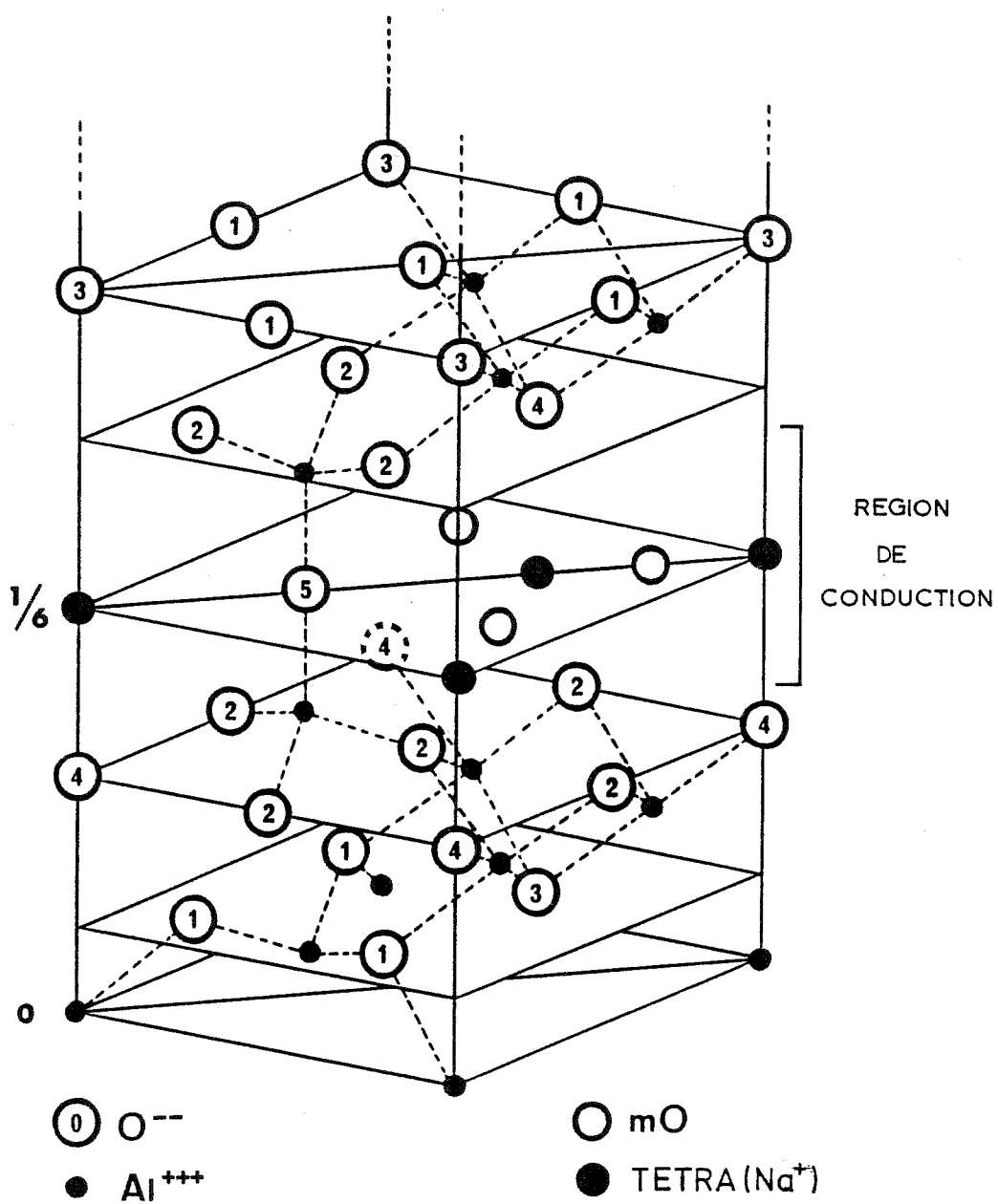
Il n'en est pas de même par diffraction des neutrons où les longueurs de diffusion sont très différentes :  $b(\text{Al}) = 0,3449 \times 10^{-12}$  cm et  $b(\text{Mg}) = 0,532 \times 10^{-12}$  cm.

Roth a ainsi montré que le taux d'occupation anormalement élevé d'un des sites tétraédriques situé au centre du bloc spinelle, était dû en fait à une occupation partielle de ce site par le magnésium.

Les cartes de différence de Fourier, établies à partir de facteurs de structure calculés en supposant un remplissage total des sites par l'aluminium, indiquent clairement un excès de densité nucléaire causé par la présence du magnésium (figure I-1a).

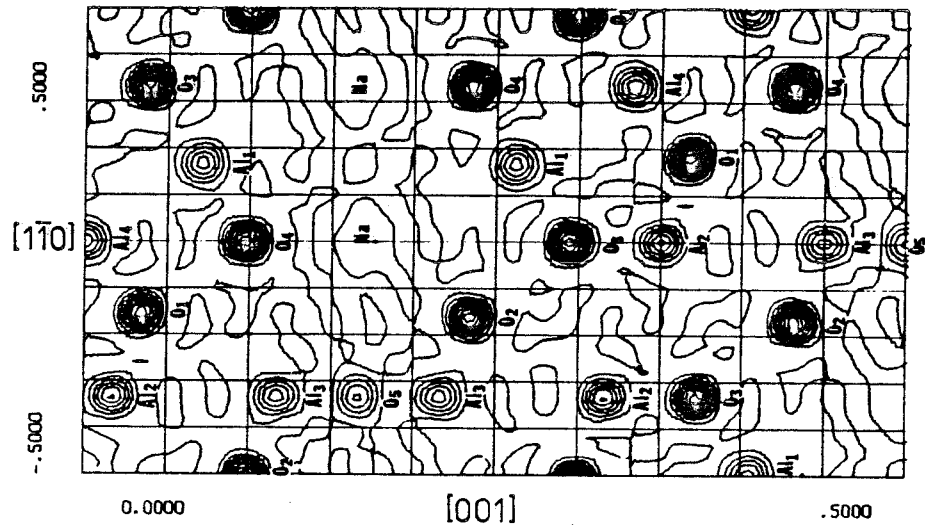
Le partage de ce site par le magnésium et l'aluminium est confirmé par une distance interatomique moyenne (Al-O), à l'intérieur du polyèdre de coordination, intermédiaire entre celles trouvées pour le même site tétraédrique dans l'alumine  $\beta$  (uniquement occupé par l'aluminium) et dans le spinelle  $\text{Mg}[\text{Al}_2]\text{O}_4$  (occupé par le magnésium).

D'après le concept de Pauling [9], la somme des forces de liaison autour d'un ion est approximativement égale à sa valence si la structure ionique est stable ; nous avons calculé ces forces de liaison pour les cations  $\text{Al}^{3+}$  en utilisant les paramètres donnés par Brown et Wu [10].

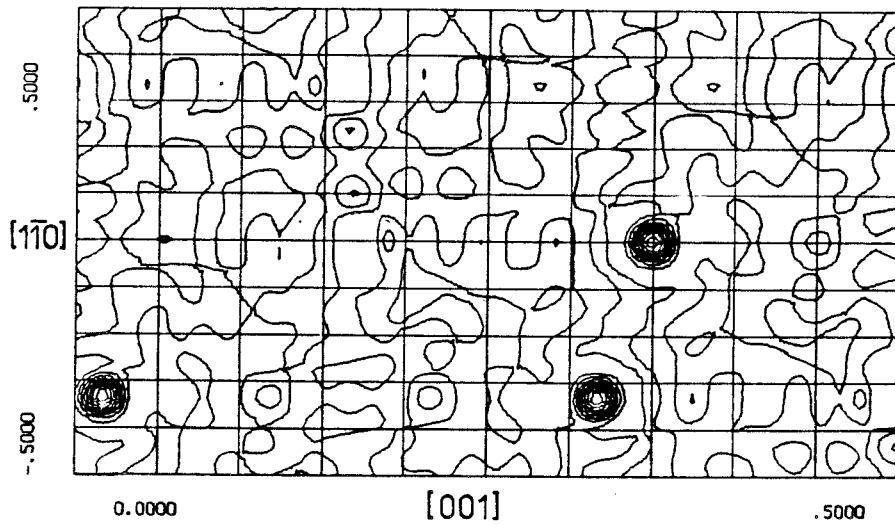


Environnement de la région de conduction dans l'alumine  $\beta''$ -Na.

Figure I-1



Carte de Fourier montrant la structure de l'alumine  $\beta''$ -Na(Mg)



Carte de différence de Fourier indiquant la présence du magnésium.

Figure I-1a

Somme des forces de liaisonAl(1)  $\rightarrow$  2,97Al(3)  $\rightarrow$  2,94Al(2)  $\rightarrow$  2,28Al(4)  $\rightarrow$  3,07

Ces valeurs sont proches de 3 pour Al(1), Al(3) et Al(4) mais celle de Al(2) est 25 % trop faible, ce qui veut dire que la valence 3+ de l'aluminium est trop élevée pour ce site ; la présence du magnésium abaisse la valence moyenne et rééquilibre la structure.

Le sodium est fortement désordonné à température ambiante et les cartes de Fourier montrent des densités de sodium très allongées et presque continues avec un large maximum sur l'axe d'ordre 3 et un autre sur un site légèrement décentré par rapport à cet axe.

La très forte corrélation existant entre les paramètres structuraux des deux positions du sodium ne nous a pas permis d'optimiser de manière acceptable un modèle à deux sites ce qui a conduit à une position moyenne avec un seul atome.

Depuis, Boilot et collaborateurs [11] ont proposé un affinement avec deux atomes de sodium, en procédant par étapes successives et en limitant la variation d'amplitude de chaque paramètre.

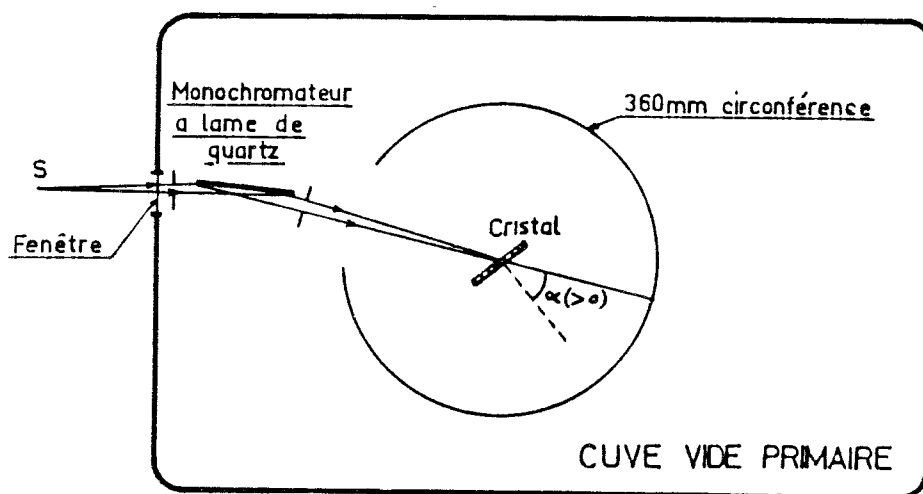
Un élément de la structure qui complique l'analyse du désordre est que les atomes de sodium ne sont pas maintenus dans un même plan comme dans l'alumine  $\beta$  au sodium ; ils diffusent le long d'ondulations formant une épaisseur globale de densité nucléaire de 2,98 Å.

La composition d'un bloc spinelle obtenue par diffraction neutronique est :  $\text{Na}_{1,66}\text{Mg}_{0,77}\text{Al}_{10,24}\text{O}_{16,94}$  ; ce qui donne un très bon équilibre des charges, supérieur à la précision avec laquelle sont connus les taux d'occupation. Ce résultat est proche de la formule générale :  $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$  où  $(1+x) \approx 1,67$  et correspond à un pourcentage total de sodium de 6,35 % comparable aux 6,48 % obtenus par analyse d'activation [5].

Les résultats concernant la structure moyenne de l'alumine  $\beta''$  stabilisée par le magnésium suggèrent que la quantité de sodium est liée au nombre d'atomes de magnésium remplaçant des atomes d'aluminium. Cette substitution a donc deux effets : l'un est de diminuer les contraintes internes et l'autre est d'augmenter le nombre d'atomes de sodium, ce qui améliore la conductivité.

### III - SURSTRUCTURE LOCALE

L'apparence de la densité nucléaire autour des sites du sodium peut s'expliquer soit par un désordre des atomes occupant de façon statistique les différents sites correspondant aux maxima de densités observés, soit par une superposition de micro-domaines dus à un arrangement local des atomes de sodium.



Montage photographique.

Figure I-2

La collaboration de Patrat et Brunel nous a conduit à l'utilisation, au laboratoire, d'un dispositif photographique permettant de visualiser de très faibles intensités diffusées et leur répartition dans l'espace réciproque (figure I-2).

Les rayons X sont monochromatisés par un cristal de quartz courbé et dirigés sur l'échantillon immobile pendant la mesure.

L'interprétation d'une série de clichés (figure I-3) a permis de mettre en évidence une surstructure bidimensionnelle de paramètre  $A = a\sqrt{3}$ .

Si tous les sites sur l'axe d'ordre 3 étaient occupés par le sodium, nous aurions un total de deux atomes de sodium par couche de conduction (préliminaire) et six atomes dans la maille de paramètre A, trois fois plus grande (figure I-4).

En fait, les résultats de la structure moyenne indiquent une occupation de  $1,66 \approx 5/3$ , soit 5 atomes de sodium au lieu de 6 dans la grande maille.

Un modèle simple d'arrangement local consiste à créer une lacune en supprimant un atome de sodium toutes les trois mailles dans la structure moyenne, puis à déplacer les 3 atomes de sodium proches voisins vers la lacune sur le deuxième site possible hors de l'axe d'ordre 3.

Cette configuration conduit à la répartition dans la grande maille, de 2 atomes situés sur un axe d'ordre 3 et de trois atomes, chacun sur un des trois sites équivalents, décentrés par rapport à cet axe.

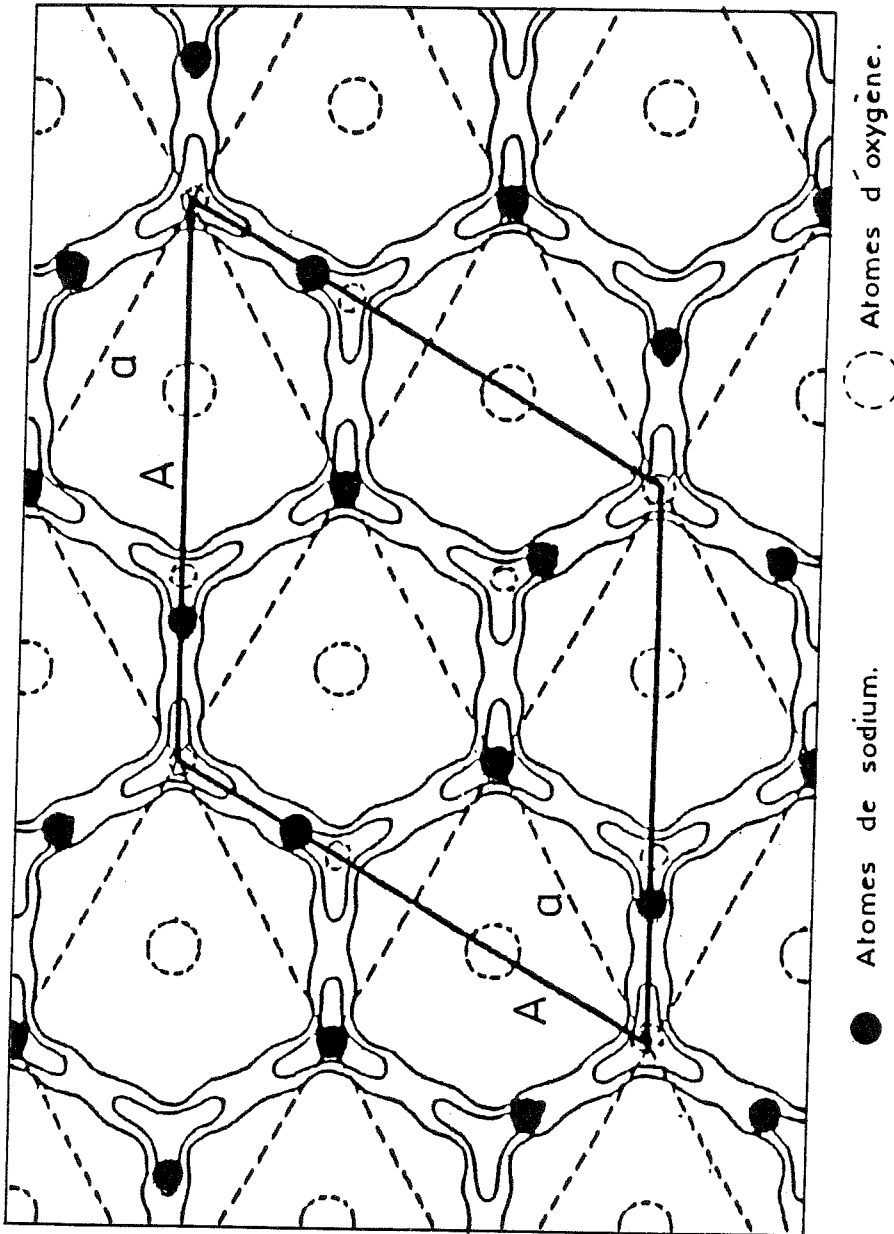
La figure I-4 montre la surstructure tracée sur des cartes de différence de Fourier où ne subsistent que les densités nucléaires dues au sodium, les atomes d'oxygène, en pointillés, ayant été soustraits dans la différence.

Il y a trois domaines équivalents possibles suivant les sites choisis pour les atomes de sodium décentrés. La structure moyenne contient  $2/3$  Na en site 1 et 1 Na en site 2.



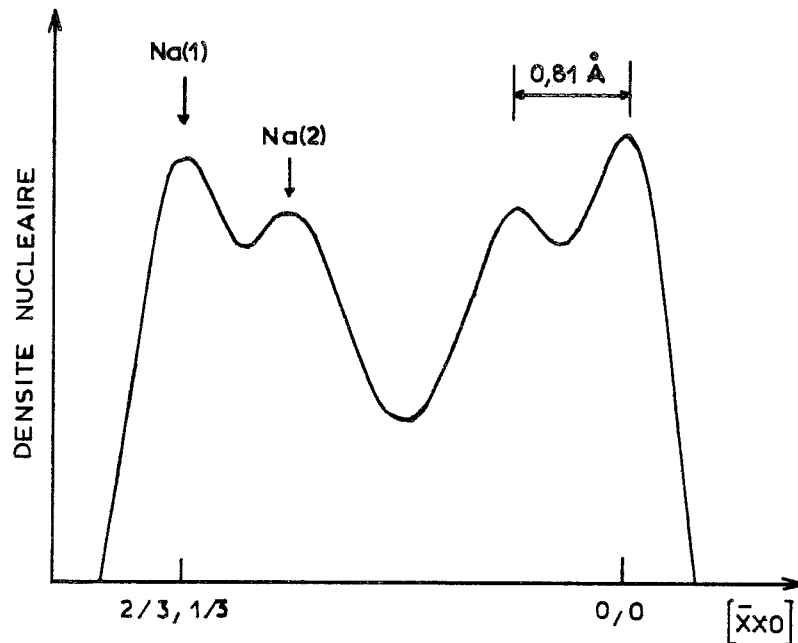


Figure I-3



● Atomes de sodium. ○ Atomes d'oxygène.  
 Substructure locale de l'alumine  $\beta''$ -Na(Mg).  $A = a\sqrt{3}$ .

Figure I-4



Projection de la densité nucléaire du sodium.

Figure I-5

La figure I-5 représente la projection de la densité nucléaire du sodium de toute la couche de conduction sur une droite qui joint les axes d'ordre 3 ; cette projection montre clairement les maxima correspondant aux sites 1 et 2, en accord avec les prédictions de notre modèle [16].

Indépendamment, à la même époque, Boilot et collaborateurs avaient prédit un arrangement identique et depuis, ont effectué une étude quantitative confirmant cette surstructure [12] [13].

#### IV - CONCLUSION

L'analyse structurale de l'alumine  $\beta''$  au sodium a mis en évidence l'importance du rôle stabilisateur joué par le magnésium ; elle suggère, de plus, que l'incorporation de  $2/3$  de magnésium induit  $2/3$  de sodium supplémentaire dans la région de conduction, s'ordonnant localement avec l'autre sodium dans une surstructure de paramètre  $a\sqrt{3}$  [16]. Par ailleurs, suivant cette hypothèse

de deux types de sodium, on peut se demander si les deux participent au mécanisme de conduction, ou bien si les 2/3 de sodium situés sur l'axe d'ordre 3 sont trop corrélés au magnésium pour diffuser.

Enfin, si on convient que l'influence du magnésium est due essentiellement à sa différence de charge par rapport à l'aluminium, son remplacement par du lithium deux fois moins chargé positivement aura des conséquences comparables mais dans d'autres proportions.



## CHAPITRE II

### ALUMINE $\beta''$ - Na, A STABILISATION MIXTE :

### MAGNESIUM, LITHIUM

#### I - PREPARATION - COMPOSITION

La forme alumine  $\beta''$ , stabilisée uniquement par le lithium, n'a pu être obtenue qu'en échantillon polycristallin comme par exemple les tubes frittés ayant été utilisés pour une détermination structurale sur poudre [4] [14].

Les mélanges ternaires  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $Li_2O$  n'ont donné naissance qu'à des monocristaux de la phase  $\beta$ . Par contre, en utilisant la méthode de préparation déjà décrite dans le cas de la stabilisation par le magnésium, il a été possible d'obtenir des cristaux d'alumine  $\beta''$  à partir d'un mélange de  $Li_2O$  et de  $MgO$  [15].

La proportion initiale des poudres ayant servi à la croissance de nos échantillons est, en rapports de poids :

24,38 %  $Na_2O$  ; 1,79 %  $MgO$  ; 0,67 %  $Li_2O$  ; 73,16 %  $Al_2O_3$ .

Le lithium peut prendre place facilement dans les plans de conduction par échange ionique dans des sels fondus à température modérée ; par contre, le lithium ne peut se fixer dans le bloc spinelle en tant qu'élément stabilisateur que durant la croissance cristalline à très haute température (1695°C).

La composition et la stoechiométrie des cristaux obtenus ont été déterminées par absorption atomique et par analyse de réactions nucléaires [15], qui permettent de mesurer en profondeur la distribution des différents éléments, tout en étant sensible aux atomes légers en présence de plus lourds. Ce sont des réactions de diffusion inélastique des protons avec émission instantanée

de rayons  $\gamma$ . En particulier, pour le lithium, la réaction est :  ${}^7\text{Li}(p,p'\gamma){}^7\text{Li}$  (il y a conservation du noyau). Des concentrations relatives ainsi mesurées, se déduit la composition par bloc spinelle : 1,54 Na ; 0,05 Li ; 0,83 Mg ; 10,7 Al ; 17,7 O.

La quantité d'oxygène a été calculée en équilibrant les charges. On peut aussi normaliser ces valeurs absolues en supposant que les sites cationiques du bloc spinelle sont occupés par  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  ; on obtient les valeurs suivantes : 1,48 Na ; 0,02 Li ; 0,79 Mg ; 10,2 Al ; 16,9 O.

La suite de notre étude montrera l'importance du rôle du lithium, bien qu'en très faible quantité, dans la phase  $\beta''$ . Il est nécessaire de prouver qu'il est bien dans la structure et de le localiser.

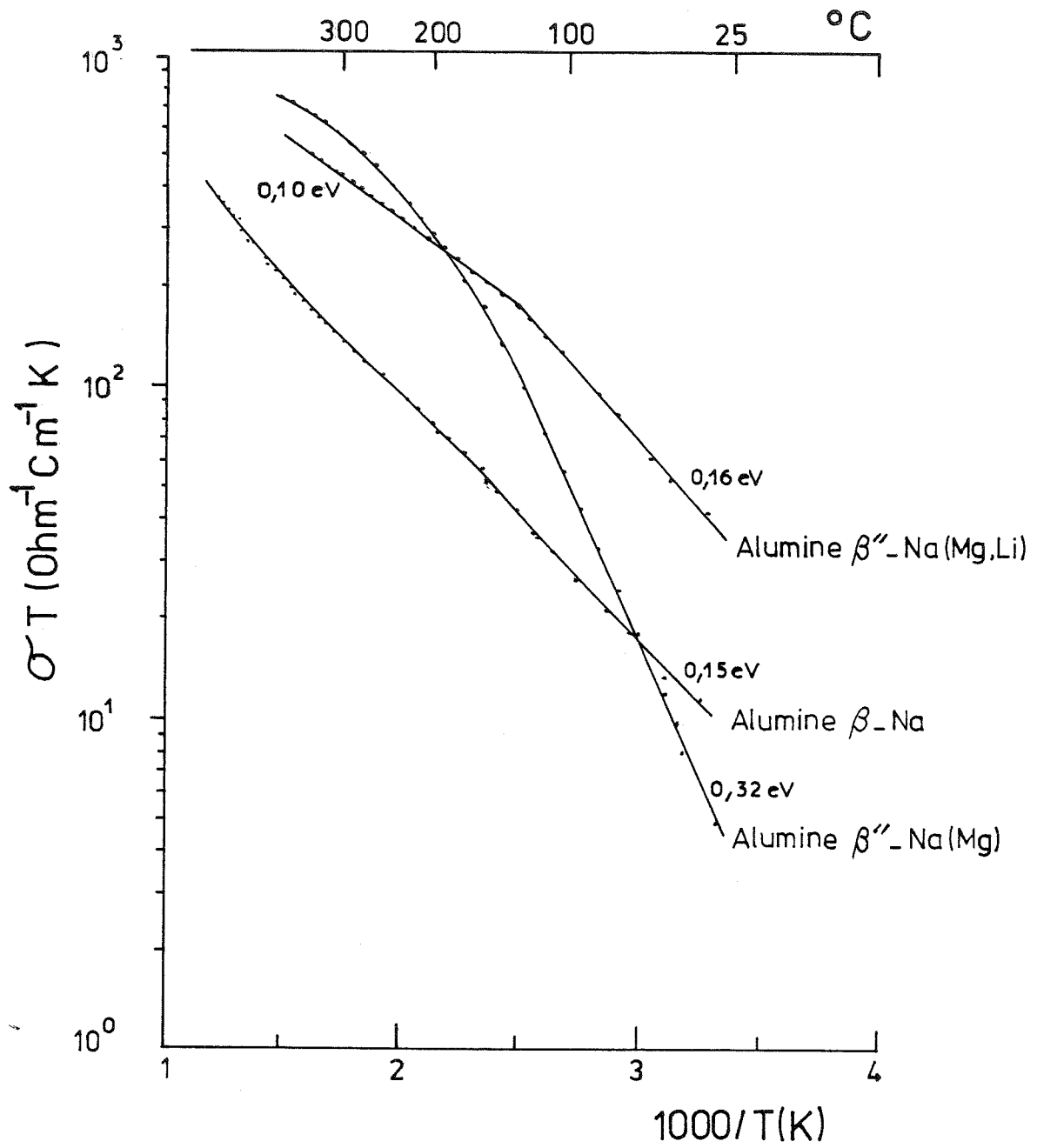
## II - MESURES DE CONDUCTIVITE

B. Dunn, W.L. Roth et collaborateurs ont effectué des mesures de conductivité en fonction de la température sur les cristaux que nous avons utilisés dans le cadre de notre travail [15] et [17]. La conductivité était mesurée, perpendiculairement à l'axe  $\vec{c}$ , à l'aide d'un pont d'impédance en courant alternatif avec des électrodes bloquantes en platine.

Les résultats indiquent des différences significatives entre l'alumine  $\beta''$ -Na stabilisée par le magnésium et le lithium et celle uniquement stabilisée par le magnésium.

A température ambiante, la conductivité de la première est de  $0,10 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  tandis que celle de la seconde est seulement de  $0,014\text{-}0,033 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Les courbes logarithmiques ( $\sigma T$ ) en fonction de  $(1/T)$  obtenues (figure I-6) dans le cas de la forme "MgO-LiO" consistent en deux lignes droites avec des énergies d'activation de 0,17 eV en dessous de 135°C et de 0,10 eV au-dessus de cette température.



Evolution des conductivités en fonction de la température.

Figure I-6



En ce qui concerne l'alumine  $\beta''$  stabilisée par le magnésium, l'énergie d'activation (0,32 eV) est presque constante en-dessous de 135°C, puis décroît régulièrement pour atteindre une valeur de 0,10 eV à 390°C.

L'alumine  $\beta''$  stabilisée par le magnésium et le lithium présente l'avantage d'une conductivité à la fois plus élevée pour des valeurs de température voisines de l'ambiante et plus stable lorsque la température varie.

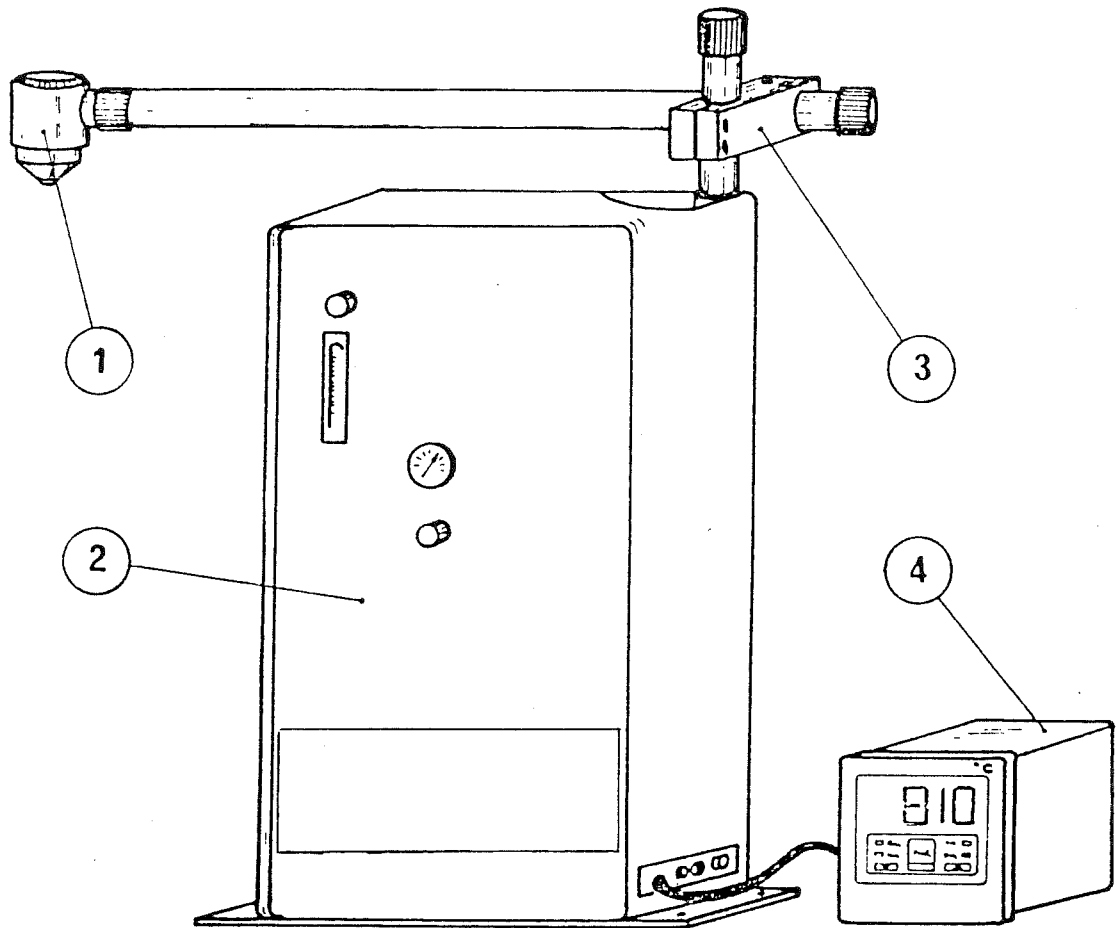
Contrairement à la phase  $\beta$ , le comportement de la conductivité en fonction de la température ne suit pas la loi d'Arrhénius dans le cas de l'alumine  $\beta''$ -Na ; ceci peut suggérer une différence dans l'établissement d'un ordre entre les atomes de sodium.

### III - VARIATION DES PARAMETRES DE MAILLE AVEC LA TEMPERATURE

#### III - 1 - Appareillage - Mesures

Les variations de paramètres de maille ont été mesurées à l'aide du diffractomètre 4 cercles Philips "PW 1100" équipé du dispositif haute température construit au laboratoire puis commercialisé [18]. Il permet de chauffer un monocristal jusqu'à 1 000°C, par l'intermédiaire d'un gaz chaud (l'argon dans notre cas), avec une précision d'environ un degré. Le gaz est amené, après régulation, dans une tête de chauffage et envoyé sur le cristal par l'intermédiaire d'une buse (figure I-7). Nous avons utilisé la radiation  $K\alpha_{1,2}$  du molybdène.

Sept groupes de réflexions ont été choisis à des angles suffisamment élevés, chacun de ces groupes étant composé de quatre réflexions équivalentes dont nous prendrons la moyenne en  $\theta$ . Nous nous sommes affranchis du zéro du cercle  $\theta$  en mesurant à chaque fois  $\theta$  et  $-\theta$ . Les paramètres de maille sont obtenus à l'aide d'un programme d'optimisation par moindres carrés.



Soufflette à haute température. Vue d'ensemble :

- [1] tête de chauffage
- [2] bloc d'alimentation
- [3] noix de réglage
- [4] régulateur de température

Figure I-7

### III - 2 - Résultats

Après une première excursion en température jusqu'à 800°C, nous avons restreint notre étude entre la température ambiante et 500°C, opérant par paliers successifs de 20° en 20°C.

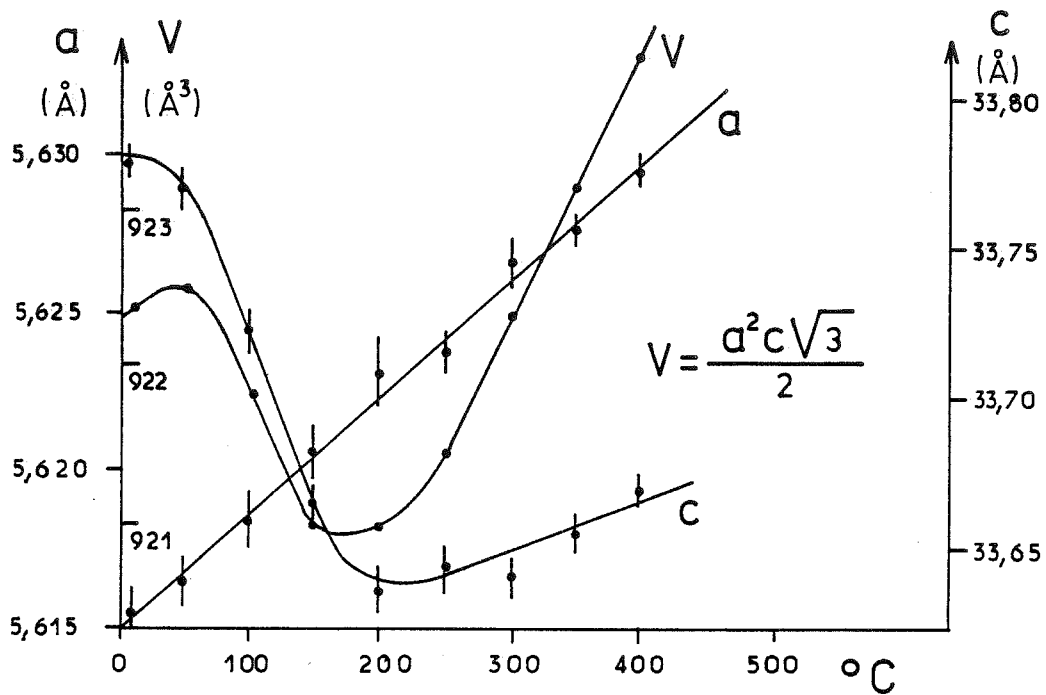
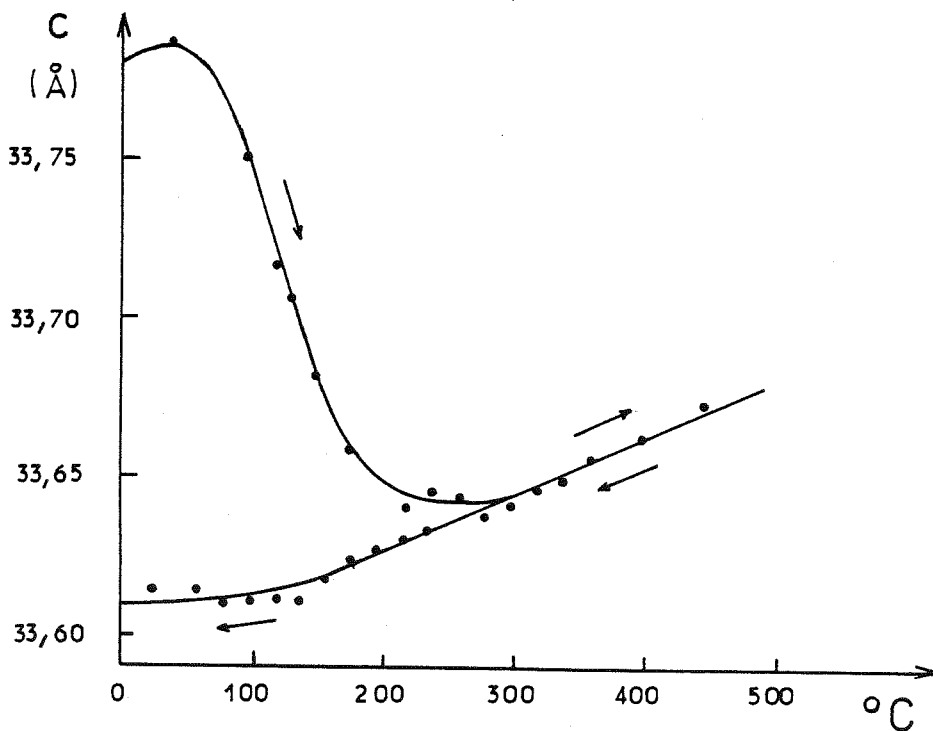
Les courbes thermiques correspondant à l'alumine  $\beta''$  stabilisée par le magnésium et le lithium sont représentées sur la figure I-8. Si le comportement du paramètre  $a$  est tout-à-fait normal,  $a$  croît de manière monotone avec la température, il n'en est pas de même pour le paramètre  $c$  dont la valeur diminue entre 40°C et 250°C pour ensuite croître de nouveau. Cette anomalie se traduit entre ces deux températures par une diminution relative  $\frac{\Delta c}{c}$  de 0,56 % et le point d'inflexion de la courbe représentative correspond à une température d'environ 130°C. Par ailleurs, si les premiers points de la courbe de descente se superposent bien avec ceux de la courbe de montée, les valeurs de  $c$  deviennent ensuite très différentes même si la courbe s'infléchit légèrement pour les températures proches de la température ambiante. Les valeurs de  $c$  à 22°C avant la montée et après la descente sont respectivement de 33,783(5) Å et de 33,614(4) Å.

Nous avons représenté sur la figure I-9 la variation du paramètre  $c$  pour les températures croissantes et décroissantes dans le cas de l'alumine  $\beta''$  stabilisée uniquement par le magnésium. Nous ne retrouvons pas l'anomalie précédente malgré une légère courbure de la branche montante.

La valeur du paramètre  $c$  à température ambiante (33,625 Å - 33,650 Å) est proche de celle trouvée après retour à 22°C pour le composé à stabilisation mixte (33,614 Å).

#### Variation en fonction du temps

Après avoir coupé le jet d'argon sur le cristal, nous avons relevé pendant un mois, à température et atmosphère ambiantes, quelques valeurs du paramètre  $c$  de la forme  $\beta''$  stabilisée par le magnésium et le lithium. La courbe obtenue (figure I-10) suit une forme exponentielle et la valeur de  $c$  atteint 33,779 Å après 30 jours, c'est-à-dire presque la valeur de départ (33,783 Å) avant le premier cycle de température. Un deuxième cycle a reproduit les mêmes résultats.

Alumine  $\beta''$ -Na(Mg,Li)

Variation des paramètres de maille avec la température.

Figure I-8

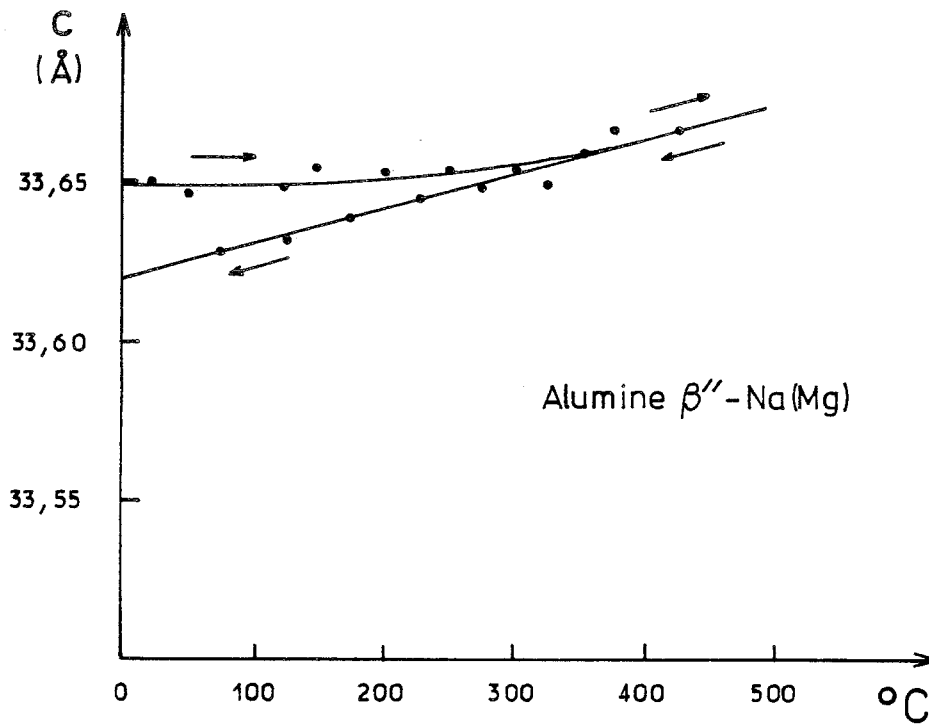
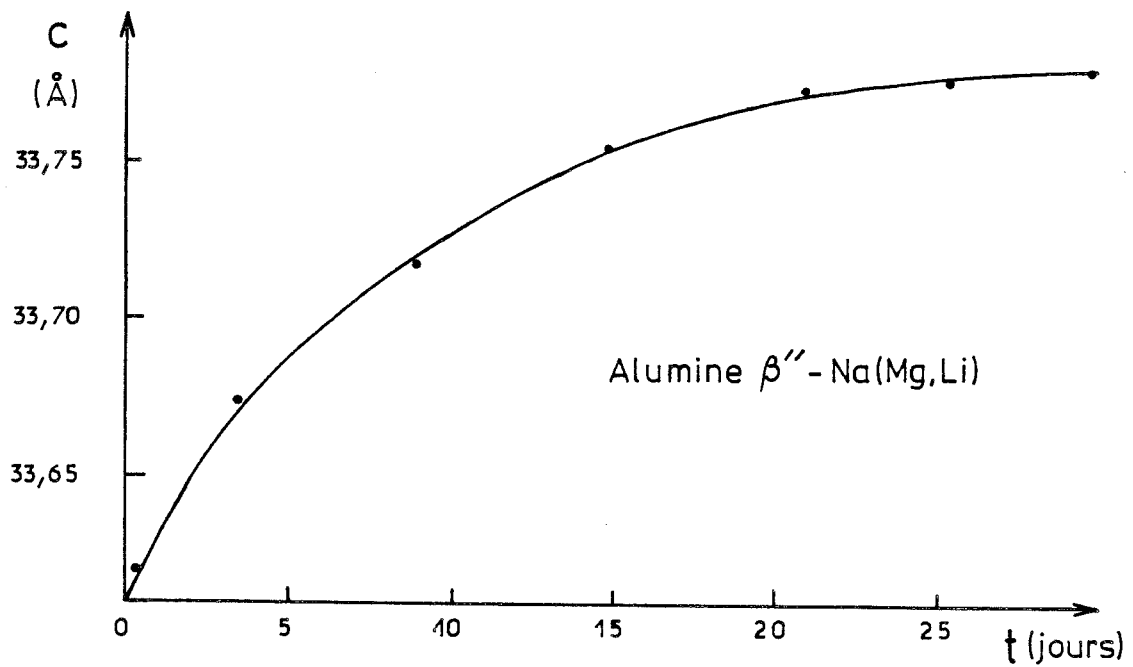


Figure I-9



Variation du paramètre c en fonction du temps.

Figure I-10

### III - 3 - Discussion

Nous avons mis en évidence une anomalie dans la variation, en fonction de la température du paramètre  $c$  de l'alumine  $\beta$ -Na stabilisée par le magnésium et le lithium ; cette anomalie n'existe pas pour la forme uniquement stabilisée par le magnésium et pourrait donc être liée à la présence du lithium. D'autre part, ce phénomène est très lentement réversible et le paramètre  $c$  retrouve à peu près sa valeur initiale un mois après le retour à température ambiante.

Cette anomalie peut être expliquée de plusieurs manières :

. Soit par une transition ordre-désordre due à un arrangement entre les cations dans la zone de conduction ; les atomes de sodium s'ordonneraient alors sur des sites cristallographiques différents, en corrélation peut-être, avec les atomes de magnésium et de lithium répartis à l'intérieur des blocs spinelle .

. Soit par une désorption d'eau provenant de la région de conduction ; cette eau pourrait être induite par la présence de lithium dans cette zone [19] [20] et [21]. Les atomes de lithium ne seraient pas dans ce cas des éléments stabilisateurs mais plutôt des cations conducteurs.

La température moyenne de 130°C à laquelle intervient la variation anormale du paramètre  $c$  et la lente réversibilité observée dans des conditions ambiantes font plutôt penser à la présence d'eau.

## IV - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

### IV - 1 - Dispositif expérimental et mesures

Nous avons utilisé un appareillage Setaram de thermoanalyse simple mais suffisamment précis pour nos mesures (la sensibilité absolue est légèrement inférieure à 0,1 mg) ; cet ensemble comprend (figure I-11) :

# thermoanalyseur ATG - DTG

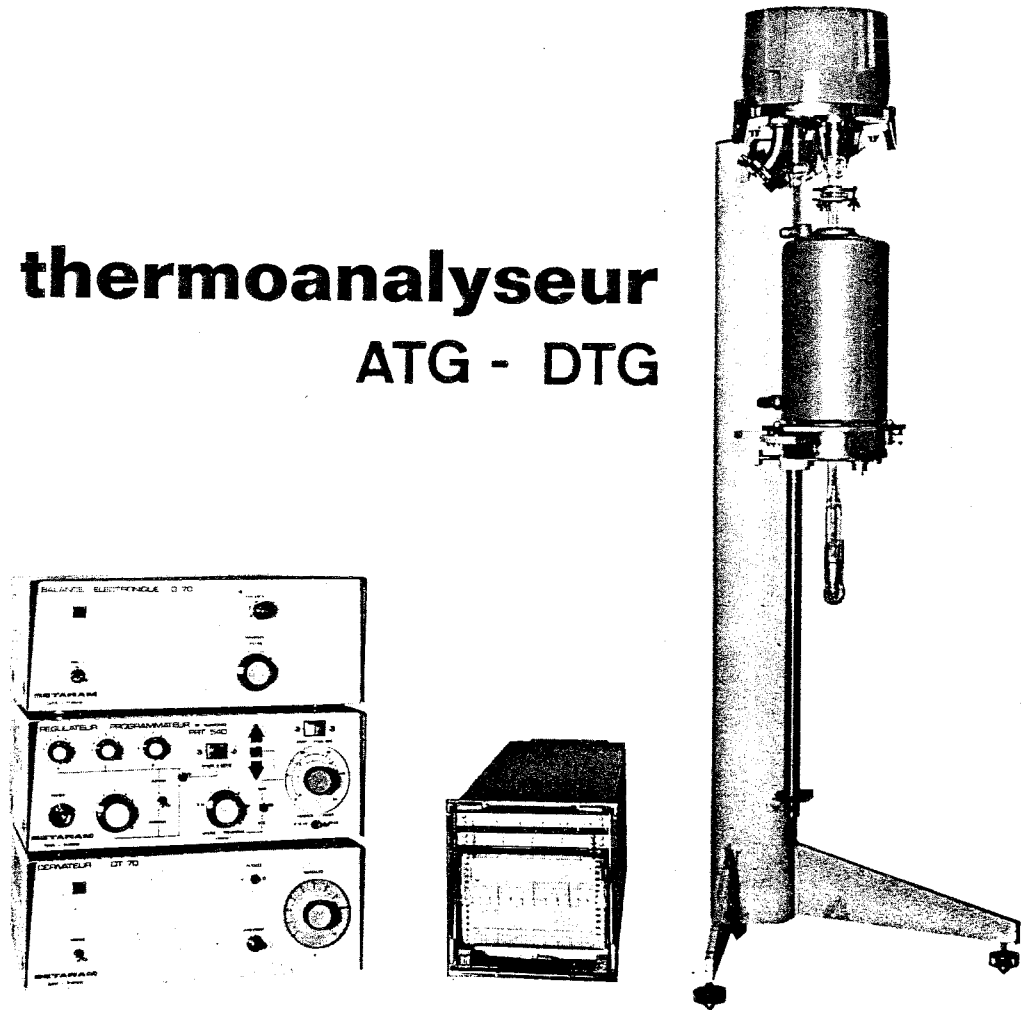


Figure I-11

- une balance électronique, à fléau articulé sur un ruban de torsion tendu entre deux ressorts.

- un dérivateur analogique permettant, par exemple, d'extraire un signal rapide d'un signal lent et plus généralement d'indiquer les variations d'allures.

- un régulateur programmeur autorisant des vitesses de montée ou de descente allant de 50 à 500 degrés/heure.

- un four permettant d'atteindre la température de 1000°C à l'intérieur du tube laboratoire ; deux couples thermoélectriques sont disposés près de l'élément chauffant entre celui-ci et le tube, l'un pour la régulation, l'autre pour la mesure.

Le porte-échantillon et la tare sont isolés dans des tubes, l'ensemble étant hermétique permet d'assurer la mise sous vide ou une circulation de gaz. Une nacelle contenant l'échantillon est suspendue à l'extrémité du fléau par l'intermédiaire de fines tiges de quartz. Nous avons diminué le diamètre de base de cette nacelle, afin de minimiser la dérive observée dans la lecture du poids et provoquée par un effet de paroi, dû au gradient thermique existant à l'intérieur du tube expérimental.

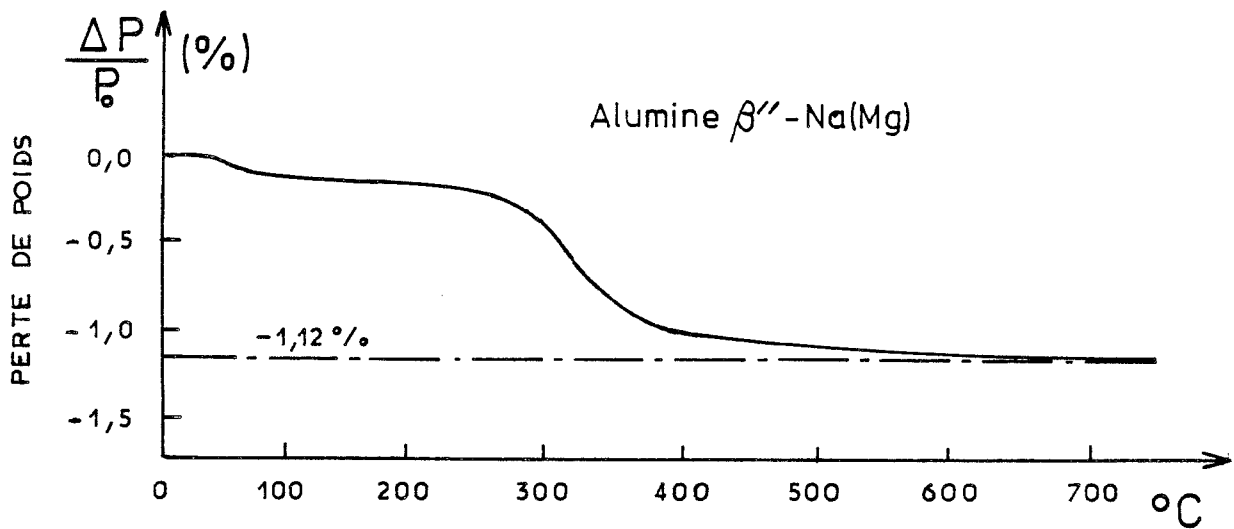
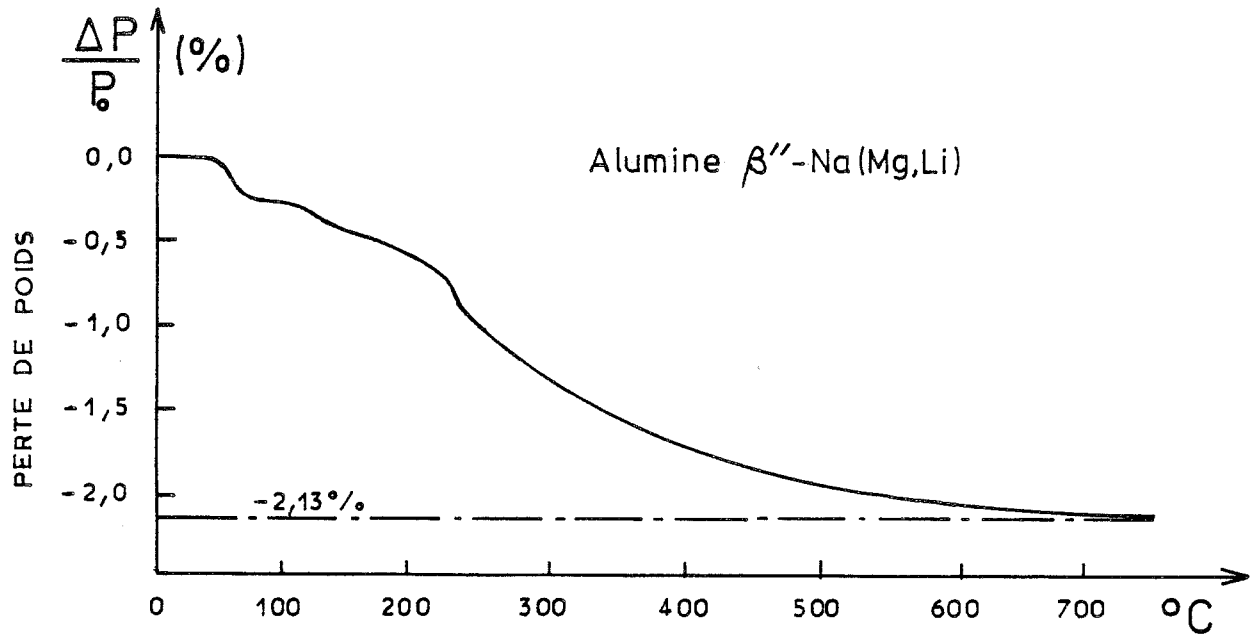
#### . Variation en fonction de la température

Nous avons comparé les variations de masse d'échantillons d'alumine  $\beta$ -Na, stabilisée soit par le lithium et le magnésium, soit par le magnésium uniquement.

Pour chaque expérience, nous avons sélectionné environ 40 mg de petits monocristaux que nous avons chauffés dans l'atmosphère ambiante jusqu'à 800°C, à la vitesse constante de 400°C/heure, puis refroidis de même jusqu'à 20°C.

Sur les courbes de la figure I-12, nous constatons que l'alumine  $\beta$ -Na à stabilisation mixte a perdu 2,13 % de son poids pendant la montée en





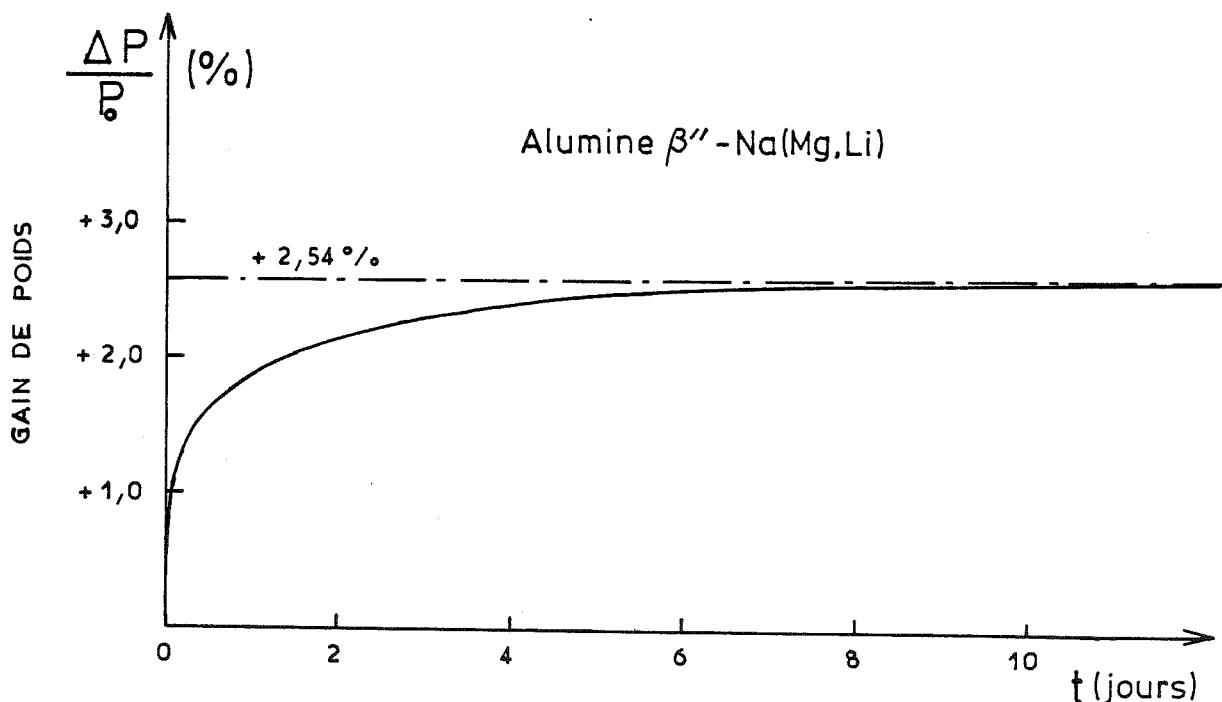
Courbes de déshydratation en fonction de la température.

Figure I-12

température. Après une première diminution vers 60°C, correspondant probablement à de l'humidité à la surface de l'échantillon, le poids décroît à vitesse irrégulière avec un maximum autour de 230°C.

Les paliers sont beaucoup plus marqués dans le cas de l'alumine  $\beta''$ -Na stabilisée par le magnésium ; la perte de poids est la plus rapide à 320°C et représente entre 20°C et 800°C un pourcentage de 1,12 % du poids initial. Comparativement, l'alumine  $\beta''$  à stabilisation mixte perd donc presque deux fois plus de poids. Enfin, le retour à température ambiante en 2h30 ne donne lieu à aucune augmentation sensible de masse.

Variation en fonction du temps



Courbe de réhydratation en fonction du temps, à température ambiante.

Figure I-13

Après avoir installé une coupelle contenant quelques cm<sup>3</sup> d'eau à l'extrémité inférieure du tube laboratoire, nous avons enregistré pendant une dizaine de jours le poids pris, dans une atmosphère saturée d'eau, par l'échantillon stabilisé par le magnésium et le lithium.

Sur la figure I-13, nous voyons que la courbe d'augmentation de masse en fonction du temps a une allure pouvant être bien décrite par un modèle, somme de deux exponentielles, optimisé par moindres carrés avec un facteur de véracité R = 0,9 % :

$$\frac{\Delta P}{P_0} = -1,36(3)e^{-\frac{t}{0,130(5)}} - 1,16(1)e^{-\frac{t}{2,04(8)}} + 2,54(1)$$

$$R = \frac{\sum ||\Delta P| - |\Delta P_m||}{\sum |\Delta P|}$$

t - Temps en jours.

P<sub>0</sub> - Poids total de l'échantillon avant déshydratation.

ΔP - Gain en poids mesuré depuis le temps initial de reprise de poids.

ΔP<sub>m</sub> - Gain en poids calculé à partir du modèle.

$\frac{\Delta P}{P_0}$  - Fraction de poids regagnée (%).

Les valeurs entre parenthèses représentent la précision du dernier chiffre significatif. (Un premier essai avec une seule fonction exponentielle conduisait à un facteur de véracité "R" beaucoup plus élevé, de l'ordre de 12 %).

#### IV - 2 - Interprétation des résultats

Depuis plus de dix années, de nombreux auteurs ont signalé le caractère hygroscopique des aluminates β et β' [22] à [31]. Des études récentes ont montré que l'eau se dépose non seulement à la surface des échantillons, mais pénètre aussi plus profondément le long des craquelures et des grains et

diffuse à l'échelle moléculaire dans les plans de conduction [29]. La quantité d'eau absorbée dépend de plusieurs facteurs : température et taux d'humidité ambiants, dimension des monocristaux ou taille des grains pour une poudre. Elle dépend aussi de la phase ( $\beta$  ou  $\beta''$ ) et du cation conducteur ; l'alumine  $\beta$  au lithium contient plus d'eau que celle au sodium, tandis que l'absorption d'eau est presque nulle pour les cations  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  ou  $\text{Tl}^+$ .

Une étude faite sur des monocristaux d'alumine  $\beta$ -Na montre qu'il existe deux phénomènes distincts d'absorption [32]. Un processus rapide, prenant quelques heures pour que l'eau pénètre de quelques microns à l'intérieur du cristal ; en effet, ce ne peut pas être uniquement de l'eau restant à la surface car cela représenterait une couche beaucoup trop épaisse à la périphérie de l'échantillon. Cette première étape correspond à peu près à 1 % du gain en poids. Un deuxième processus, beaucoup plus lent, contrôle le remplissage des régions loin des bords du cristal et aboutit à 1,1 molécule d'eau par plan de conduction pour une maille hexagonale.

Nos mesures effectuées sur monocristaux d'alumine  $\beta''$ -Na stabilisée uniquement par le magnésium, indiquent que la perte de masse des cristaux est de 0,14 % vers 60°C, ce qui correspond très probablement à l'humidité à la surface des échantillons. Le reste de l'eau désorbant à 320°C et que nous supposons diffuser à l'intérieur du cristal, représente un total de 0,33  $\text{H}_2\text{O}$  par plan de conduction.

Les valeurs trouvées dans la littérature varient entre 0,2 pour des monocristaux stabilisés par le zinc [21] et 0,7 pour des poudres stabilisées par le lithium [27].

En ce qui concerne l'alumine  $\beta''$ -Na, à stabilisation mixte magnésium-lithium et pour des monocristaux de dimensions comparables, nous avons trouvé que l'humidité à la surface des échantillons correspond à 0,24 % de la masse totale et disparaît vers 60°C. Le reste de l'eau (1,89 %) désorbe progressivement en plusieurs paliers de température, bien que ceux-ci soient peu marqués. Le premier, vers 120°C, peut être interprété comme étant dû à de l'eau piégée dans

des défauts, craquelures et grains à proximité de la surface. Un deuxième palier, plus important, se situe à l'intérieur d'une grande plage de températures mais atteignant son maximum à 235°C ; cette diminution progressive de poids correspond au total à 0,6 H<sub>2</sub>O par plan de conduction. La lente désorption peut s'expliquer par la localisation des molécules d'eau sur plusieurs sites cristallins ayant des environnements différents.

La variation de poids est réversible et l'étude en fonction du temps montre que nous sommes bien en présence de deux processus d'absorption de l'eau. L'un est très rapide avec une constante de temps de 3h et permet à l'échantillon de récupérer 1,36 % de sa masse initiale avant déshydratation. L'autre, beaucoup plus lent, a une constante de temps de deux jours et conduit à une absorption totale de 0,4 molécule d'eau par plan, ce qui correspond à une augmentation de masse de 1,16 %.

Nous constatons que la quantité d'eau absorbée la deuxième fois est supérieure au pourcentage d'eau désorbée (2,54 % au lieu de 2,13 %) ; en effet, les cristaux n'ont été placés en atmosphère saturée d'eau qu'après la déshydratation.

L'absorption d'eau la plus lente correspond à la quantité d'eau perdue au-dessus de 235°C, et donc aux molécules H<sub>2</sub>O les plus liées à la structure cristalline.

#### IV - 3 - Conclusion

L'alumine β"-Na stabilisée par le magnésium et contenant du lithium, absorbe ou désorbe à peu près deux fois plus d'eau que l'alumine β" uniquement stabilisée par le magnésium. Ce fait confirme les résultats de la littérature concernant le caractère très hygroscopique des alumines β et β" contenant du lithium en tant que cation diffuseur dans les plans de conduction. Notre analyse fait apparaître une contradiction importante.

D'une part, nous avons supposé que l'alumine  $\beta''$ -Na que nous étudions était stabilisée par le magnésium et le lithium ; c'est-à-dire que des atomes de lithium et de magnésium partagent avec l'aluminium, quelques sites tétraédriques à l'intérieur des blocs spinelle . Cette hypothèse est supportée par les conditions d'élaboration et de croissance à haute température de ces cristaux.

D'autre part, si les molécules d'eau supplémentaires sont induites par le lithium, il est difficile de comprendre comment ces molécules peuvent diffuser dans les plans de conduction alors que le lithium serait fixé à l'intérieur des blocs spinelle.

Ceci montre l'importance de la localisation des atomes de lithium dans la structure de l'alumine  $\beta''$ . Elle permettra de mieux comprendre l'effet du lithium soit en tant qu'élément stabilisateur, soit en tant que cation diffuseur, en relation avec l'introduction de l'eau qu'il favorise.

## V - ETUDE STRUCTURALE

### V - 1 - Méthodes expérimentales

Lorsque les rapports entre les facteurs de forme sont différents des rapports entre les longueurs de diffusion pour les atomes d'une structure, l'utilisation simultanée de la diffraction des rayons X et des neutrons permet par comparaison d'apporter de nouvelles informations quant à la localisation et à l'occupation d'un atome sur un site cristallographique. Par exemple, il n'est pas possible de différencier  $Mg^{++}$  et  $Al^{3+}$  par les rayons X où  $f(Al^{3+}) = f(Mg^{2+}) = 10$  à  $\theta = 0$  ; de même  $f(Li^+) = 2$  à  $\theta = 0$  rend peu diffusif le lithium. Aux neutrons, la séparation est nette :  $\frac{b(Al)}{b(Mg)} \approx 0,65$  et le lithium se voit beaucoup mieux :  $b(Li) = -0,214 \times 10^{-12}$  cm comparé à  $b(Al) = 0,3449 \times 10^{-12}$  cm.

### - Diffraction des rayons X

Les cristaux d'alumine  $\beta''$  ayant la forme de plaquettes, nous avons sélectionné ceux dont l'épaisseur n'était pas trop éloignée des autres dimensions, c'est-à-dire pour notre échantillon : 0,3 x 0,2 x 0,06 mm.

Les clichés obtenus à l'aide d'une caméra de précession indiquent que le cristal utilisé est pur de toute autre phase et que les taches de diffraction sont fines, respectant la condition :  $-h + k + l = 3n$  du groupe d'espace  $R\bar{3}m$  qui avait été choisi pour la structure de l'alumine  $\beta''$  stabilisée par le magnésium.

L'appareillage utilisé est un diffractomètre quatre-cercles CAD4, ENRAF NONIUS avec une géométrie d'angles moins classique, l'angle Kappa remplaçant l'angle Chi (figure I-14) ; l'ensemble est piloté par un ordinateur PDP8, la réduction des données étant effectuée à l'aide d'un PDP11.

La longueur d'onde était celle du molybdène ( $K\alpha_1, \alpha_2$ ). Le coefficient d'absorption calculé ( $\mu = 11 \text{ cm}^{-1}$ ) est suffisamment important pour ne pas être négligé et nous avons utilisé une procédure du CAD4 déterminant, dans le cas d'un cristal en forme de plaquette, la position correspondant au minimum d'absorption.

Nous avons mesuré 5619 réflexions par balayage  $\omega$  dans un domaine angulaire s'étendant jusqu'à  $2\theta = 80^\circ$ . 1037 réflexions indépendantes étaient obtenues en faisant la moyenne des intensités équivalentes dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , avec un facteur d'agrément entre réflexions équivalentes de 2 % qui traduit la bonne qualité des mesures.

### - Diffraction des neutrons

Cette étude a fait l'objet d'une proposition acceptée par l'Institut Laue-Langevin. L'appareil utilisé (D9) est un diffractomètre quatre-cercles classique, situé près d'une source chaude ; le domaine de longueur d'onde varie de 0,4 à 0,8 Å et nous avons choisi  $\lambda = 0,841 \text{ Å}$ , relativement proche du molybdène

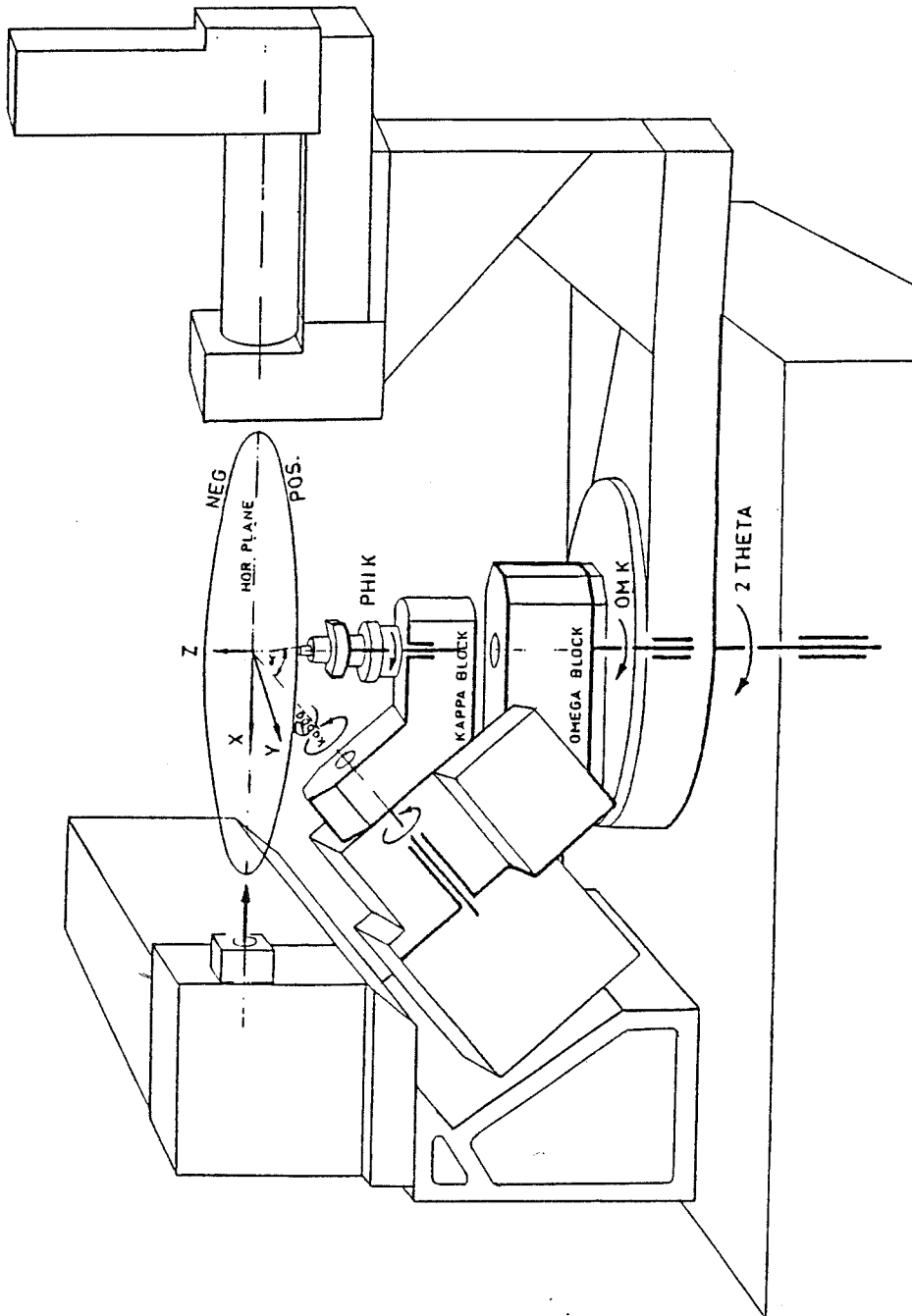


Figure I-14



aux rayons X. L'ensemble, entièrement automatisé, est contrôlé par un PDP11 permettant le transfert des informations vers l'ordinateur principal de l'I.L.L.

Dans le même lot où nous avons choisi l'échantillon pour la structure aux rayons X, nous avons sélectionné un cristal unique, de dimensions :  $2 \times 1,5 \times 0,9$  mm. Le coefficient d'absorption des neutrons est négligeable et nous avons obtenu un groupe de 778 réflexions indépendantes, moyennées dans le groupe  $R\bar{3}m$ , à partir d'une collecte de 1390 intensités, effectuée jusqu'à  $2\theta_{\max} = 120^\circ$  ; le facteur d'agrément entre réflexions équivalentes est de 1,7 %. Un examen systématique de toutes les réflexions équivalentes à l'intérieur d'un petit domaine en  $\theta$  nous a permis de confirmer le groupe d'espace.

## V - 2 - Résultats

Que ce soit pour les données obtenues par diffraction des rayons X ou par diffraction des neutrons, nous sommes partis du modèle proposé par W.L Roth et collaborateurs dans le cas de l'alumine  $\beta$  au sodium, stabilisée par le magnésium [5]. Ce modèle comporte un seul site de sodium en position 18h en dehors de l'axe d'ordre 3 ; nous l'avons optimisé en affinant par moindres carrés les paramètres d'échelle, de positions, d'occupations ainsi que les facteurs de température anisotropes. La convergence s'obtient aux rayons X comme aux neutrons avec des indices de confiance avoisinant 3 % et les valeurs finales de tous les paramètres sont indiquées dans le tableau I-1. Les tableaux I-2 et I-3 permettent la comparaison avec les résultats obtenus pour la forme uniquement stabilisée par le magnésium, concernant les paramètres cristallins et les distances interatomiques.

Tout au long des affinements, nous avons utilisé des poids inversement proportionnels au carré des déviations standard, correspondant à la statistique des observations tenant compte de la stabilité expérimentale :

$$\sigma_{RX}(F_o^2) = \sqrt{\sigma^2(I) + (0,02I)^2} / LP$$

TABLEAU I-1

Paramètres structuraux de l'alumine  $\beta$ -Na<sup>+</sup>,  
stabilisée par Mg<sup>2+</sup>-Li<sup>+</sup> - Modèle à un site de sodium

(Les valeurs supérieures ont été obtenues par diffraction neutronique  
et les valeurs inférieures par diffraction des rayons X)

Facteur anisotrope :  $T = \text{EXP} - 2\pi^2 (\sum_{ij} H_i H_j A_i^* A_j^* U_{ij})$  ;  $U_{11} = U_{22}$  ;  $U_{13} = -U_{23}$   
y = -x Paramètres thermiques x 10<sup>5</sup>

Atome	Site	Facteur d'occupa- tion	x	z	U(11)	U(33)	U(12)	U(13)
Al(1)	18(h)	1,0	0,1671(2)	-0,07090(3)	335(30)	511(33)	159(40)	33(20)
		1,0	0,1674(1)	-0,07078(1)	244(12)	604(16)	126(13)	5(6)
Al(2)	6(c)	0,347(5)	0	0,35017(6)	177(48)	276(66)	U <sub>11/2</sub>	0
		0,328(2)	0	0,35017(2)	284(21)	536(30)	U <sub>11/2</sub>	0
Al(3)	6(c)	0,334(5)	0	0,44986(6)	443(59)	279(69)	U <sub>11/2</sub>	0
		0,336(2)	0	0,44998(2)	403(21)	309(28)	U <sub>11/2</sub>	0
Al(4)	3(a)	0,168(4)	0	0	392(85)	443(109)	U <sub>11/2</sub>	0
		0,168(1)	0	0	287(29)	483(41)	U <sub>11/2</sub>	0
O(1)	18(h)	1,007(9)	0,1544(1)	0,03421(2)	547(23)	596(23)	156(26)	-121(12)
		1,031(6)	0,1544(2)	0,03403(3)	598(27)	714(34)	236(29)	-100(14)
O(2)	18(h)	1,016(10)	0,1631(1)	0,23531(2)	408(19)	809(24)	193(23)	66(12)
		1,027(6)	0,1633(2)	0,23558(3)	406(25)	894(35)	189(27)	72(13)
O(3)	6(c)	0,335(4)	0	0,29530(5)	433(43)	844(57)	U <sub>11/2</sub>	0
		0,334(3)	0	0,29559(5)	403(34)	948(62)	U <sub>11/2</sub>	0
O(4)	6(c)	0,340(4)	0	0,09669(5)	416(35)	898(60)	U <sub>11/2</sub>	0
		0,334(4)	0	0,09639(5)	445(42)	951(68)	U <sub>11/2</sub>	0
O(5)	3(b)	0,167(3)	0	1/2	5970(234)	145(85)	U <sub>11/2</sub>	0
		0,180(3)	0	1/2	5638(262)	685(122)	U <sub>11/2</sub>	0
Na	18(h)	0,346(10)	0,7149(15)	0,1627(2)	8215(762)	2763(325)	2090(618)	1620(263)
		0,335(5)	0,7147(41)	0,1623(2)	9006(941)	5482(295)	454(463)	2535(518)

	R(F <sup>2</sup> )	R <sub>w</sub>		R(F <sup>2</sup> )	R <sub>w</sub>
Neutrons	4,7 %	2,8 %	Rayons X	3,8 %	4,1 %

TABLEAU I-2

Paramètres structuraux de l'alumine  $\beta$ -Na, obtenus par diffraction neutronique  
Modèle à un site de sodium

(Les valeurs supérieures sont celles de la phase stabilisée par  $Mg^{2+}-Li^+$   
 et les valeurs inférieures par  $Mg^{2+}$ )

$$y = -x$$

$$U_{11} = U_{22}$$

$$U_{13} = -U_{23}$$

Atome	Site	Facteur d'occupation	x	z	U11	U33	U12	U13
Al(1)	18h	1,0	0,1671(2)	-0,07090(3)	335(30)	511(33)	159(40)	33(20)
		1,005(8)	0,1671(1)	-0,0714(0)	326(66)	570(83)	169(89)	-7(19)
Al(2)	6c	0,347(5)	0	0,35017(6)	177(48)	276(66)	$U_{11}/2$	0
		0,403(4)		0,3501(2)	333(67)	529(100)	$U_{11}/2$	0
Al(3)	6c	0,334(5)	0	0,44986(6)	443(59)	279(69)	$U_{11}/2$	0
		0,340(3)		0,4498(1)	385(80)	374(128)	$U_{11}/2$	0
Al(4)	3a	0,168(4)	0	0	392(85)	443(109)	$U_{11}/2$	0
		0,163(2)	0	0	320(100)	382(182)	$U_{11}/2$	0
O(1)	18h	1,007(9)	0,1544(1)	0,03421(2)	547(23)	596(23)	156(26)	-121(12)
		0,991(8)	0,1538(1)	0,03458(2)	664(37)	764(50)	231(44)	-103(13)
O(2)	18h	1,016(10)	0,1631(1)	0,23531(2)	408(19)	809(24)	193(23)	66(12)
		0,993(9)	0,1630(1)	0,23468(2)	508(38)	909(56)	237(44)	61(12)
O(3)	6c	0,335(4)	0	0,29530(5)	433(43)	844(57)	$U_{11}/2$	0
		0,331(3)		0,29490(4)	518(54)	1115(85)	$U_{11}/2$	0
O(4)	6c	0,340(4)	0	0,09669(5)	416(35)	898(60)	$U_{11}/2$	0
		0,330(3)		0,09776(3)	504(53)	857(81)	$U_{11}/2$	0
O(5)	3b	0,167(3)	0	1/2	5970(234)	145(85)	$U_{11}/2$	0
		0,177(2)	0	1/2	5592(150)	475(148)	$U_{11}/2$	0
Na	18h	0,346(10)	0,7149(15)	0,1627(2)	8215(762)	2763(325)	2090(618)	1620(263)
		0,276(8)	0,7210(14)	0,1621(2)	12737(1110)	1920(440)	-7979(2500)	3320(490)

TABLEAU I-3

Alumine  $\beta''$ -NaDistances interatomiques d'après les résultats de la diffraction neutronique

	Stabilisée par ( $Mg^{2+}$ - $Li^+$ )	Stabilisée par ( $Mg^2$ )
<u>Al(1) octaèdre</u>		
-0(1)	(x2) 2,000(3)	(x2) 1,995
-0(2)	(x2) 1,848(3)	(x2) 1,848
-0(3)	1,963(3)	1,961
-0(4)	1,847(3)	1,853
Moyenne	1,918(3)	1,917
<u>Al(4) octaèdre</u>		
-0(1)	(x6) 1,897(2)	(x6) 1,896
<u>Al(2) tétraèdre</u>		
-0(1)	(x3) 1,840(3)	(x3) 1,847
-0(3)	1,853(4)	1,854
Moyenne	1,843(3)	1,849
<u>Al(3) tétraèdre</u>		
-0(2)	(x3) 1,772(4)	(x3) 1,763
-0(5)	1,693(3)	1,687
Moyenne	1,752(3)	1,744
<u>Na(18h)</u>		
-0(2)	(x2) 2,602(7) 3,003(8)	(x2) 2,504 2,930
-0(4)	2,541(8)	2,576
-0(5)	(x2) 3,043(9) 3,721(10)	(x2) 3,036 3,749

$$\sigma_N(F_0^2) = \sqrt{\sigma^2(I) + (0,01I)^2} / L$$

$$w(F_0^2) = 1/\sigma^2(F_0^2)$$

où :

- $F_0$  = Facteur de structure expérimental
- $I$  = Intensité observée
- $L$  = Facteur de Lorentz
- $P$  = Facteur de polarisation (rayons X)

La fonction minimisée et les facteurs de véracité sont :

$$M = \sum w (|F_0|^2 - |F_{calc}|^2)^2$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w (|F_0|^2 - |F_{calc}|^2)^2}{\sum w |F_0|^4}}$$

$$R = \frac{\sum ||F_0|^2 - |F_{calc}|^2|}{\sum |F_0|^2}$$

Les paramètres de maille ont été déterminés par affinement à partir de réflexions choisies à  $\theta$  élevé.

La comparaison des résultats obtenus montre, à part quelques différences que nous étudierons de plus près, une forte similitude des paramètres provenant de la diffraction des rayons X et des neutrons. Les paramètres thermiques ont les écarts les plus grands, ceux-ci étant quelquefois supérieurs aux déviations standard.

Néanmoins, quelques valeurs sont nettement différentes de celles obtenues par W.L. Roth et le tableau I-4 regroupe les différences principales qui serviront par la suite à notre interprétation.

TABLEAU I-4

Paramètres de maille

2.	a = 5,626(4) Å	c = 33,77(4) Å
3.	a = 5,623(1) Å	c = 33,591(6) Å

Paramètres structuraux

	Site	Facteur d'occupation théorique	Facteur d'occupation réel	Nb d'atomes par bloc spinelle	x	z	
1.	Al(2)	6 c	0,333	0,328(2)	1,968(12)	0	0,35017(2)
2.		6 c	0,333	0,347(5)	2,082(30)	0	0,35017(6)
3.		6 c	0,333	0,403(4)	2,418(24)	0	0,3501(1)
1.	Na	18 h	1,000	0,335(5)	2,010(30)	0,7147(41)	0,1623(2)
2.		18 h	1,000	0,346(10)	2,076(60)	0,7149(15)	0,1627(2)
3.		18 h	1,000	0,276(8)	1,656(48)	0,7210(14)	0,1621(2)

Distances interatomiques

		2.	3.
Al(2)	- O(1)	1,840(3) x 3	1,847 x 3
	- O(3)	1,853(4)	1,854
	Moyenne	$\frac{1,843(2) \text{ Å}}{\quad}$	$\frac{1,849 \text{ Å}}{\quad}$

1. Alumine  $\beta''$ -Na (Mg - Li) par diffraction des rayons X
2. Alumine  $\beta''$ -Na (Mg - Li) par diffraction des neutrons
3. Alumine  $\beta''$ -Na (Mg) par diffraction des neutrons (W.L. Roth)

Les atomes d'aluminium Al(2) sont sur des sites tétraédriques 6c ce qui correspond à deux atomes par bloc spinelle. Dans le cas de la structure de l'alumine  $\beta''$  contenant du magnésium et du lithium, nous avons trouvé 1,968(12) par affinement du modèle obtenu par diffraction des rayons X et 2,082(30) par diffraction des neutrons.

Roth avait trouvé 2,418(24) aux neutrons pour l'alumine  $\beta''$  stabilisée par le magnésium, il a expliqué cette valeur anormale par le fait que quelques atomes de magnésium remplacent l'aluminium sur ce site, augmentant son occupation apparente car la longueur de diffusion du magnésium est plus grande que celle de l'aluminium.

En effet, écrivons le facteur de structure dans le cas de la diffraction des neutrons, pour un site 6c uniquement occupé par des atomes d'aluminium :

$$F_{\vec{H}} = p b_{Al} \sum_{i=1}^6 e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{X}_i}$$

$b_{Al}$  est indépendant de  $\vec{H}$  et  $p$  est le taux d'occupation du site ( $p = 1$ , si chaque position équivalente est occupée en moyenne par un atome).

$$p = \frac{\text{Facteur d'occupation réel}}{\text{Facteur d'occupation théorique}}$$

si, maintenant, 3x atomes parmi les 6 équivalents sont remplacés de manière aléatoire par des atomes de magnésium, la fraction d'atomes d'aluminium ne sera plus que de  $\frac{6-3x}{6}$  et le facteur de structure correspondant s'écrira :

$$F_{\vec{H}} = p \left[ \frac{3x}{6} b_{Mg} + \frac{6-3x}{6} b_{Al} \right] \sum_{i=1}^6 e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{X}_i}$$

et, mettant  $b_{Al}$  en facteur :

$$F_H' = p b_{Al} \left[ \frac{3x}{6} \cdot \frac{b_{Mg}}{b_{Al}} + \frac{(6-3x)}{6} \right] \sum_{i=1}^6 e^{2\pi i H \cdot X_i}$$

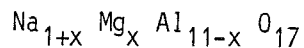
On définit un taux d'occupation apparent :

$$p' = p \left( \frac{3x}{6} \cdot \frac{b_{Mg}}{b_{Al}} + \frac{6-3x}{6} \right)$$

$p'$  remplace  $p$ , lorsque le site  $6c$  est décrit en utilisant uniquement la longueur de diffusion de l'aluminium. Si chaque position est occupée par un atome, on aura  $p = 1$  et le nombre apparent d'atomes sera de  $6p'$  au lieu de 6. On appelle  $n_{Al}$ , le nombre apparent d'atomes par bloc spinelle obtenu par affinement ( $n_{Al} = 2p'$ ), d'où :

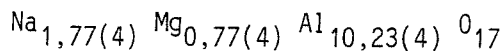
$$n_{Al} = x \cdot \frac{b_{Mg}}{b_{Al}} + (2-x)$$

$x$  est le nombre d'atomes de magnésium par bloc spinelle. On obtient  $x = 0,77(4)$  pour l'alumine  $\beta''$  uniquement stabilisée par le magnésium (Roth et collaborateurs [5]). La composition par bloc spinelle peut s'écrire :



en supposant que le remplacement d'un ion  $Al^{3+}$  par un ion  $Mg^{2+}$  dans le bloc spinelle est compensé par un ion  $Na^+$ .

La formule devient :



en assez bon accord avec le nombre d'ions  $Na^+$  trouvé par affinement : 1,66(5).

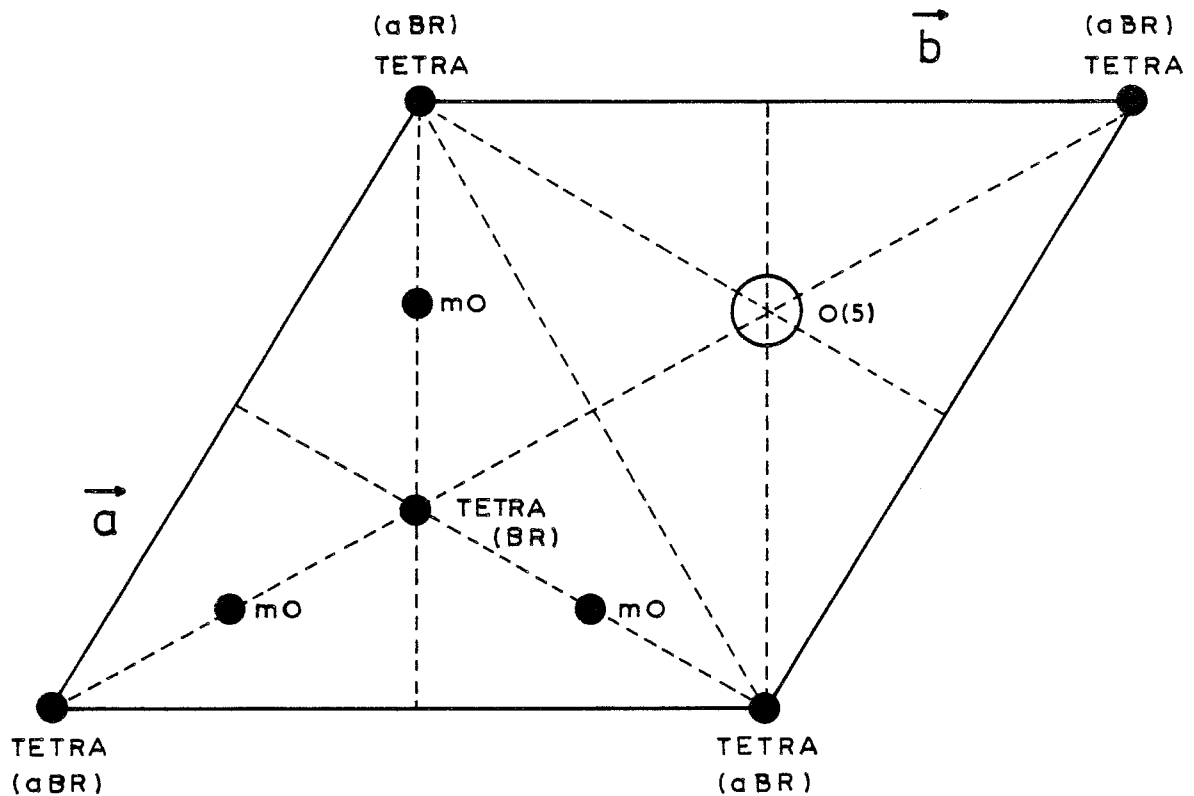
La présence du magnésium et de l'aluminium sur les sites tétraédriques  $6c$ ,  $Al(2)$  à l'intérieur du bloc spinelle est confirmée par une distance moyenne cation-oxygène de  $1,849 \text{ \AA}$  à l'intérieur du tétraèdre. Cette valeur est comprise entre la distance moyenne  $Mg-O$  égale à  $1,919 \text{ \AA}$  dans le spinelle  $MgAl_2O_4$ , et celle



Al-O égale à 1,805 Å dans l'alumine  $\beta$ -Na pour des environnements identiques. On peut prévoir la distance dans l'alumine  $\beta''$  à partir de la moyenne des distances Al-O et Mg-O dans le rapport  $\frac{2-x}{x}$  en écrivant :

$$\bar{r} = \frac{(2-x) d(\text{Al-O}) + x d(\text{Mg-O})}{2}$$

ce qui pour  $x = 0,77$  donne la distance  $\bar{r} = 1,849$  Å , déjà obtenue en utilisant les valeurs affinées des positions atomiques (tableau I-3).



Sites cationiques dans la région de conduction de l'alumine  $\beta''$ .

Figure I-15

Nous allons raisonner de manière similaire en ce qui concerne nos résultats sur l'alumine  $\beta$ "-Na, contenant du magnésium et du lithium.

Le nombre d'atomes trouvés sur le site Al(2) par affinement des données de diffraction neutronique est proche de la normale : 2,082(30) au lieu de 2. Par ailleurs, le nombre d'atomes de sodium est de 2,076(60) par bloc spinelle. Cette valeur est surprenante car, très élevée, elle correspond à peu près au remplissage de tous les sites BR et aBR possibles (figure I-15) ; ceci est contraire à l'une des conditions d'un bon conducteur ionique qui impose qu'il y ait plus de sites possibles que de sites remplis.

#### V - 2 - 1 - Modèle simple

La faible valeur de l'occupation du site Al(2) suggère deux possibilités. Ou bien le mécanisme de compensation des cations  $\text{Na}^+$  supplémentaires n'est pas le même que dans l'alumine  $\beta$ "-Na (Mg) ; il s'apparenterait à celui de l'alumine  $\beta$ , où elle se fait par l'intermédiaire d'anions oxygène dans le plan de conduction. Ou bien, effectivement, les quelques atomes de lithium partagent le site Al(2) avec l'aluminium et le magnésium ; la faible occupation apparente du site s'expliquerait par la valeur négative de la longueur de diffusion du lithium aux neutrons ( $b_{\text{Li}} = -0,214 \times 10^{-12}$  cm).

##### . Première hypothèse

La formule stoechiométrique  $\text{Na Al}_{11} \text{O}_{17}$  se répartit en 11 atomes d'aluminium et 16 atomes d'oxygène dans le bloc spinelle puis un atome de sodium et un d'oxygène dans le plan de conduction. Supposons qu'en plus des atomes de sodium supplémentaires, les atomes de magnésium et de lithium ainsi que les atomes d'oxygène de compensation soient aussi dans le plan de conduction. Ces atomes sont alors suffisamment proches des sites de sodium pour être confondus dans l'affinement, expliquant ainsi la valeur élevée du taux d'occupation.

Nous traduirons ce qui précède par les relations suivantes :

$$2,076 = (1+x) + y \frac{b_{\text{Mg}}}{b_{\text{Na}}} + z \frac{b_{\text{Li}}}{b_{\text{Na}}} + \alpha \frac{b_{\text{O}}}{b_{\text{Na}}} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{x + 2y + z}{2}$$

où  $x$ ,  $y$ ,  $z$  sont respectivement les nombres d'atomes de sodium, magnésium et lithium compensés par  $\alpha$  atomes d'oxygène. Nous en déduisons la relation simplifiée :

$$1,076 = x \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{b_0}{b_{Na}} \right) + y \left( \frac{b_{Mg}}{b_{Na}} + \frac{b_0}{b_{Na}} \right) + z \left( \frac{b_{Li}}{b_{Na}} + \frac{1}{2} \frac{b_0}{b_{Na}} \right)$$

ou encore en valeurs numériques :

$$1,076 = 1,802x + 3,073y + 0,210z$$

Les valeurs trouvées par analyse de réactions nucléaires [15] sont :

$$Mg \rightarrow y = 0,83$$

$$Li \rightarrow z = 0,05$$

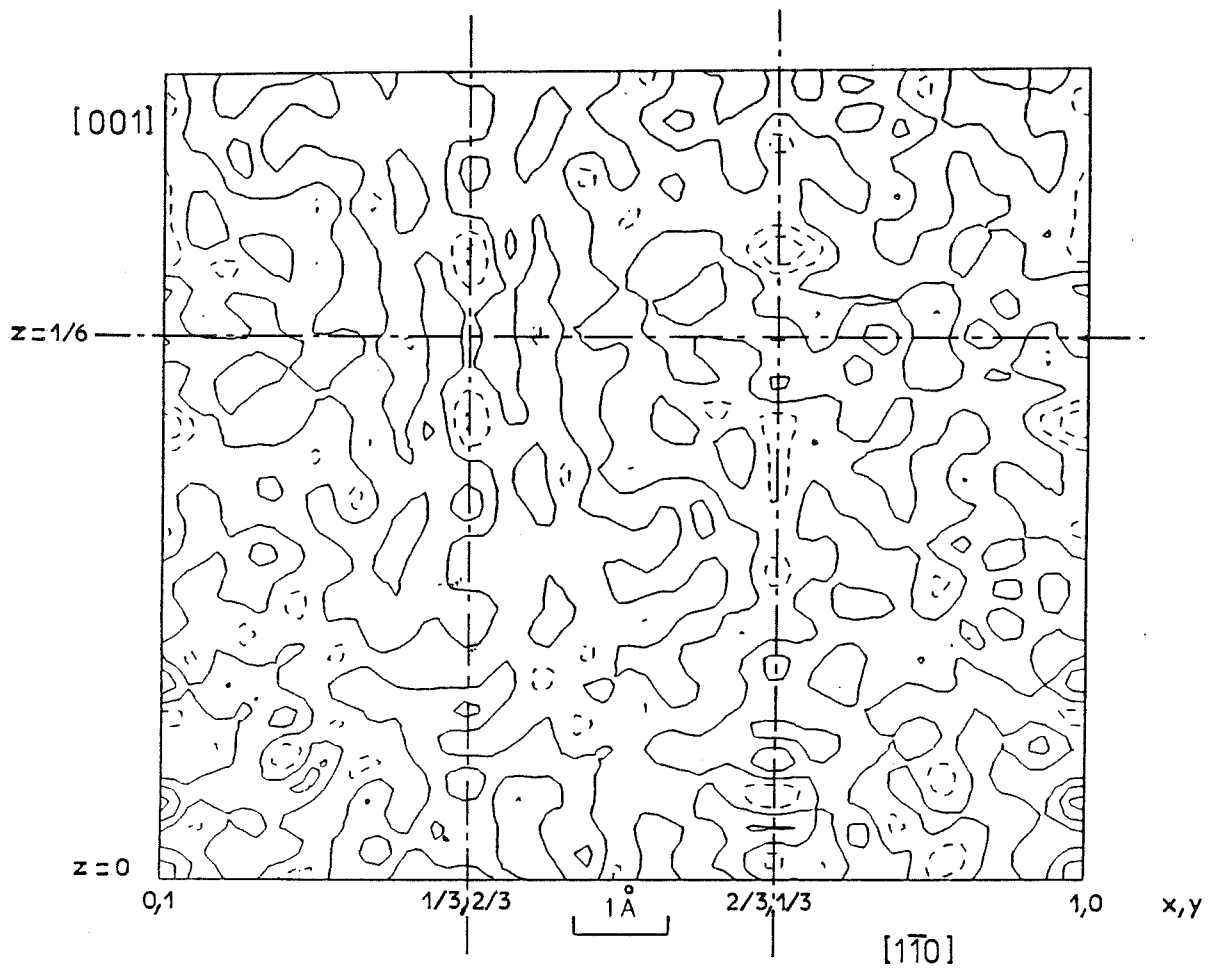
en introduisant  $y$  et  $z$  dans la relation précédente on obtient  $x = -0,824$  ; ce qui est impossible.

Supposons qu'il n'y ait ni lithium ni magnésium sur ce site, on obtient alors  $x = 0,597$  ce qui est proche de la valeur trouvée par activation (0,54). Néanmoins, cette solution paraît difficilement acceptable car cela suppose qu'il n'y ait ni magnésium ni lithium dans le composé, ce qui est contraire aux analyses, ou bien qu'ils se trouvent ailleurs, accompagnés d'atomes d'oxygène ; or les synthèses de différence de Fourier ne révèlent pas d'autres pics de densités positives correspondant à des sites possibles (figure I-16).

Deux autres points vont à l'encontre de cette première hypothèse :

1) Le fait qu'il n'y ait pas d'exemple connu où on a pu fixer le magnésium dans les plans de conduction.

2) La moyenne des distances cation-oxygène autour du site Al(2) est de :  $1,843(2) \text{ \AA}$ . Cette valeur est proche de celle trouvée pour l'alumine  $\beta''$  stabilisée par le magnésium ; ceci est en désaccord avec le fait qu'il n'y aurait pas de magnésium sur le site Al(2).

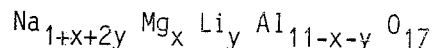


Alumine  $\beta''$ -Na(Mg,Li) : carte de différence de Fourier obtenue à partir du modèle simple à un site de sodium ,

Figure I-16

Deuxième hypothèse

Nous supposons maintenant que le magnésium et le lithium sont sur le site Al(2) à l'intérieur du bloc spinelle. La formule équilibrée peut s'écrire :



Nous en déduisons deux relations. L'une exprime le fait que x atomes de magnésium et y atomes de lithium remplacent des atomes d'aluminium du site Al(2) et que tous les sites sont remplis :

$$n_{\text{Al}} = (2 - x - y) + x \frac{b_{\text{Mg}}}{b_{\text{Al}}} + y \frac{b_{\text{Li}}}{b_{\text{Al}}} \quad (1)$$

L'autre traduit l'équilibrage de la formule par les atomes de sodium supplémentaires :

$$n_{\text{Na}} = 1 + x + 2y \quad (2)$$

$n_{\text{Na}}$  est le nombre d'atomes de sodium par bloc spinelle, trouvé par affinement. Les valeurs de  $n_{\text{Al}}$  et  $n_{\text{Na}}$  étant respectivement de 2,082(30) et de 2,076(60), la résolution du système d'équations (1) et (2) conduit à la solution suivante :

$$\text{Mg} \rightarrow x = 0,705(68)$$

$$\text{Li} \rightarrow y = 0,185(16)$$

Le nombre d'atomes de lithium est trop important, même si celui des atomes de magnésium est raisonnable ; ceci se reflète dans le calcul des distances interatomiques permettant de déterminer la distance Li-O d'après les résultats expérimentaux :

$$\bar{d} = \frac{(2-x-y) d(\text{Al-O}) + x d(\text{Mg-O}) + y d(\text{Li-O})}{2}$$

$\bar{r} = 1,843(2) \text{ \AA}$  est la distance moyenne autour du site Al(2). En utilisant les valeurs typiques déjà citées pour  $d(\text{Mg} - \text{O})$  et  $d(\text{Al} - \text{O})$ , on obtient  $d(\text{Li} - \text{O}) = 1,781 \text{ \AA}$ . Ce résultat est nettement trop faible, si on le compare à ce qui est rencontré dans la littérature.

Nous nous référons en particulier à la détermination de la structure de l'alumine  $\beta$ -Na uniquement stabilisée par le lithium [4]. Cette étude effectuée sur poudre (il n'est pas possible d'obtenir des monocristaux) montre que le lithium se trouve bien sur le site Al(2) et que le nombre d'atomes est de 0,29 par bloc spinelle. La distance moyenne cation-oxygène autour du site tétraédrique est de  $1,826 \text{ \AA}$ . La relation entre les distances est alors :

$$\bar{r} = \frac{1,71 d(\text{Al}-\text{O}) + 0,29 d(\text{Li}-\text{O})}{2}$$

On obtient  $d(\text{Li}-\text{O}) = 1,950 \text{ \AA}$ .

Cette distance, pour un environnement équivalent, est nettement plus réaliste que celle que nous avons trouvée ; la moyenne des distances trouvées dans les références citées par R.D. Shannon [33] est de  $1,989(19) \text{ \AA}$ .

Nous pensons que nos résultats sont faussés par la quantité très élevée d'atomes de sodium que nous avons déterminée par affinement.

L'analyse précédente n'est pas satisfaisante et nous a amenés à abandonner le simple modèle de départ à un site de sodium pour envisager une description plus complète de la structure, notamment en ce qui concerne la région de conduction.

#### V - 2 - 2 - Etude par analyse de Fourier

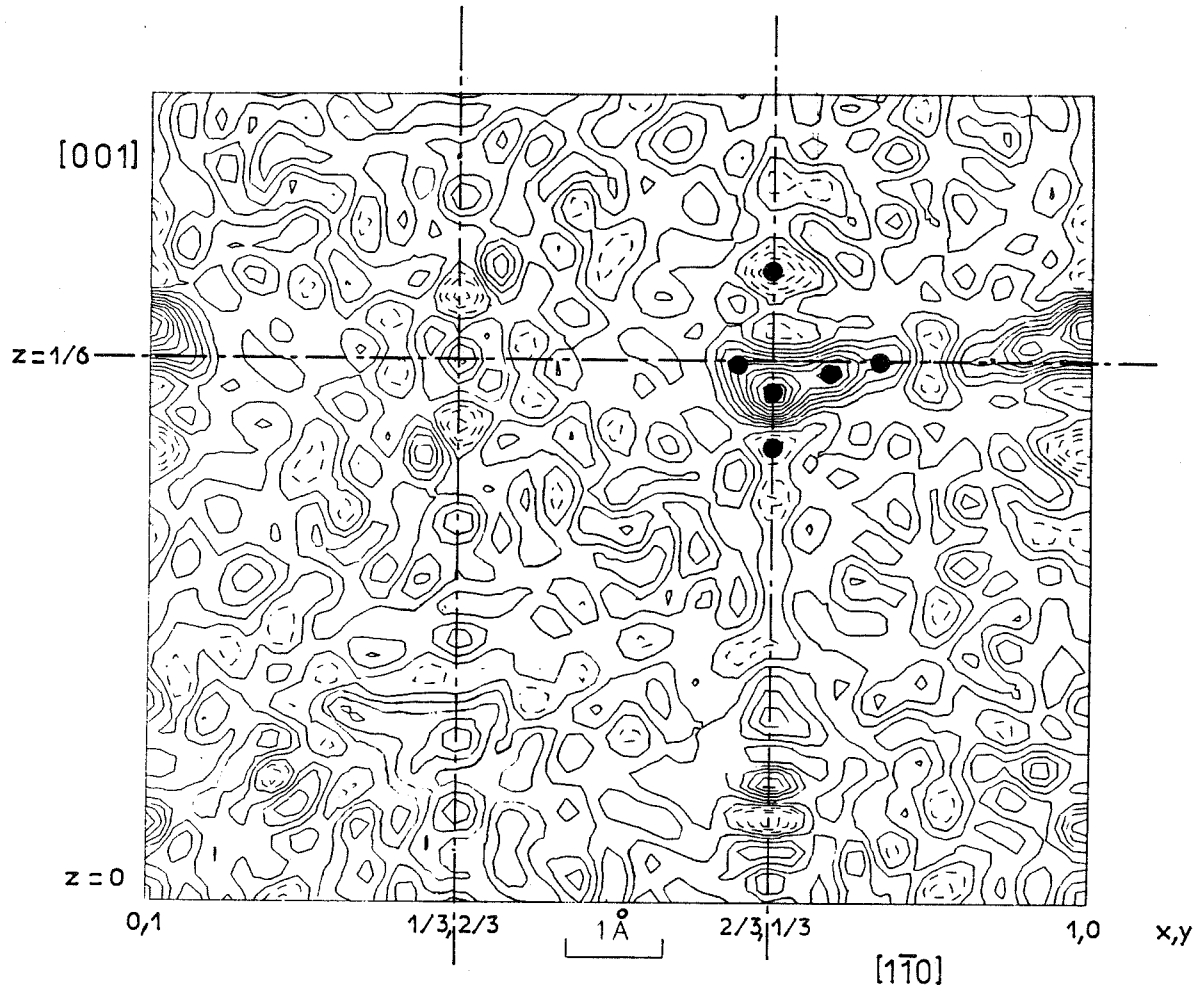
Les facteurs de structure sont recalculés à partir du modèle précédemment affiné mais en n'introduisant que les atomes du bloc spinelle et l'atome d'oxygène O(5) permettant la liaison des blocs ; aucun des paramètres obtenus

par affinement n'est modifié, y compris le facteur d'échelle.

Nous restons ainsi proches du modèle réel tout en supprimant l'atome de sodium. Les cartes de différence de Fourier sont ainsi déterminées à partir des coefficients ( $F_{obs} - F_{calc}$ ) où  $F_{calc}$  est le facteur de structure ainsi défini. Cette méthode a l'avantage de faire apparaître les courbes de densité de manière plus exacte dans le voisinage d'un atome dont la localisation est imprécise. La figure I-17 montre une section de différence de Fourier suivant les directions  $[0\ 0\ 1]$  et  $[1\ \bar{1}\ 0]$  dans le système hexagonal de référence ; elle est perpendiculaire au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  et contient tous les axes d'ordre 3. Les atomes situés en  $x, \bar{x}, z$  sont ainsi mis en évidence, ce qui est le cas pour l'alumine  $\beta''$  où il n'y a pas d'atome en position générale.

Une carte de Fourier, représentant la projection sur le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  de l'ensemble de la densité nucléaire à l'intérieur de la maille, nous le confirme (figure I-18).

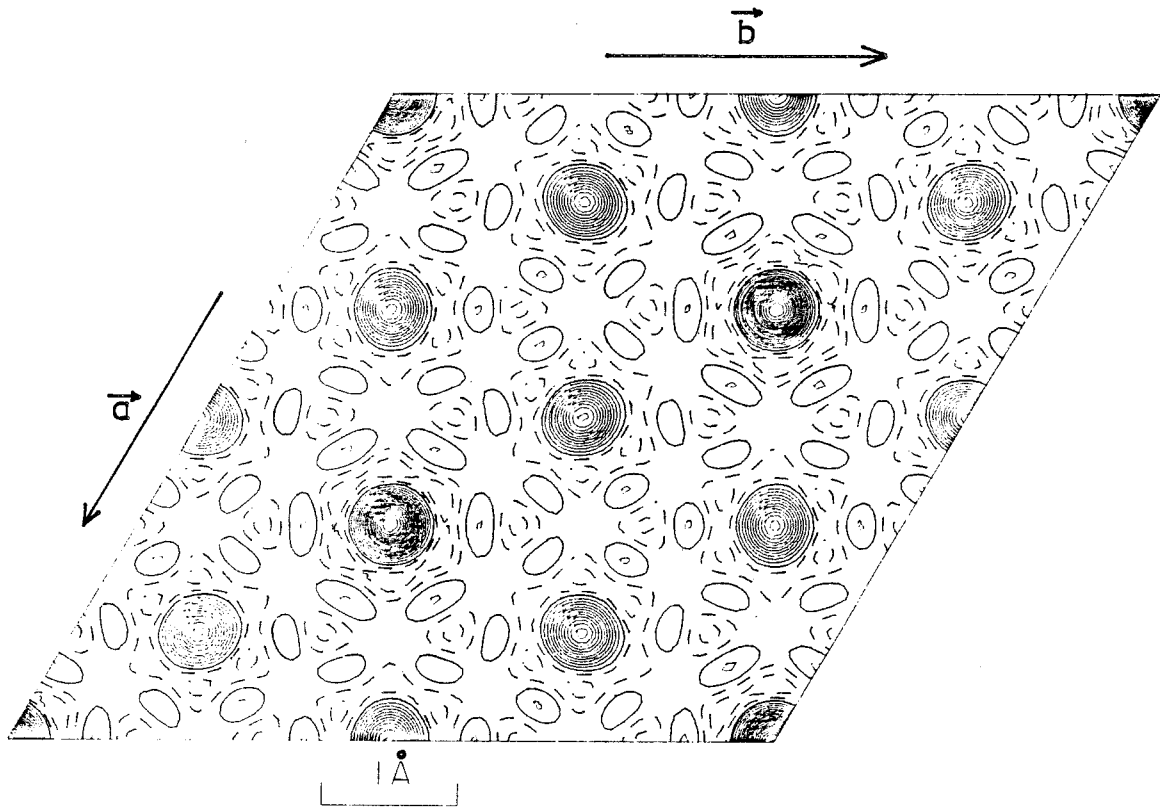
Les courbes de densités nucléaires positives (trait continu) correspondant au sodium, apparaissent dans une zone centrée sur la cote  $z = 1/6$ . Ces densités ne sont pas concentrées en un site précis mais présentent plutôt un allongement allant de manière presque continue d'un site "BR" à un site "aBR" en passant par un site "m0" (figure I-15). Plusieurs maxima de densités sont observés mais trop proches les uns des autres pour être toujours facilement différenciables. Ce sont autant de sites possibles pour des atomes dont la longueur de diffusion est positive. Nous retiendrons quatre sites (figure I-17) : le premier est situé sur l'axe d'ordre 3, il est entouré de deux autres sites de part et d'autre de l'axe mais plus proches du plan médian ; un quatrième enfin est près d'un site m0, favorable à l'insertion d'un atome d'oxygène supplémentaire, à mi-distance entre deux atomes d'oxygène O(5). La comparaison des sections perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$  à la cote  $z = 1/6$  (figure I-19), met en évidence un grand étalement de la densité nucléaire pour le composé contenant du lithium, tandis que pour l'alumine  $\beta''$ -Na uniquement stabilisée par le magnésium, la densité nucléaire semble davantage s'amasser autour de deux sites, l'un sur l'axe d'ordre 3 et l'autre décentré.



Carte de différence de Fourier indiquant de nouveaux maxima de densités nucléaires positives et négatives .

Figure I-17

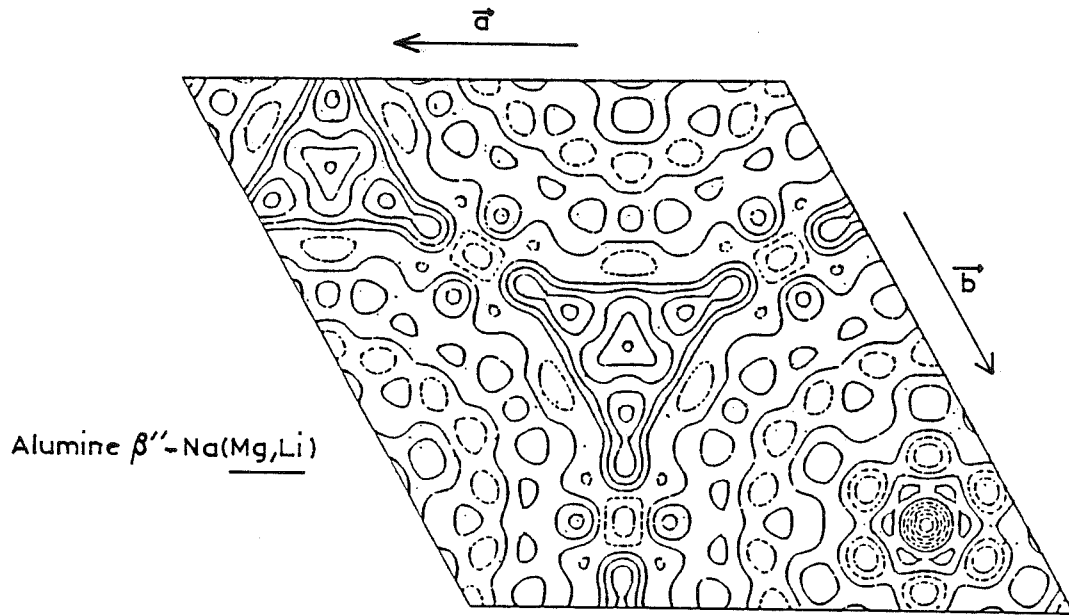




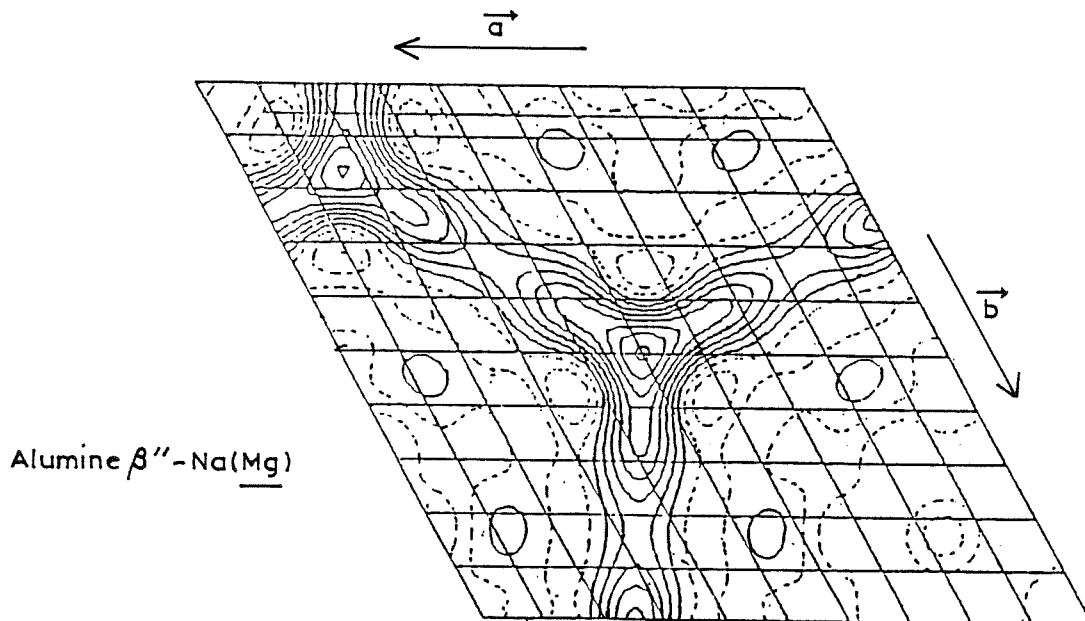
Projection de la densité nucléaire sur le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .

**Figure I-18**

Des maxima de densités négatives (contours en pointillés) sont aussi trouvés de chaque côté de la zone de conduction (figure I-17). Ils indiquent l'existence possible de sites occupés par des atomes dont les longueurs de diffusion sont négatives (ce qui est le cas du lithium mais aussi de l'hydrogène).



$z = 1/6$



Allure de la densité nucléaire dans la région de conduction, suivant la stabilisation de l'alumine  $\beta''$ -Na (atome d'oxygène soustrait).

Figure I-19

### V - 2 - 3 - Modèle complet

Un modèle plus exact de la structure doit permettre de mieux décrire la densité nucléaire répartie à l'intérieur de la zone de conduction.

Un premier essai consistait à introduire graduellement dans le calcul du facteur de structure, tous les atomes suggérés par les maxima de densités observés sur les cartes construites par analyse de Fourier. Le nombre de sites introduits, leur faible occupation ainsi que la forte corrélation entre les paramètres, due à la proximité des atomes dans la structure moyenne, interdisent toute convergence de l'affinement du modèle complet.

De nombreuses tentatives, mettant en jeu toutes sortes de combinaisons entre les différents sites possibles, nous ont conduit à retenir et à discuter deux solutions qui sont elles-mêmes complémentaires :

a) Le site de sodium unique est remplacé par 3 sites liés à 3 des 4 maxima de densités nucléaires révélés par différence de Fourier (figure I-17). Ces sites étant mal séparés, la corrélation est très forte entre les paramètres de positions et les facteurs de température anisotropes ; l'affinement ne peut aboutir sans procéder par étapes successives. Les premiers cycles ont été effectués en considérant un facteur de température unique pour tous les atomes de sodium et, individuellement pour chacun des sites, les paramètres de position et le taux d'occupation ; la description du reste de la structure était faite de manière habituelle, en affinant pour chaque atome, paramètres de position, facteurs de température anisotropes et taux d'occupation. La convergence une fois obtenue, nous avons fixé les paramètres de position des atomes de sodium et, laissant toujours variables les taux d'occupation, nous avons aussi affiné les facteurs de température anisotropes. Les facteurs de véracité comparés ( $R_w = 0,0275$  pour le modèle à 1 site de sodium et  $R_w = 0,0277$  pour le modèle à 3 sites) montrent que l'augmentation du nombre de paramètres n'apporte aucune amélioration.

Néanmoins, ce nouvel affinement donne quelques indications plus quantitatives quant à la répartition des densités nucléaires observées et à la localisation des maxima. Le tableau I-5 regroupe les valeurs des paramètres associés

aux atomes de sodium. La somme des trois sites équivaut à 2,076 atomes par bloc spinelle, ce qui est identique à la valeur obtenue dans le cas du modèle à un site ; ceci explique l'égalité des facteurs de véracité et montre que dans les deux cas, les facteurs de température anisotropes, bien qu'anormaux, arrivent suffisamment à décrire les élongations de densités nucléaires.

TABLEAU I-5

	Site	Facteur d'occupation théorique	Facteur d'occupation réel	Nb d'atomes par bloc spinelle	x	z	
<u>Modèle a)</u>							
	Na(1)	18 h	1,00	0,127(13)	0,762(78)	0,6378(10)	0,1600(3)
	Na(2)	18 h	1,00	0,165(21)	0,990(126)	0,7257(15)	0,1637(3)
	Na(3)	18 h	1,00	0,054(17)	0,324(102)	0,7781(32)	0,1662(7)
<u>Modèle b)</u>							
	Al(2)	6 c	0,333	0,367(5)	2,200(28)	0	0,35019(5)
	Na	18 h	1,00	0,343(10)	2,056(57)	0,7140(12)	0,1627(2)
	H(1)	6 c	0,333	0,061(6)	0,368(36)	0	0,1414(6)
	H(2)	6 c	0,333	0,050(8)	0,301(49)	2/3	0,1431(7)

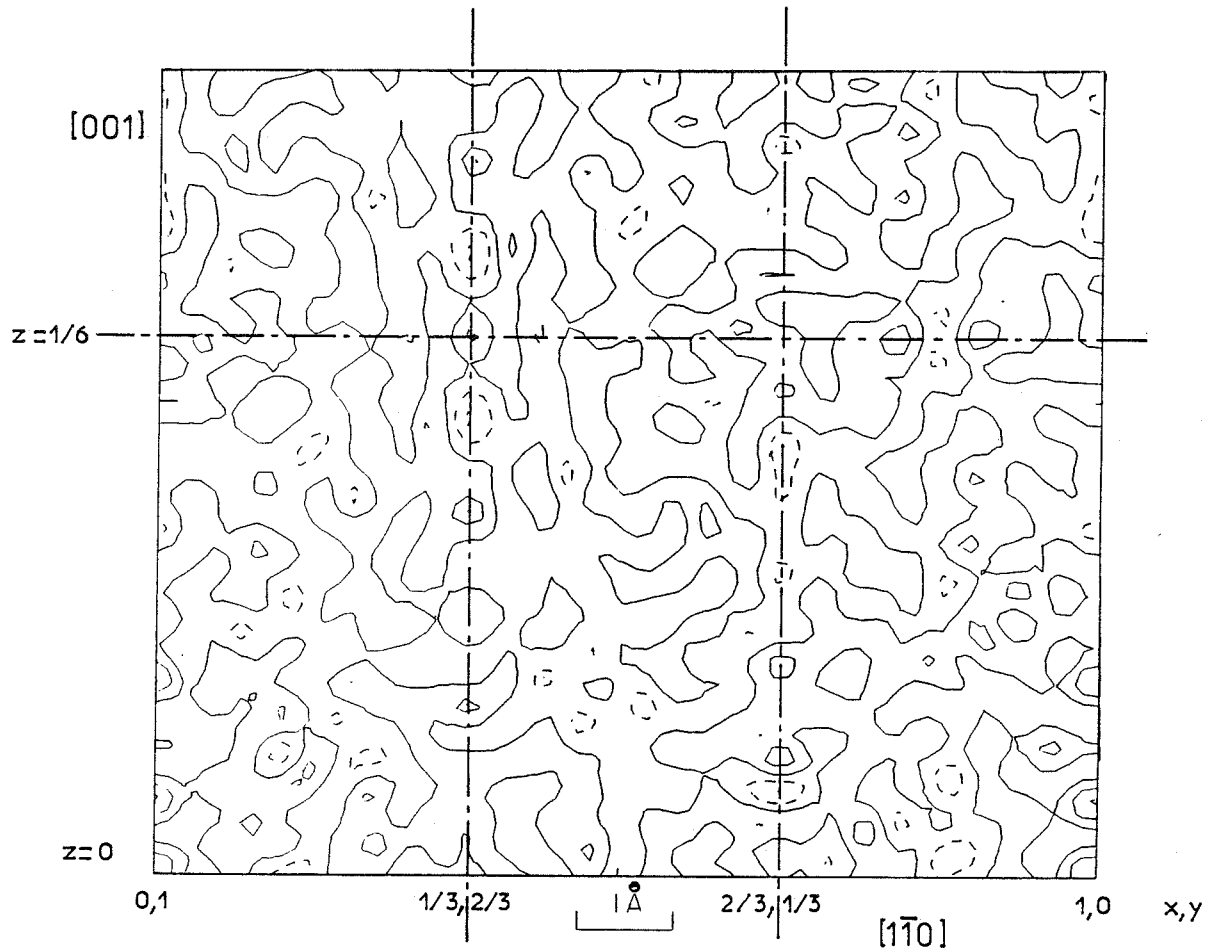
b) Reprenant le modèle à un site de sodium qui a l'avantage d'avoir un moins grand nombre de paramètres, nous le complétons en ajoutant successivement deux atomes d'hydrogène. Nous aurions pu choisir le lithium sans changer la valeur des facteurs de structure, les longueurs de diffusion étant indépendantes de l'angle de Bragg, changer de type d'atome revient à changer de taux d'occupation.

Le premier site H(1) introduit dans le calcul, correspond au maximum de densité négative assez bien défini, se trouvant au-dessus de la zone de conduction sur l'axe ternaire (figure I-17).

L'affinement aboutit sans difficulté abaissant le facteur de véracité pondéré de 0,0275 à 0,0242 en utilisant 4 paramètres supplémentaires. Les autres courbes de densité négative se trouvent en dessous de la zone de conduction. Cette densité est de forme allongée présentant deux proches maxima sur l'axe ternaire. Nous avons effectué trois affinements, situant tout à tour l'atome H(2) entre les deux maxima et sur chacun d'eux ; les paramètres de position convergent vers les mêmes valeurs dans les trois cas, diminuant encore le facteur de véracité de 0,0242 à 0,0224 pour quatre nouveaux paramètres.

Ce modèle, améliorant de façon sensible l'accord entre les facteurs de structure observés et calculés, sera celui que nous retiendrons comme étant le plus complet. La carte de différence de Fourier établie à partir de lui, montre que s'il peut exister d'autres maxima de densité positive ou négative signalant de nouveaux sites à faible occupation, leur contribution est suffisamment faible pour que les traces soient noyées dans le fond continu moyen résiduel (figure I-20).

L'atome d'oxygène O(5), reliant les blocs spinelle entre eux, apparaît légèrement décentré par rapport à l'axe ternaire mais le passage du site 3b (0, 0, 1/2) au site 18h (x,  $\bar{x}$ , z) n'améliore pas la qualité de l'affinement. Le tableau I-6 résume les différentes étapes de l'optimisation par moindres carrés ; l'introduction des deux sites H(1) et H(2) améliore de 19 % le facteur de véracité correspondant au modèle à un site de sodium. Les tableaux I-7 et I-8 rassemblent les valeurs affinées des paramètres cristallins et les distances interatomiques. Le tableau I-5 réunit tous les résultats nécessaires pour une compréhension plus fine de la structure. La composante U33 du facteur de température de l'atome H(2) est négative tout en restant, en valeur absolue, inférieure à sa déviation standard.



Carte de différence de Fourier obtenue à partir du modèle complet et montrant la densité nucléaire résiduelle.

Figure I-20

TABLEAU I-6

	Atomes utilisés dans le modèle	$R_w$	Nombre d'observations	Nombre de paramètres
1	Na	0,0275	778	50
2	Na + H1	0,0242	778	54
3	Na + H1 + H2	0,0224	778	58
4	Na1 + Na2 + Na3	0,0277	778	58

TABLEAU I-7

Paramètres structuraux obtenus par diffraction neutronique  
pour l'alumine  $\beta$ -Na stabilisée par ( $Mg^{2+}$  -  $Li^+$ )

Modèle complet

Paramètres thermiques  $\times 10^5$

$$y = -x$$

$$U_{11} = U_{22} \quad U_{13} = -U_{23}$$

Atome	Site	Facteur d'occupation	x	z	$U_{11}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$
Al(1)	18 h	1,000	0,1671(1)	-0,07091(2)	337(25)	530(28)	150(33)	29(17)
Al(2)	6 c	0,367(5)	0	0,35019(5)	278(40)	469(58)	$U_{11}/2$	0
Al(3)	6 c	0,333(4)	0	0,44992(5)	465(49)	248(58)	$U_{11}/2$	0
Al(4)	3 a	0,169(3)	0	0	417(70)	537(94)	$U_{11}/2$	0
O(1)	18 h	0,998(7)	0,1544(1)	0,03418(2)	553(19)	593(19)	152(22)	-119(10)
O(2)	18 h	0,999(8)	0,1631(1)	0,23533(2)	389(16)	782(20)	190(19)	67(10)
O(3)	6 c	0,335(4)	0	0,29533(4)	455(36)	812(48)	$U_{11}/2$	0
O(4)	6 c	0,334(3)	0	0,09670(4)	390(29)	922(52)	$U_{11}/2$	0
O(5)	3 b	0,168(3)	0	1/2	5899(189)	154(72)	$U_{11}/2$	0
Na	18 h	0,343(10)	0,7140(12)	0,1627(2)	7723(604)	3256(380)	1788(505)	1703(243)
H(1)	6 c	0,061(6)	0	0,1414(6)	4583(1000)	3176(1062)	$U_{11}/2$	0
H(2)	6 c	0,050(8)	0	0,1903(7)	15524(3358)	-142(786)	$U_{11}/2$	0

TABLEAU I-8

Distances interatomiques d'après les résultats de la diffraction neutronique  
Modèle complet de l'alumine  $\beta''$ -Na, stabilisée par  $(\text{Mg}^{2+} - \text{Li}^+)$

Al(1) octaèdre

-0(1)	(x2)	2,001(3)
-0(2)	(x2)	1,848(3)
-0(3)		1,965(3)
-0(4)		1,846(3)
Moyenne		<u>1,918(3)</u>

Al(4) octaèdre

-0(1)	(x6)	1,896(2)
-------	------	----------

Al(2) tétraèdre

-0(1)	(x3)	1,839(3)
-0(3)		1,853(2)
Moyenne		<u>1,843(2)</u>

Al(3) tétraèdre

-0(2)	(x3)	1,774(3)
-0(5)		1,691(3)
Moyenne		<u>1,753(3)</u>

Na

-0(2)	(x2)	2,603(7), 2,995(7)
-0(4)		2,540(8)
-0(5)	(x2)	3,047(9), 3,712(9)



Deux différences apparaissent entre le modèle à un atome de sodium et le modèle complet comprenant les deux sites d'hydrogène.

D'une part, le facteur d'échelle a légèrement changé passant de 0,837 à 0,831, d'autre part, le nombre apparent d'atomes sur le site Al(2) a varié de 2,082(30) à 2,200(28) par bloc spinelle. Ceci est une indication que l'optimisation du modèle structural est sensible à l'introduction de l'hydrogène.

### V - 3 - Analyse et discussion

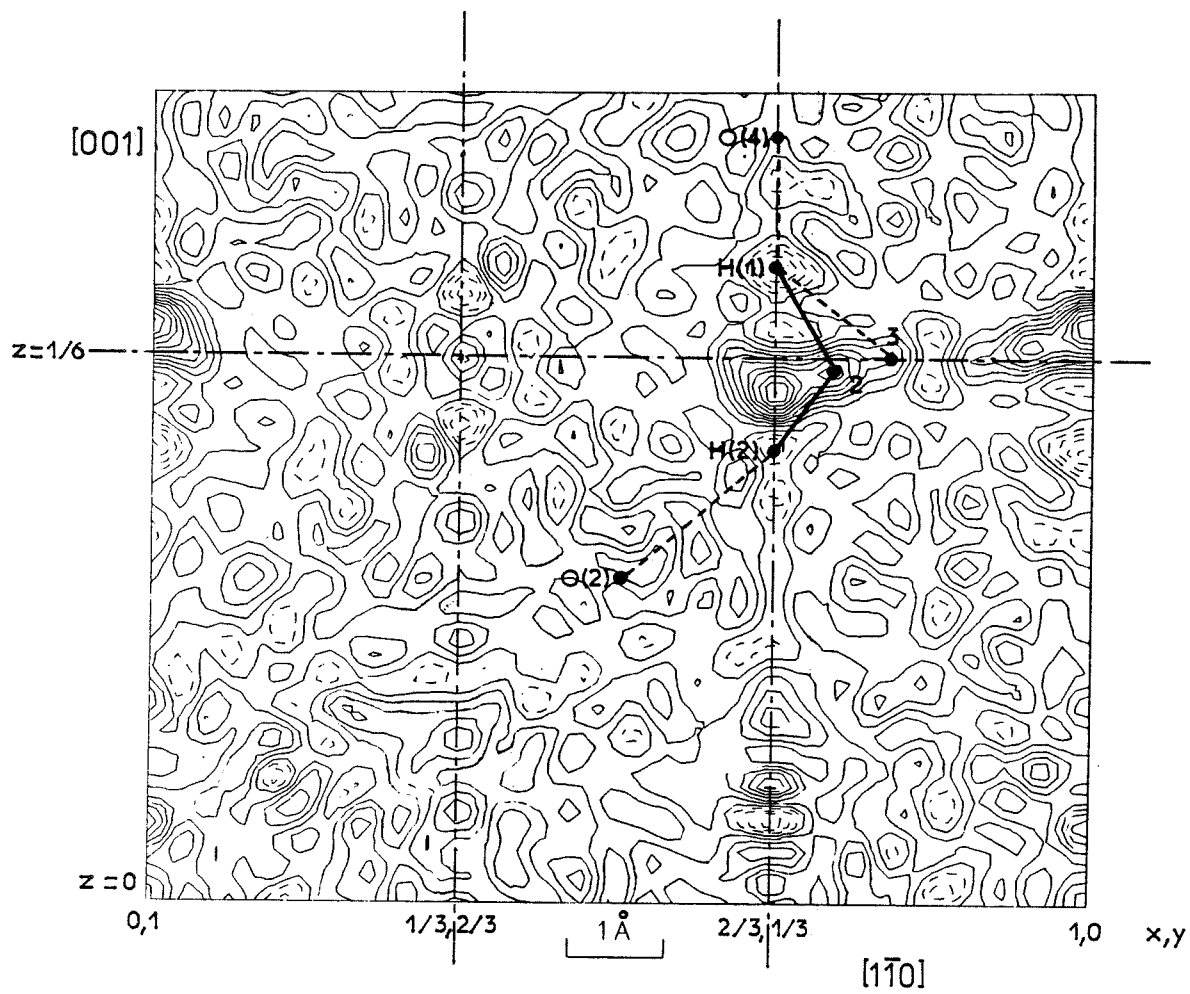
Un premier point important concerne les sites appelés H(1) et H(2). Ils ne peuvent pas correspondre à du lithium, tout au moins en totalité. Le nombre d'atomes par bloc spinelle serait en effet :

$$n_{\text{Li}} = n_{\text{H}} \times \frac{b_{\text{H}}}{b_{\text{Li}}} = 1,16(10)$$

La valeur trouvée par analyse de réactions nucléaires est au plus de 0,05. Nous pensons donc que ce sont des atomes d'hydrogène ; ceci nous est suggéré notamment par les résultats obtenus en analyse thermogravimétrique.

Dans cette hypothèse, ces atomes peuvent former des liaisons O-H...O avec des atomes d'oxygène du bloc spinelle et des atomes d'oxygène remplaçant quelques atomes de sodium du plan de conduction. La figure I-21 montre deux des sites possibles pour l'oxygène. Une étude récente faite par absorption infra-rouge [21] indique qu'il est peu probable que l'eau se dissocie dans l'alumine  $\beta$ -Na stabilisée par le magnésium et qu'elle est essentiellement présente sous la forme de molécules H<sub>2</sub>O peu liées au reste de la structure. Lorsque le sodium est remplacé par le lithium, une faible fraction de H<sub>2</sub>O est alors dissociée en OH<sup>-</sup>.

Nous supposons donc que les atomes d'hydrogène H(1) et H(2) sont combinés avec des atomes d'oxygène situés en 2 sur la figure I-21, pour former des molécules H<sub>2</sub>O dont le plan est perpendiculaire au plan de conduction. Cette orientation des molécules a été suggérée, par ailleurs, à partir de calculs d'énergie potentielle électrostatique [21].



Sites occupés par la molécule d'eau dans l'alumine  $\beta''$ -Na(Mg,Li).

Figure I-21

La différence entre les taux d'occupation des sites H(1) et H(2), ne dépasse pas la somme des déviations standard ; le nombre de molécules d'eau doit ainsi se situer entre 0,366(36) et 0,300(48) par bloc spinelle. Cette quantité d'eau est à rapprocher des résultats de l'analyse thermogravimétrique qui indiquaient qu'approximativement 0,4 molécule était la plus liée à la structure cristalline.

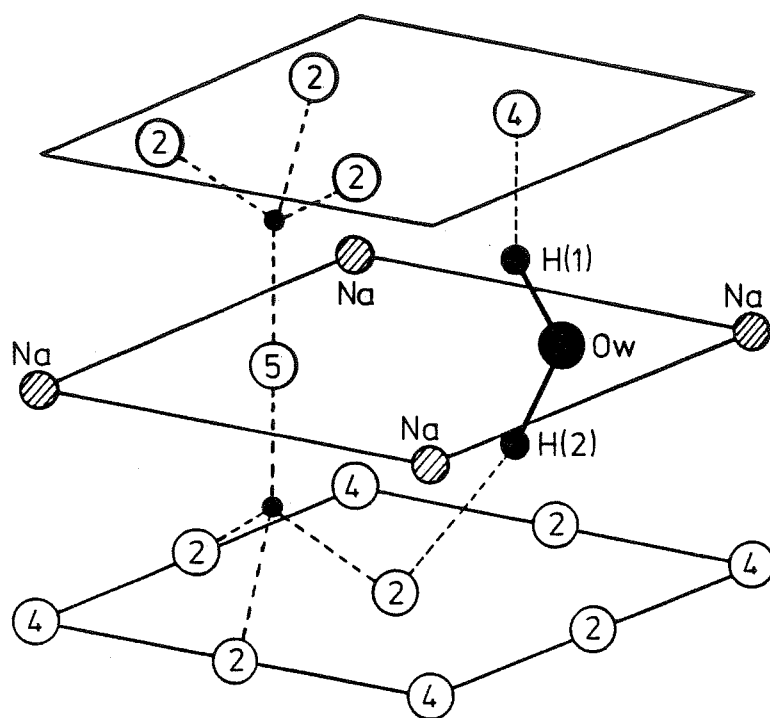
Les atomes d'oxygène correspondants ( $O_W$ ) sont supposés être près du site 2, décrit par l'atome Na(2). Le tableau I-9 indique les distances et angles calculés pour la molécule d'eau dans son environnement (figure I-21b).

TABLEAU I-9

$O_W - H(1)$	1,114(1) Å	◁	$H(1) - O_W - H(2)$
- H(2)	0,903(1) Å		
$H(1) - H(2)$	1,649(2) Å		

X - H...Y Type de liaison	X...Y Å	X - H Å	H...Y Å	◁ X - H...Y (degrés)
$O_W - H(1) \dots O(4)$	2,529(3)	1,114(1)	1,510(2)	148,90(5)
$O_W - H(2) \dots O(2)$	2,620(3)	0,903(1)	2,201(2)	107,6(1)

La distance H - H de 1,649(2) Å et l'angle H-O-H de 109,3(1)° sont proches des valeurs de 1,56 Å et 108° trouvées habituellement pour l'eau dans les solides [34]. Par ailleurs, les deux distances O - H de 1,114(1) Å et 0,903(1) Å encadrent la valeur moyenne de 0,96 Å acceptée généralement ; cette imprécision est certainement due à la superposition des densités de l'oxygène et du sodium dans le même voisinage.



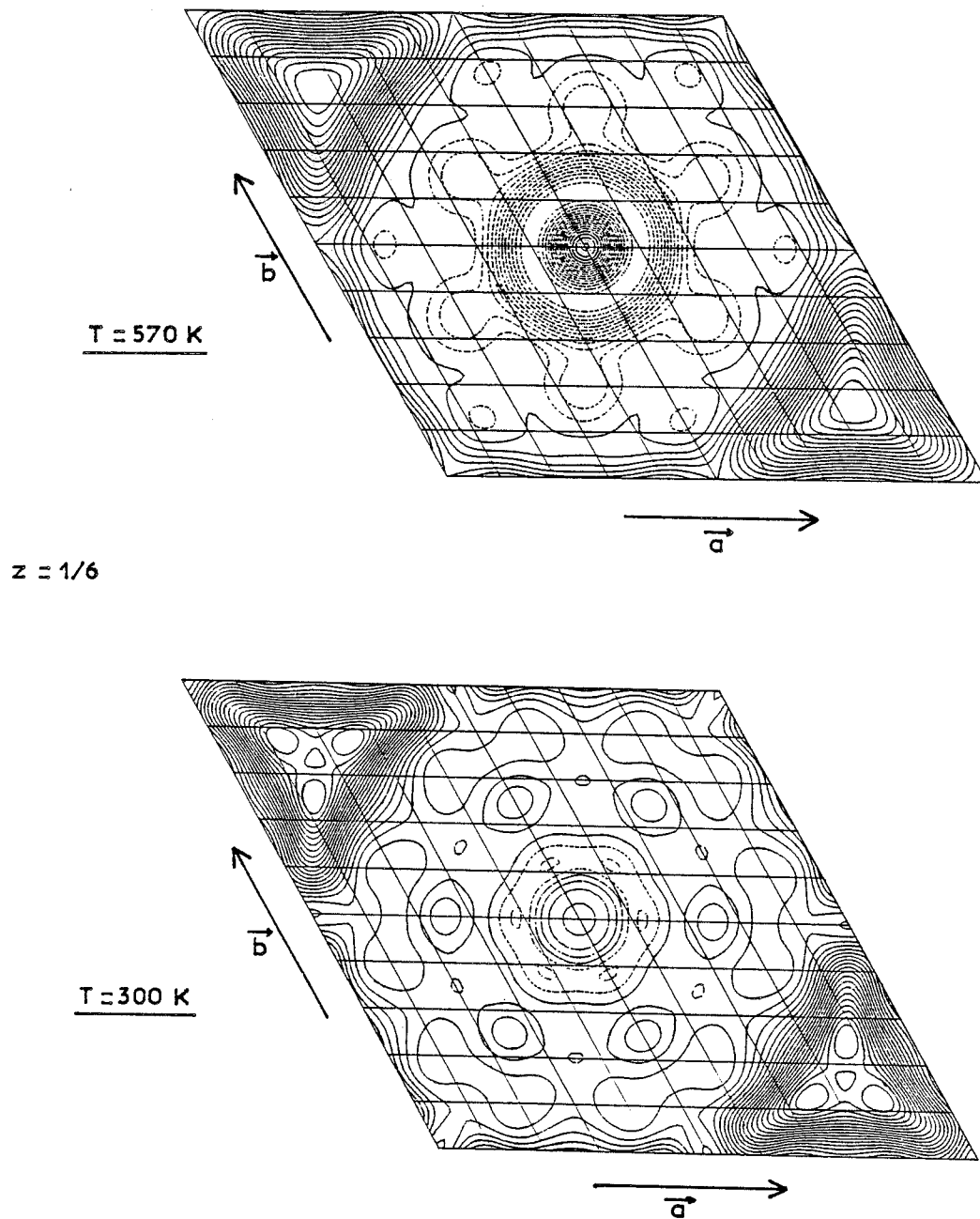
Molécule d'eau localisée dans la région de conduction de l'alumine  $\beta''$ -Na(Mg, Li).

Figure I-21b

Notre interprétation justifie la valeur anormalement élevée du nombre d'atomes de sodium par la présence, dans la structure moyenne, de sodium et d'oxygène près des mêmes sites.

Une collecte de données par diffraction des rayons X a été effectuée à 300°C afin de mettre en évidence le départ de l'eau des zones de conduction. Malheureusement, la mauvaise qualité des informations n'a pas permis d'affiner correctement l'occupation du site Na.

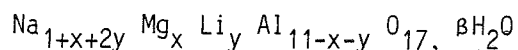
Néanmoins, la comparaison des sections de différence de Fourier du plan de conduction montre que les sites autour de l'axe ternaire, que nous attribuons en partie à l'oxygène, disparaissent à haute température (figure I-22). On peut toutefois penser que ceci est dû à l'agitation thermique plus élevée qu'à température ambiante.



Allure de la densité électronique dans la région de conduction de l'alumine  $\beta''$ -Na(Mg,Li), en fonction de la température. (Atome d'oxygène soustrait).

Figure I-22

En nous appuyant sur cette interprétation, nous reprenons la deuxième hypothèse du paragraphe précédent, c'est-à-dire que nous supposons que le magnésium et le lithium remplacent quelques atomes d'aluminium sur le site Al(2), l'excès de sodium dans le plan de conduction compensant la déficience de charge introduite dans le bloc spinelle. Ceci se traduit par la formule :



Nous avons vu que si nous ne pouvons pas déduire directement de l'étude cristallographique les quantités  $x$ ,  $y$  et  $\beta$ , nous pouvons les évaluer de manière indirecte à partir des résultats des affinements.

Aux valeurs optimisées suivantes, obtenues par diffraction, sont associées des relations incluant les paramètres inconnus :

$n_{\text{Al}}^{\text{N}}$  - nombre apparent d'atomes sur le site Al(2). (Neutrons).

$n_{\text{Al}}^{\text{RX}}$  - nombre apparent d'atomes sur le site Al(2). (Rayons X).

$\bar{d}$  - distance moyenne cation-oxygène autour du site Al(2). (Neutrons).

$n_{\text{Na}}^{\text{RX}}$  - nombre apparent d'atomes sur le site Na. (Rayons X).

$n_{\text{Na}}^{\text{N}}$  - nombre apparent d'atomes sur le site Na. (Neutrons).

$n_{\text{H1}}$  - nombre d'atomes sur le site H(1). (Neutrons).

$n_{\text{H2}}$  - nombre d'atomes sur le site H(2). (Neutrons).

Ces sept valeurs permettent d'accéder aux trois inconnues ; comme il y a redondance des données, nous utiliserons une procédure de minimisation par moindres carrés [35] pour déterminer  $x$ ,  $y$  et  $\beta$  en tenant compte de la précision des mesures (déviations standard).

Les relations sont :

$$\text{I} \quad n_{\text{Al}}^{\text{N}} = (2 - x - y) + x \frac{b_{\text{Mg}}}{b_{\text{Al}}} + y \frac{b_{\text{Li}}}{b_{\text{Al}}}$$

$$\text{II} \quad n_{\text{Al}}^{\text{RX}} = (2 - x - y) + x \frac{f_{\text{Mg}}}{f_{\text{Al}}} + y \frac{f_{\text{Li}}}{f_{\text{Al}}}$$

$$\text{III} \quad \bar{d} = \frac{(2 - x - y) d_{\text{Al}} + x d_{\text{Mg}} + y d_{\text{Li}}}{2}$$

$$\text{IV} \quad n_{\text{Na}}^{\text{RX}} = \alpha + \beta \frac{f_{\text{O}}}{f_{\text{Na}}}$$

$$\text{V} \quad n_{\text{Na}}^{\text{N}} = \alpha + \beta \frac{b_{\text{O}}}{b_{\text{Na}}}$$

$$\text{VI} \quad n_{\text{H1}} = \beta$$

$$\text{VII} \quad n_{\text{H2}} = \beta$$

I et III ont été établies au paragraphe précédent. II correspond à I dans le cas de la diffraction des rayons X. Les facteurs de diffusion dépendent de l'angle de Bragg  $\theta$  ; en toute rigueur, cette relation n'est juste que si  $f_{\text{Mg}}$ ,  $f_{\text{Al}}$  et  $f_{\text{Li}}$  diminuent dans le même rapport lorsque  $\theta$  croît. Pratiquement, ce rapport est à peu près respecté.

Les relations IV et V traduisent le fait qu'il y a  $\alpha$  atomes de sodium et  $\beta$  atomes d'oxygène sur le site Na (avec les mêmes remarques au sujet de la dépendance en  $\theta$  des facteurs de diffusion).

VI et VII relient le nombre d'atomes d'oxygène au nombre d'atomes d'hydrogène suivant l'hypothèse où ces atomes forment des molécules d'eau.

Trois des quatre inconnues sont liées par la contrainte :

$$\alpha = 1 + x + 2y$$

Elle impose la compensation de charge par le sodium en excès et réduit le nombre d'inconnues à trois. Ce qui donne le système :

$$n_{Al}^N - 2 + \frac{b_{Al} - b_{Mg}}{b_{Al}} x + \frac{b_{Al} - b_{Li}}{b_{Al}} y = 0$$

$$n_{Al}^{RX} - 2 + \frac{f_{Al} - f_{Mg}}{f_{Al}} x + \frac{f_{Al} - f_{Li}}{f_{Al}} y = 0$$

$$\bar{d} - d_{Al} + \frac{d_{Al} - d_{Mg}}{2} x + \frac{d_{Al} - d_{Li}}{2} y = 0$$

$$n_{Na}^{RX} - 1 - x - 2y - \frac{f_0}{f_{Na}} \beta = 0$$

$$n_{Na}^N - 1 - x - 2y - \frac{b_0}{b_{Na}} \beta = 0$$

$$n_{H1} - \beta = 0$$

$$n_{H2} - \beta = 0$$

Après minimisation des erreurs sur les données obtenues par diffraction, en utilisant comme poids l'inverse de leurs variances, la résolution du système d'équations conduit aux valeurs suivantes pour les paramètres :

$$x = 0,566(24) \quad \text{atome de magnésium}$$

$$y = 0,053(10) \quad \text{atome de lithium}$$

$$\alpha = 1,671(27) \quad \text{atomes de sodium}$$

$$\beta = 0,316(23) \quad \text{atome d'oxygène}$$

La valeur de  $\alpha$  est déduite de la relation de contrainte. Le facteur de véracité pondéré est égal à  $R_w = 0,3 \%$ .



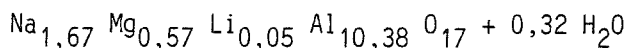
Etant donné le faible rapport du nombre des données sur le nombre des inconnues, il est préférable de remarquer le bon accord entre les résultats de la diffraction et les valeurs calculées par la procédure d'optimisation :

	Données provenant de la diffraction	Résultats de l'optimisation (Valeurs calculées)
$n_{Al}^N$	2,200(28)	2,222(23)
$n_{Al}^{RX}$	1,968(12)	1,958(8)
$\bar{d}$	1,843(2)	1,841(1)
$n_{Na}^{RX}$	2,010(30)	1,987(22)
$n_{Na}^N$	2,056(57)	2,177(29)
$n_{H1}$	0,368(36)	0,316(23)
$n_{H2}$	0,301(49)	0,316(23)

La seule valeur dont l'écart est légèrement supérieur à la somme des déviations standard est celle du nombre apparent d'atomes de sodium obtenue par diffraction des neutrons.

Le grand étalement de la densité nucléaire autour du site Na est difficilement décrit par un simple modèle harmonique d'agitation thermique et par un seul site. Tout se passe comme si le modèle ne pouvait se calquer que sur une partie seulement de la densité nucléaire réelle.

La composition ainsi obtenue par bloc spinelle est :



Ce résultat appelle quelques commentaires importants.

La quantité de sodium est exactement celle trouvée dans le cas de l'alumine  $\beta''$ -Na stabilisée par le magnésium seul ; c'est la valeur théorique ayant permis de suggérer le modèle de surstructure de paramètre  $a\sqrt{3}$  et contenant 5 atomes de sodium par plan de conduction de la maille triple (chapitre II).

Néanmoins, les valeurs trouvées par analyse de réactions nucléaires [15] sont légèrement inférieures dans les deux phases pour le sodium, supérieures pour le magnésium et identiques pour le lithium.

Si le magnésium est certainement sur le site Al(2), un doute peut subsister pour le lithium car sa contribution est faible.

Un simple calcul ajoute une preuve supplémentaire de sa présence avec le magnésium sur le site Al(2). En effet, supposer que le lithium ne se situe pas dans le bloc spinelle, revient à imposer  $y = 0$  dans les équations I et III par exemple, ce qui donne pour  $x$  deux valeurs tout à fait en désaccord : 0,369 et 0,667.

Un autre commentaire concerne la somme du sodium et des molécules d'eau qui est de 1,99 ; le remplissage maximum est de 2 si on considère qu'il ne peut y avoir plus d'un atome près de chaque axe ternaire dans la zone de conduction. Ainsi, dans l'alumine  $\beta''$  stabilisée par le lithium et le magnésium, les molécules d'eau viennent occuper tous les sites laissés vacants par le sodium, il y a saturation. Ceci n'est pas vrai pour l'alumine  $\beta''$  uniquement stabilisée par le magnésium qui contient deux fois moins d'eau. Par contre, dans l'étude structurale faite à partir d'une poudre d'alumine  $\beta''$  uniquement stabilisée par le lithium [36], les auteurs disent avoir contraint la concentration totale de sodium à la valeur idéale de 1,67, un affinement non contraint ayant donné une

concentration "non physique" de 2,00 ; cette valeur, proche de la nôtre, peut aussi s'expliquer par la saturation des plans de conduction par l'eau.

#### Effet de l'eau sur la conductivité de l'alumine $\beta$ "-Na

Le remplissage des sites vacants, par les atomes d'oxygène des molécules d'eau, doit normalement conduire à un blocage du mouvement des ions sodium. La figure I-4 représente l'arrangement des atomes de sodium pour les régions ordonnées en ce qui concerne la phase stabilisée par le magnésium (chapitre II). Des études par rayons X [11] ont montré que l'énergie d'activation pour la conduction ionique dépend fortement de la dimension (longueur de corrélation) de ces régions. Une longueur de corrélation plus grande correspond à une énergie d'activation plus élevée.

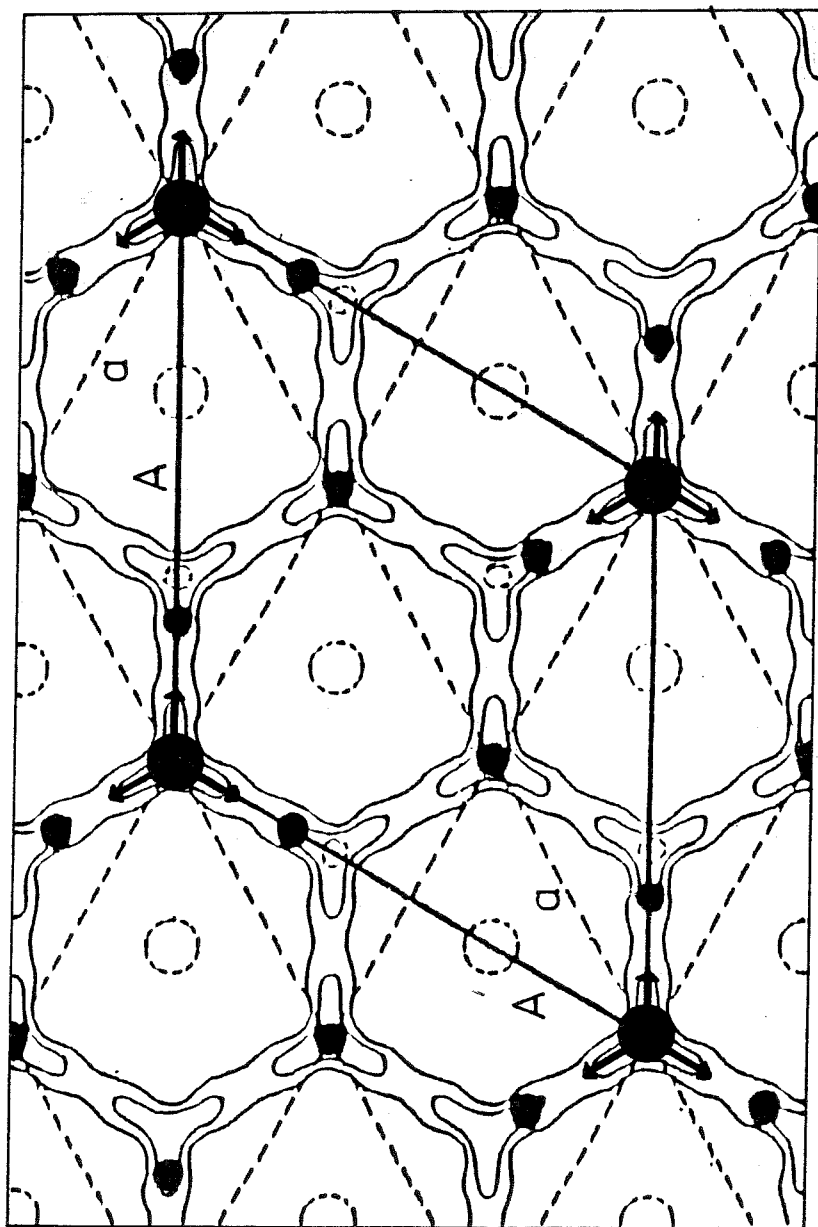
D'autres auteurs [28] ont par ailleurs mis en évidence l'effet prononcé de la présence de l'eau sur la forme des raies de surstructure ; la forte interaction ion-dipôle entre une molécule d'eau et les cations voisins cause probablement une distorsion dans les positions des atomes de sodium entourant  $H_2O$ , détruisant l'ordre local.

Ces résultats expliquent parfaitement les différences entre les énergies d'activation des phases (Mg) et (Mg - Li) (figure I-6). A température ambiante, elles sont de 0,32 eV pour l'alumine  $\beta$ "-Na stabilisée par le magnésium et de 0,16 eV pour la phase à stabilisation mixte. Dans le premier cas il y a un ordre local, dans le deuxième la présence de molécules d'eau le détruit.

Ensuite, après le départ de l'eau vers 130°C, la diffusion du sodium est facilitée et l'énergie d'activation est abaissée à 0,10 eV pour (Mg - Li).

D'autre part, la dimension des régions ordonnées diminue lorsque la température augmente pour le composé stabilisé par le magnésium, ce qui se traduit par une diminution progressive de l'énergie d'activation.

La figure I-23 montre comment l'ordre local peut être détruit par l'introduction d'atomes d'oxygène dans le plan de conduction.



● Atomes de sodium. ○ Atomes d'oxygène.

$A = a\sqrt{3}$

→ Orientation dipolaire.

Interaction ion-dipôle ( $\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$ ), avec destruction de l'ordre local.

Figure I-23

Il apparait surprenant que la conductivité du composé à stabilisation mixte soit supérieure à température ambiante à celle du composé stabilisé par le magnésium (figure I-6).

Ainsi, le remplissage des sites vacants par des molécules d'eau détruit les régions ordonnées, ce qui diminue l'énergie d'activation tout en améliorant la conductivité. Ceci nous permet de suggérer un mécanisme de conductivité mixte ( $H^+$ ,  $Na^+$ ). En effet, la légère différence observée entre les concentrations des sites H(1) et H(2) peut laisser penser que quelques molécules d'eau se dissocient pour se recombinaison avec le sodium :  $Na^+ + H_2O \rightarrow NaOH + H^+$ .

Cette recombinaison engendrerait tout à tour des déplacements de sodium et de protons, facilités par la variation des distances sodium-oxygène. L'apparence très désordonnée de la zone de conduction de (Mg - Li) comparée à celle de (Mg) nous influence dans ce sens (figure I-19).

## CONCLUSION

L'introduction du lithium, ajouté au magnésium au moment de l'élaboration de monocristaux d'alumine  $\beta''$ -Na, puis une analyse comparative fine des deux phases de compositions très voisines ont permis d'apporter de nouveaux éléments utiles à une meilleure compréhension du mécanisme de conductivité ionique des aluminés  $\beta''$  et de leur stabilité.

Le caractère hygroscopique du lithium qui, même présent en très faible quantité, sature d'eau la zone de conduction, est confirmé. Ces molécules  $H_2O$  sont sur des sites bien déterminés et nous les avons localisés par diffraction.

L'anomalie observée vers  $130^\circ C$  sur les courbes de conductivité et d'expansion du paramètre  $c$ , associée aux résultats cristallographiques, démontre l'influence importante de l'eau sur la structure et les propriétés de transport.

Ces résultats suggèrent deux types de diffusion liés à des énergies d'activation différentes à basse et haute températures, une destruction de l'ordre local, donc une meilleure conductivité.

Les deux phases étudiées ont une même composition en sodium, proche de la valeur idéale de 1,67 et des distances cation-oxygène très voisines, à l'intérieur du tétraèdre "stabilisateur".

Ce sont peut-être des conditions optimales contrôlant la croissance des monocristaux d'alumine  $\beta''$  stabilisée. Elles expliqueraient pourquoi le lithium n'a pu être introduit qu'en très faible quantité durant l'élaboration, le lithium seul ne permettant pas une suffisante relaxation des tensions à l'intérieur du bloc spinelle.



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

---

- [1] M.A.M. BOURKE, A. HOOPER, P.T. MOSELEY and R.G. TAYLOR  
Solid State Ionics, 1, 1980, p. 367-372
- [2] W. HAYES, L. HOLDEN and B.C. TOFIELD  
Solid State Ionics, 1, 1980, p. 373-375
- [3] W.L. ROTH, F. REIDINGER and S. LAPLACA  
Superionic Conductors (éd. G.D. Mahan and W.L. Roth), Plenum Press, New-York  
1976, p. 223
- [4] J.D. JORGENSEN, F.J. ROTELLA and W.L. ROTH  
Solid State Ionics, 5, 1981, p. 143-146
- [5] W.L. ROTH, W.C. HAMILTON and S.J. LAPLACA  
Am. Cryst. Assoc. Abstr., Series 2, 1, 1973, p. 169
- [6] M. WEBER and A.F. VENERO  
Publication Preprint SR 69-102, Ford Motor Co.
- [7] G. YAMAGUCHI and K. SUZUKI  
Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1968, p. 93
- [8] M. BETTMAN and C.R. PETERS  
J. Phys. Chem., 73, 1969, p. 1774
- [9] L. PAULING  
J. Am. Chem. Soc., 69, 1947, p. 542
- [10] I.D. BROWN and KANG KUN WU  
Acta Cryst., B32, 1976, p. 1957
- [11] J.P. BOILOT, G. COLLIN, Ph. COLOMBAN and R. COMES  
Phys. Rev., B22, 1980, p. 5912



- [12] J.P. BOILOT, Ph. COLOMBAN et J. THERY  
Second Intern. Meeting on Solid Electrolytes,  
St. Andrews, Scotland, September 20-22, 1978
- [13] Ph. COLOMBAN  
Thèse d'Etat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6 - 1979
- [14] G.R. MILLER, B.J. MCENTIRE, T.D. HADNAGY, J.R. RASMUSSEN, R.S. GORDON et  
A.V. VIRKA  
Fast Ion Transport in Solids ; Vashishta, Mundy, Shenoy (Eds) - North-Holland,  
Amsterdam, 1979
- [15] W.L. ROTH, R.E. BENENSON, V.K. TIKKU, J.L. BRIANT and B. DUNN  
Solid State Ionics, 5, 1981, p. 163-166
- [16] W.L. ROTH, M. ANNE, D. TRAN QUI and A. HEIDEMANN  
Fast Ion Transport in Solids ; Vashishta, Mundy, Shenoy (eds), North-Holland,  
Amsterdam, 1979
- [17] D. TRAN QUI, M. ANNE, W.L. ROTH and B. DUNN  
XII<sup>e</sup> Congrès Int. de Cristallographie, Ottawa, Canada - Août 1981, C-149
- [18] R. ARGOUD, J.J. CAPPONI, J. CHENAVAS, M. MAREZIO and L. PONTONNIER  
Fourth European Crystallographie Meeting, Oxford, Août-Septembre 1977
- [19] N.J. DUDNEY, J.B. BATES and J.C. WANG  
J. Chem. Phys. 77, 15 nov. 1982, p. 4857
- [20] J.B. BATES, N.J. DUDNEY, G.M. BROWN, J.C. WANG and R. FRECH  
J. Chem. Phys. 77, 15 nov. 1982, p. 4838
- [21] J.B. BATES, J.C. WANG, N.J. DUDNEY and W.E. BRUNDAGE  
Solid State Ionics, 9 et 10, 1983, p. 237-244
- [22] W.L. ROTH and S.P. MITOFF  
General Electric Research and Development Center Report, 1971



- [23] D. KLINE, H. STORY and W.L. ROTH  
J. Chem. Phys., 57, 1972, p. 5180
- [24] T. KANEDA, J.B. BATES, J.C. WANG and H. ENGSTROM  
Mat. Res. Bull., Vol. 14, 1979, p. 1053-1056
- [25] R.A. RAFFAELE and H.S. STORY  
Solid State Ionics, 1, 1980, p. 525-527
- [26] J.B. BATES, R. FRECH, H. ENGSTROM, J.C. WANG and T. KANEDA  
Solid State Ionics, 1, 1980, p. 15-28
- [27] B. DUNN  
J. Am. Ceram. Soc., 64, 1981, p. 125
- [28] B.C. LARSON, J.B. BATES, N.J. DUDNEY and J.F. BARHORST  
Solid State Ionics, 5, 1981, p. 237-240
- [29] C.E. HAYES and D.C. AILION  
Solid State Ionics, 5, 1981, p. 233-236
- [30] N.J. DUDNEY, J.B. BATES, J.C. WANG, G.M. BROWN, B.C. LARSON and H. ENGSTROM  
Solid State Ionics, 5, 1981, p. 225-228
- [31] N.J. DUDNEY, J.B. BATES and J.C. WANG  
Phys. Rev. B24, 1981, p. 6831
- [32] G. FLOR, A. MARINI, V. MASSAROTTI and M. VILLA  
Solid State Ionics, 2, 1981, p. 195-204
- [33] R.D. SHANNON  
Acta Cryst., A32, 1976, p. 751





DEUXIEME PARTIE

LES ALUMINES  $\beta$  ET  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ )



## I N T R O D U C T I O N

Parmi les conducteurs à ions rapides (superconducteurs ioniques), la variété de type protonique est de grand intérêt, du point de vue fondamental, pour la compréhension des processus biologiques et des mécanismes de conduction dans les solides. Si les conducteurs protoniques sont stables chimiquement et thermiquement, leur utilisation potentielle est très variée : électrolytes dans les piles à combustibles (stockage et conversion de l'énergie), électrolytes solides pour capteurs et moniteurs à pression d'hydrogène, pour injection de protons dans les couches minces des afficheurs électrochimiques.

De nombreux solides ont été étudiés pour leur conductivité protonique et la plupart sont de très pauvres conducteurs [1] ; quelques uns sont bons conducteurs à température ambiante mais se décomposent à température plus élevée en des phases de plus faible conductivité [2] [3] [4].

Le transport protonique dans les phases condensées est complètement différent de la migration ionique normale. La raison fondamentale pour le comportement particulier des protons est qu'ils n'ont pas d'électron autour du noyau et, à cause de l'importance de la charge par rapport au diamètre du noyau, ils exercent une énorme force de polarisation sur leur environnement. Les protons dans les métaux se comportent sous certaines conditions comme un "gaz ordonné", où l'hydrogène est piégé sur des positions interstitielles dans le réseau atomique d'accueil. Les protons sont alors extrêmement mobiles avec des fréquences de sauts de l'ordre de  $10^{12}$  par seconde [5].

Dans les liquides, l'espèce protonique stable est habituellement un cation polynucléaire, tel que  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$  ou  $NH_4^+$ . Le transport de charge protonique peut donc s'effectuer, soit par saut du cation polynucléaire du site occupé à un site vacant dans le cristal, soit par transfert d'un proton appartenant à une liaison "hydrogène". Les mécanismes de sauts par activation thermique expliqueraient difficilement la superconductivité ionique, à cause de la grande dimension et de la tendance des espèces protoniques à former des liaisons "hydrogène" qui restreignent la mobilité ionique.

Les mécanismes de transport de charges qui peuvent conduire à une superconductivité ionique sont des transferts intramoléculaires de protons entre l'ion protonique et  $H_2O$ , ou bien des mouvements coopératifs des protons à travers un réseau continu d'atomes d'hydrogène liés.

La variation quantifiée des états d'énergie des liaisons "hydrogène" et le mouvement coopératif ont été proposés pour expliquer la cinétique rapide des réactions du proton dans les solutions aqueuses [6] ainsi que la grande mobilité des protons dans la glace [7].

Les solides ayant la structure cristalline de type alumine  $\beta$  ou  $\beta''$  sont de bons conducteurs de nombreux cations monovalents [8] et, comme à la fois l'arrangement cristallin et le porteur de charge peuvent être modifiés, ces solides sont d'intéressants candidats comme superconducteurs protoniques. Les formes contenant  $NH_4^+$  et  $H_3O^+$  ont été étudiées du point de vue de leur mobilité ionique, et leur conductivité à température ambiante couvre un grand domaine (de  $10^{-10}$   $ohm^{-1} cm^{-1}$  pour l'alumine  $\beta$ - $H_3O^+$  [4], à  $10^{-5}$ - $10^{-6}$   $ohm^{-1} cm^{-1}$  dans l'alumine  $\beta''$ - $H_3O^+$  [9] [10]).

Même si les structures et les propriétés physiques des composés protoniques ont été étudiées par de nombreuses expériences comme : mesures de conductivité électrique, diffraction des rayons X [11] [12] et des neutrons [13] [14] [15], spectroscopie infrarouge et Raman [12] [16] [17] [18], résonance magnétique nucléaire ([19] à [27]) et diffusion inélastique incohérente des neutrons [28] [29], les mécanismes de transport microscopiques ne sont toujours pas bien compris.

Après plusieurs études préliminaires comparatives des phases  $\beta$  et  $\beta''$ , nous examinerons plus en détail l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ). Afin d'obtenir des informations sur le mécanisme de transport, nous étudierons la structure par diffraction neutronique et les mouvements de rotation et de translation des protons par diffusion inélastique incohérente des neutrons.

L'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) a été choisie pour au moins deux raisons :

1) La conductivité mesurée sur certains cristaux est considérée comme étant l'une des plus élevées de la littérature pour un conducteur protonique.

2) Sa conductivité est au moins de quatre à cinq décades supérieure à celle de l'alumine  $\beta$ - $H_3O^+$ , ce qui est surprenant, étant donné la similitude des structures cristallines et des propriétés de transport des formes contenant du sodium.





## CHAPITRE I

### PREPARATION - ECHANGES IONIQUES

Les cations  $\text{Na}^+$ , ayant des vitesses de diffusion élevées dans les alumines  $\beta$  et  $\beta''\text{-Na}$ , peuvent s'échanger très facilement et totalement avec d'autres cations pour former des isomorphes [30]. L'alumine  $\beta$  a son point de fusion situé entre  $1950^\circ\text{C}$  et  $2000^\circ\text{C}$ , et elle est très résistante à l'attaque de nombreux sels fondus, tout en permettant l'échange ionique entre le sodium et les cations de ces sels (des nitrates le plus souvent).  $\text{Na}^+$  a été échangé notamment avec de nombreux cations monovalents tels que :  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  [8].

Le temps nécessaire à l'échange complet dépend de la taille du cristal, de la température, des vitesses de diffusion et de la dimension des ions échangés.

Récemment, il a été montré que dans l'alumine  $\beta''\text{-Na}$ , le sodium s'échange de même rapidement avec un certain nombre de cations divalents tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , et  $\text{Pb}^{2+}$  [31] [32].

Les formes protonées des alumines  $\beta$  et  $\beta''$  sont aussi obtenues par échange ionique. Saalfeld et collaborateurs [33] ont été les premiers à démontrer que le total des ions  $\text{Na}^+$  de l'alumine  $\beta$  pouvait être remplacé par  $\text{H}_3\text{O}^+$  en mettant des monocristaux dans de l'acide sulfurique concentré à  $290^\circ\text{C}$  (juste en dessus du point d'ébullition) pendant 14 jours, en renouvelant l'acide sulfurique une fois. 98 % des atomes de sodium ont été ainsi échangés en  $\text{H}_3\text{O}^+$  d'après la réaction :

$$2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Na}_2\text{SO}_4$$

Une autre méthode décrite par Kummer [8] consiste à échanger tout d'abord  $\text{Na}^+$  en  $\text{Ag}^+$  dans un bain de nitrate d'argent puis à traiter l'alumine  $\beta\text{-Ag}$  dans un flux d'hydrogène gazeux à  $300^\circ\text{C}$  ; on obtient alors  $\text{H}^+$  et un dépôt métallique d'argent à la surface de l'échantillon.

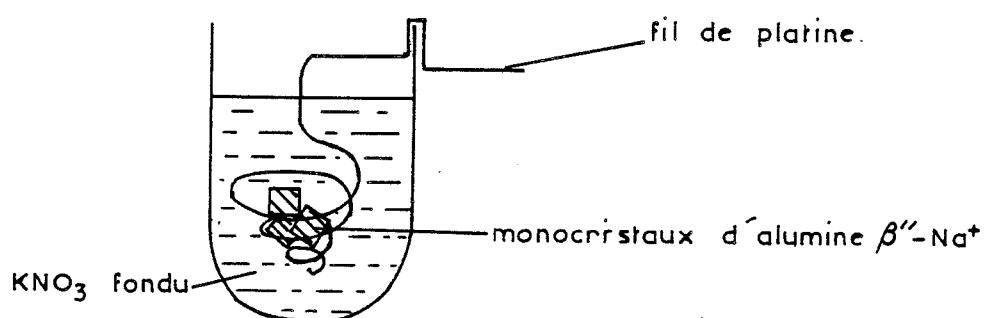
Ces procédés conduisent à des composés protonés dont les cations sont  $H^+$  et  $H^+(H_2O)_n$ , où  $n$  peut prendre les valeurs entières 1, 2 ou 3 suivant la méthode utilisée.

## I - METHODES EXPERIMENTALES

Nos composés de départ sont des monocristaux d'alumine  $\beta''$ -Na, dont l'obtention a été décrite dans la première partie, ainsi que des échantillons polycristallins d'alumine  $\beta$  et  $\beta''$  au sodium.

Nous avons tenté une première méthode d'échange indirect qui fait intervenir l'ion potassium de manière intermédiaire. En effet, d'une part l'échange  $Na^+ \rightarrow K^+$  se fait très facilement et totalement, et d'autre part les dimensions des ions  $K^+$  et  $H_3O^+$  sont très voisines, ce qui pouvait laisser espérer un échange facile sans grande déformation des cristaux ; c'est un facteur important pour obtenir des monocristaux de grande taille utilisables en diffraction neutronique.

Des cristaux d'alumine  $\beta''$ -Na sont mis dans un creuset en platine rempli à moitié de nitrate de potassium ; les cristaux sont déposés dans une petite nasse en fil de platine afin de pouvoir les sortir facilement et rapidement du bain de  $KNO_3$  fondu (figure II-1).



Echange ionique :  $Na^+ \rightarrow K^+$ .

Figure II-1

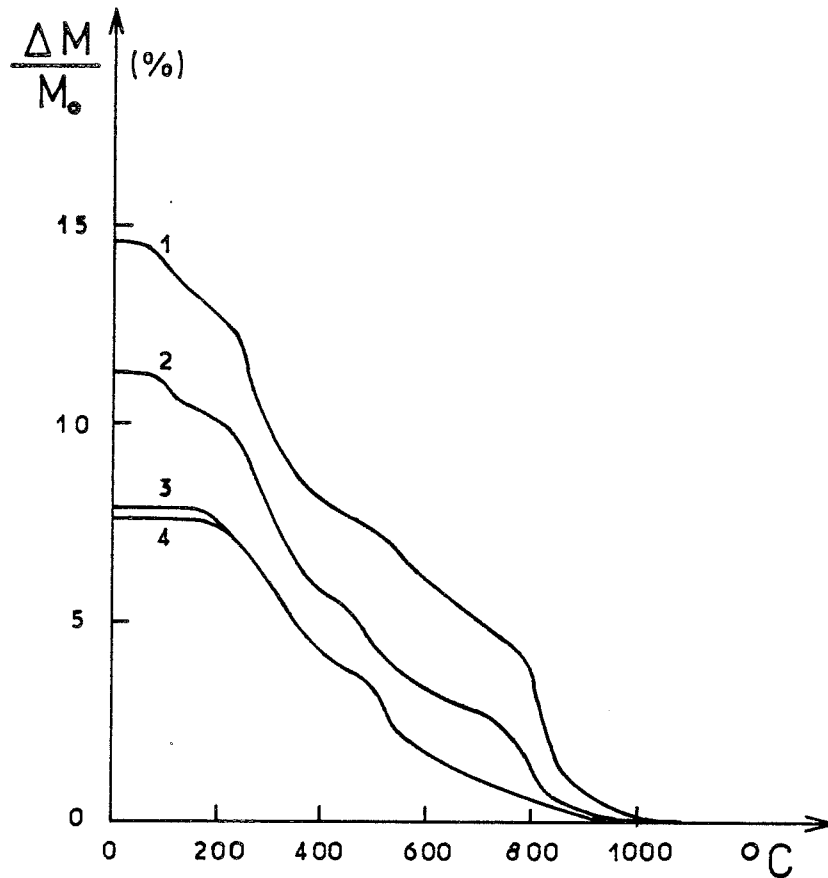
L'ensemble est porté à une température légèrement supérieure à celle du point de fusion (334°C) mais sans dépasser le point d'ébullition (400°C) au-dessus duquel  $\text{KNO}_3$  se décompose. Après quatre jours, les cristaux sont enlevés puis nettoyés et séchés. Les échantillons d'alumine  $\beta$ "-K sont ensuite traités dans de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, permettant l'échange  $\text{K}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ . Cette méthode n'a permis qu'un échange partiel et on observe un clivage des cristaux. Nous avons donc procédé par échange direct dans de l'acide sulfurique concentré en utilisant des cristaux d'alumine  $\beta$ "-Na.

Deux grammes de petits monocristaux acceptables pour la diffraction neutronique (dimensions typiques : 5 x 3 x 0,8 mm) ont été traités. L'ensemble cristaux et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est porté à différentes températures ; en effet, plus la température est élevée plus l'échange est complet mais l'acide attaque davantage les cristaux et leur apparence se dégrade. Nous avons essayé de déterminer la température optimale d'échange.

Le premier test est effectué à la température de 260°C pendant 4 jours. Les cristaux, une fois sortis du bain, sont lavés à l'eau bouillante pendant 10 mn puis mis en étuve à 80°C pendant 4 heures. Un lot de quelques cristaux est ensuite analysé par thermogravimétrie à l'aide de l'appareillage décrit dans la première partie. La courbe 1 de la figure II-2 indique la perte de poids entre la température ambiante et 1000°C, due à l'évaporation de l'eau provenant de ces cristaux.

L'ordonnée correspond au pourcentage du poids du composé supposé complètement déshydraté. Pendant ce premier test 14,58 % d'eau a pénétré dans les cristaux, mais ceux-ci ont une apparence très clivée et feuilletée.

Nous avons recommencé l'échange sur de nouveaux cristaux en les portant cette fois à la température de 200°C. Une première partie est retirée après 4 jours d'échange et étudiée par thermogravimétrie (courbe 2), ensuite l'échange est prolongé de deux fois 5 jours en renouvelant le bain d'acide sulfurique à chaque prélèvement (courbes 3 et 4).



Composition en eau des échantillons d'alumine  $\beta''$ - $(H^+, H_3O^+)$  suivant leur mode de préparation.  $M_0$  est la masse du composé déshydraté.

Figure II-2

A 200°C, les cristaux sont de relativement bonne qualité et sont utilisables en diffraction neutronique. Les quantités d'eau sont respectivement de 11,25 %, 7,90 % et 7,62 % après 4, 9 et 14 jours d'échange.

Un nouvel échange à 240°C pendant 4 jours modifie peu la qualité des cristaux et la quantité varie entre 7,5 % et 8 %. Par contre, si la température est abaissée à 170°C, il n'y a plus que 5 % d'eau et l'échange n'est certainement plus que partiel.

La quantité d'eau à 260°C est beaucoup plus importante qu'à 200°C et 240°C mais les échantillons sont inutilisables. A 200°C, il est très surprenant de constater que les échantillons provenant du même bain perdent de l'eau entre 4 jours et 9 jours d'échange ; ceci apparait fortuit car nous n'avons jamais pu retrouver les 11,25 % d'eau après 4 jours. Cette différence dans les pourcentages peut avoir plusieurs raisons :

- quelques cristaux du bain provenaient d'origine différente.
- les cristaux ont été moins bien lavés.
- le fait de renouveler l'acide sulfurique modifie l'équilibre de l'échange et des ions différents pénètrent dans les échantillons.

Cette dernière raison paraît la plus probable car le premier bain d'acide sulfurique est le plus perturbé, il supporte l'essentiel de l'échange et comporte notamment du sulfate de sodium et des ions provenant peut-être d'une dissociation plus complexe de  $H_2SO_4$ .

L'échange effectué à 240°C sera celui retenu pour la préparation de tous les échantillons. Il apparait le plus stable et donne des cristaux de qualité acceptable. La figure II-3 montre la courbe obtenue par analyse thermogravimétrique. Le pourcentage total d'eau est de 8,37 % mais le premier palier correspond certainement à de l'humidité à la surface des échantillons et la quantité absorbée plus ou moins profondément à l'intérieur des cristaux est de 7,93 %.

Les clichés réalisés à l'aide d'une chambre de précession sur un monocristal à température ambiante montrent des taches fines et ne laissent apparaître ni traînées ni élargissement pouvant indiquer un mélange de phases non homogènes.

L'absence de sodium et donc son échange total a été confirmé en chauffant des cristaux échangés à 1200°C puis à 1500°C [34]. Des clichés effectués à l'aide d'une chambre de focalisation après chaque température, ne permettent de trouver que la phase  $Al_2O_3-\alpha$  comme produit de décomposition.

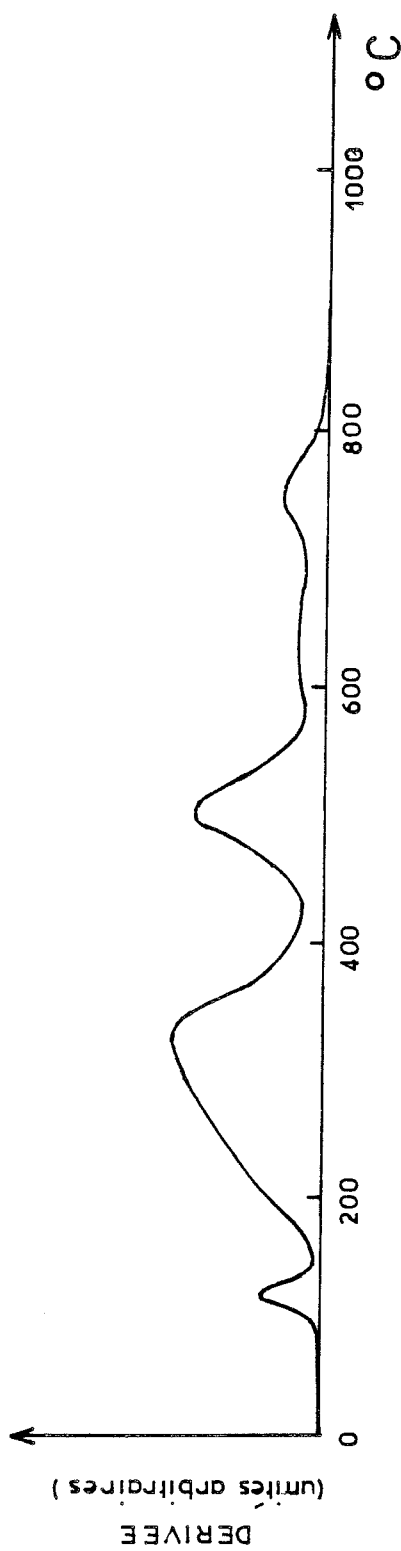
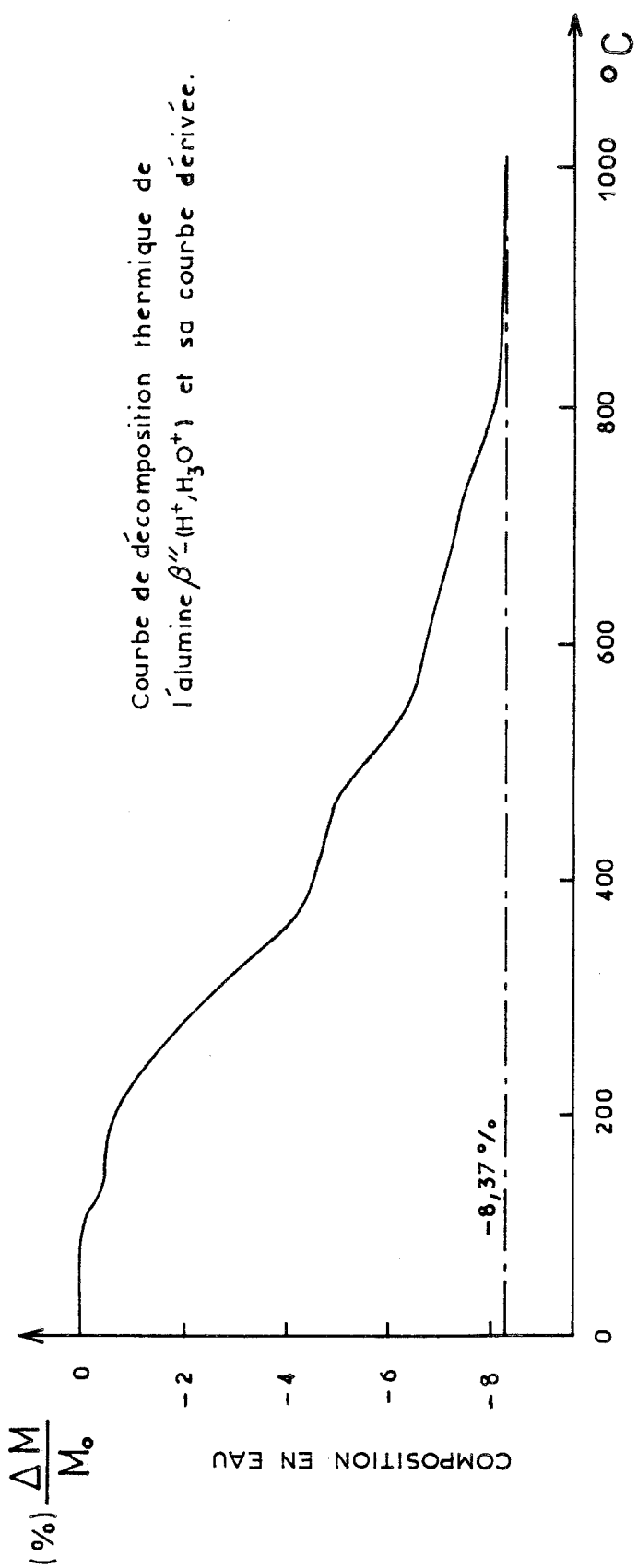


Figure II-3

L'alumine  $\beta''$ -Na se transforme ainsi, après échange ionique total, en des phases plus ou moins hydratées suivant les conditions expérimentales.

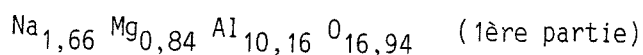
## II - DISCUSSION

Indépendamment de l'eau à la surface des échantillons, la dérivée de la courbe de la figure II-3 indique au moins trois paliers dans la désorption de l'eau suivant la température ; il existe donc des liaisons plus ou moins fortes entre les atomes d'hydrogène et le reste de la structure. Le premier palier se situe entre la température ambiante et 430°C mais l'allure de la courbe dérivée suggère qu'il y a en fait deux étapes, la première pouvant être interprétée comme de l'eau piégée dans des régions proches de la surface des cristaux, et se fixant dans des grains ou des craquelures.

Cette eau désorbe vers 230°C (nous avons vu l'importance de ce phénomène en ce qui concerne les alumines  $\beta$  et  $\beta''$  dans la première partie).

Selon cette hypothèse, il n'y aurait en réalité qu'approximativement 6 % d'eau (relativement au poids du cristal déshydraté) réellement liée à la structure cristalline.

La formule unitaire par bloc spinelle de l'alumine  $\beta''$ -Na stabilisée par le magnésium (obtenue par diffraction neutronique) est :

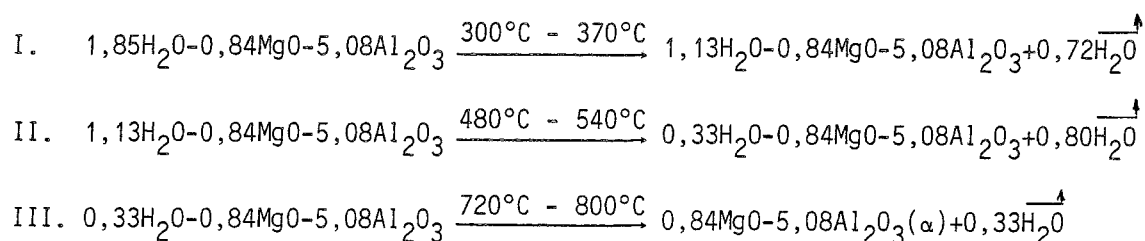


Cette formule permet d'établir la relation entre pourcentage de poids et nombre de molécules d'eau :

$$1 \% (\text{en poids}) = 0,31 \text{ H}_2\text{O} \text{ par bloc spinelle.}$$

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique conduisent aux réactions de décomposition suivantes :





Ces trois phases de la déshydratation correspondent, pour les atomes d'hydrogène, à trois types de liaisons et à des sites cristallographiques différents. La température élevée de la décomposition après la perte de la dernière quantité d'eau est surprenante ; elle est inhabituelle pour un oxyhydroxyde et implique des liaisons fortes entre une partie des atomes d'hydrogène (18 % du total) et le reste de la structure.

Nous avons vu que l'échange du sodium n'a probablement pas conduit à la pénétration d'un simple proton dans la structure cristalline mais plutôt de différents protons hydratés tels que  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  par exemple. La réaction d'échange s'écrit :  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  et  $n$  représente le taux d'hydratation moyen du proton. On peut encore écrire :  $\text{Na}_2\text{O} \rightarrow [\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]_2\text{O}$ , ou plus simplement :  $\text{Na}_2\text{O} \rightarrow (2n+1)\text{H}_2\text{O}$ .

Les résultats de la diffraction neutronique indiquent qu'il y a  $0,83\text{Na}_2\text{O}$  par bloc spinelle ; on en déduit un taux d'hydratation moyen  $n = 0,6$  pour  $1,85\text{H}_2\text{O}$  par bloc spinelle.

De nombreuses études ont été effectuées sur les aluminés  $\beta$  et  $\beta''$  - ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) par résonance magnétique nucléaire [20] [21] et par spectroscopie infrarouge ([12] et [16] à [18]), afin de déterminer les différentes espèces protonées présentes dans les cristaux échangés. Colomban et Novak [17] ont comparé les spectres infrarouge des formes hydratée et partiellement déshydratée de l'alumine  $\beta''$ -( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ; ils en déduisent la présence des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  dans le premier cas et uniquement de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans le deuxième. Par ailleurs, l'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire faite par Farrington et ses collaborateurs [21] penche en faveur d'une composition mixte des espèces  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{H}^+$ .

Nos composés étant faiblement hydratés, le taux d'hydratation moyen que nous avons déterminé est plutôt en accord avec les conclusions de l'analyse par R.M.N. Des études par diffraction neutronique doivent pouvoir apporter des éléments d'information supplémentaires concernant la localisation des différentes espèces protonées.

Les différents degrés d'hydratation observés suivant le mode de préparation des composés peuvent expliquer la grande dispersion des mesures de conductivité à température ambiante :  $5 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [35],  $10^{-5}$  à  $10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [9],  $4 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [10].

Le degré d'hydratation de l'alumine  $\beta$ "-( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) dépend aussi du taux d'humidité ambiante et il est important d'étudier avec quelle facilité les molécules d'eau peuvent diffuser à l'intérieur des cristaux.



## CHAPITRE II

### HYDRATATION ET DEUTERATION - REVERSIBILITE

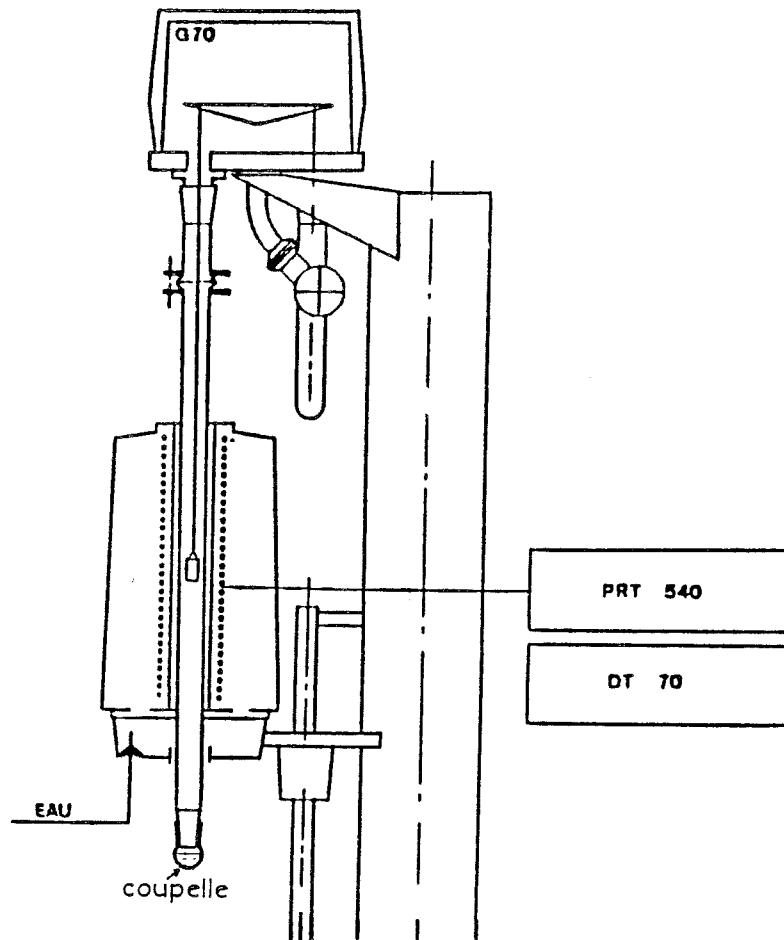
Dans la première partie, le caractère très hygroscopique des alumines  $\beta$  et  $\beta''$  a été souligné ; des cristaux simplement exposés à l'atmosphère ambiante absorbent une quantité non négligeable de molécules d'eau qui diffusent dans les plans de conduction, à l'intérieur du réseau cristallin.

Par ailleurs, un échantillon polycristallin d'alumine  $\beta''$  ( $D^+, D_3O^+$ ) a été préparé par échange ionique en vue d'expériences de diffraction neutronique ; les diagrammes réalisés montrent un fond continu incohérent très intense dû à l'hydrogène. Ceci indique que le deutérium du composé s'est largement échangé en hydrogène grâce à l'eau de l'atmosphère. Ainsi, l'examen de la composition en eau des alumines  $\beta$  et  $\beta''$  ( $H^+, H_3O^+$ ), en présence de  $H_2O$  et de  $D_2O$  à l'état de vapeur, contrôlé par analyse thermogravimétrique, s'avère une technique simple pour l'étude de la liaison, de la mobilité et de la concentration des groupements protoniques dans ce type de composés [38].

#### I - ECHANGES $H_2O-D_2O$

##### I - 1 - Dispositif expérimental

Les réactions de deutération ont été réalisées à partir de poudres d'alumines  $\beta$  et  $\beta''$  ( $H^+, H_3O^+$ ) obtenues par échange du sodium (la taille des cristallites est comprise entre 3 et 10 microns). Le choix d'échantillons polycristallins présente l'avantage de faciliter la pénétration des molécules d'eau et d'accroître la rapidité des réactions. Il a l'inconvénient d'augmenter la zone de surface où se dépose de l'eau de condensation (le rapport entre la surface et le volume varie comme  $1/L$  où  $L$  est la taille moyenne des cristallites). Cette quantité d'eau, si elle n'est pas constante, peut fausser par son importance, les mesures d'échange. L'appareillage d'analyse thermogravimétrique a été modifié afin de pouvoir isoler l'intérieur du tube laboratoire du milieu extérieur ambiant ; les extrémités en sont fermées. L'ensemble isolé comporte le porte échantillon suspendu à l'un des bras du fléau,



**Figure II-4**

le plateau de tarage et le module de pesage (figure II-4). L'atmosphère à l'intérieur de l'enceinte est équilibrée en vapeur d'eau à partir d'une solution eau-acide sulfurique ou de la solution deutérée équivalente.

En effet, le taux d'humidité relative de la vapeur d'eau, en équilibre dans l'air, peut être facilement contrôlé au-dessus de mélanges  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$  ou  $D_2O$ ,  $D_2SO_4$ . Cette humidité dépend de la concentration de l'acide.

Une coupelle contenant 3 cm<sup>3</sup> d'eau et 1 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique est fixée à l'extrémité inférieure du tube laboratoire. Le pourcentage, en poids, de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est de 38 % et correspond à une densité de la solution acide de 1,2855 (table 10 de la référence [36]) ; ce qui impose un taux d'humidité de 60 % [37]. Cette humidité relative constante permet de définir un état initial d'équilibre pour les échantillons étudiés. Le remplacement de la solution par de l'eau lourde et de l'acide sulfurique deutéré dans les mêmes proportions, conduit à un taux à peu près identique. Le taux de 60 % est un compromis entre une trop forte humidité (100 % avec uniquement de l'eau), ce qui créerait une importante condensation à la surface des grains de poudre, et une trop faible tension de vapeur, ne favorisant pas suffisamment l'échange.

### I - 2 - Influence du deutérium

Des échantillons polycristallins d'alumines  $\beta$  et  $\beta''$  ( $H^+, H_3O^+$ ) ont été ainsi isolés, l'un après l'autre, en atmosphère humide, deutérée ou non, pendant quatre jours chacun, à la température de 25°C. Sur les figures II-5 et II-6 sont superposés les diagrammes de décomposition obtenus, par analyse thermogravimétrique entre 25°C et 1000°C, après chaque expérience. L'augmentation de poids des composés deutérés par rapport aux composés non deutérés est visible à toute température. La masse d'un atome de deutérium étant le double de celle d'un atome d'hydrogène, deux résultats sont mis en évidence : d'une part l'échange entre H et D s'effectue facilement dans l'air humide après quelques jours à température ambiante, d'autre part, même les atomes d'hydrogène les plus liés à la structure s'échangent aussi.

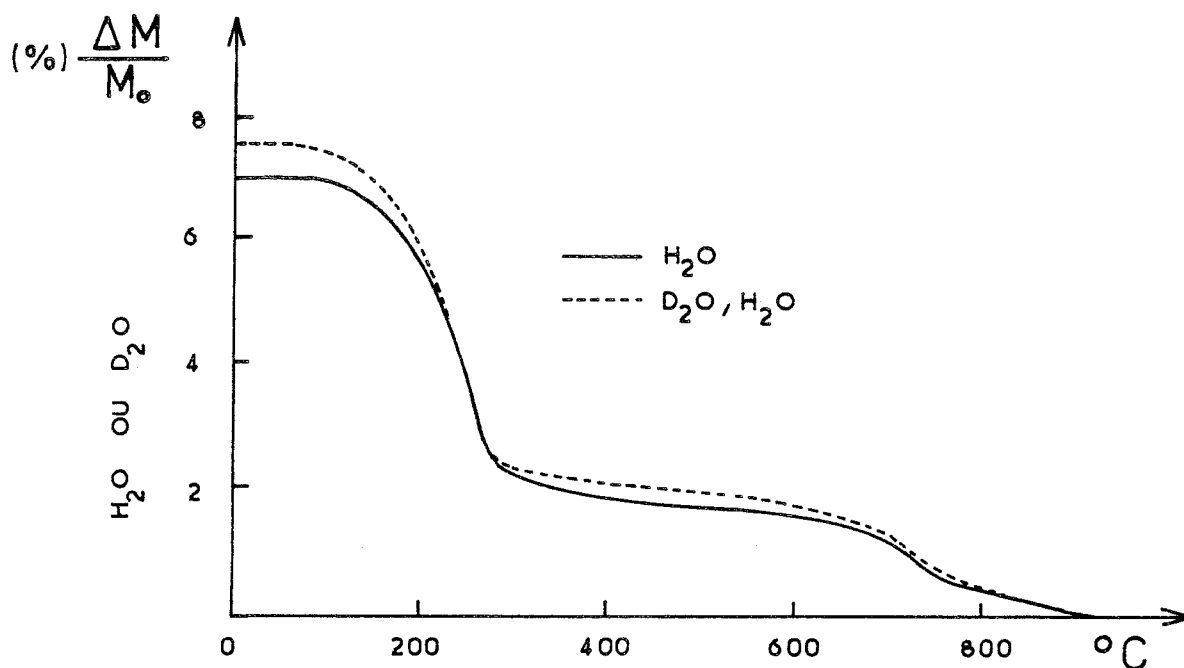
Les composés sont totalement déshydratés au-dessus de 1000°C et la connaissance de leur masse à cette température permettra de calculer le nombre de molécules d'eau contenues dans les cristaux à 25°C. Ce nombre est relatif à un bloc spinelle, qui sera notre unité de référence, sachant que la phase  $\beta$  est composée de deux blocs et la phase  $\beta''$  de trois blocs (préliminaire).

La composition par unité formulaire est :

- et
- pour l'alumine  $\beta$  :  $xH_2O - 5,5 Al_2O_3$ ,
  - pour l'alumine  $\beta''$  :  $xH_2O - 0,84 MgO - 5,08 Al_2O_3$ .

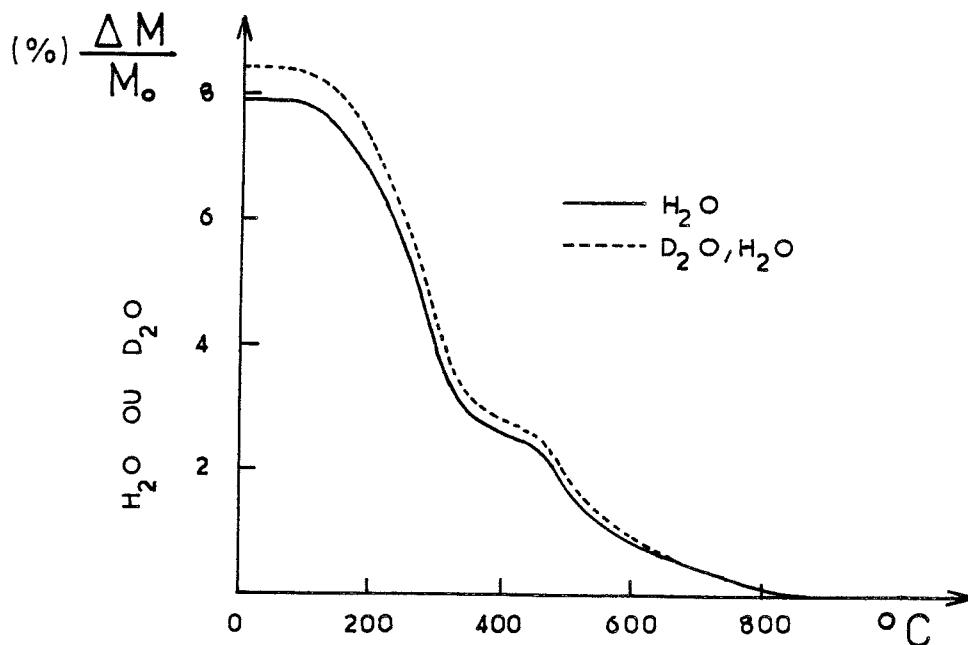
Le nombre  $x$  de molécules d'eau par bloc spinelle est déduit de la relation de proportionnalité suivante (dans le cas de la phase  $\beta$ ) :

$$\frac{\Delta M}{M_0} = \frac{x[H_2O]}{5,5 [Al_2O_3]}$$



Diagrammes de décomposition thermique de l'alumine  $\beta$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) avant et après deutération.

Figure II-5



Diagrammes de décomposition thermique de l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) avant et après deutération.

Figure II-6

$\Delta M$  est la masse en eau de l'échantillon, désorbée entre 25°C et 1000°C

$M_0$  est la masse de l'échantillon déshydraté, mesurée au-dessus de 1000°C

Le rapport  $\frac{\Delta M}{M_0}$  est égal à celui des masses atomiques (indiquées entre crochets) correspondant à l'unité formulaire.

Les valeurs obtenues dans le cas des composés non deutérés sont :

2,19 H<sub>2</sub>O pour la phase  $\beta$  et 2,42 H<sub>2</sub>O pour la phase  $\beta''$ , par bloc spinelle. L'application de la même relation après la deutération, en changeant H en D, conduit à un nombre inférieur de molécules de D<sub>2</sub>O, alors qu'il devrait être identique au nombre de molécules de H<sub>2</sub>O si l'échange était total. L'échange doit donc être considéré comme partiel et la relation devient :

$$\frac{\Delta M}{M_0} = \frac{n_1[H_2O] + n_2[D_2O]}{5,5[Al_2O_3]}$$

où  $n_1 + n_2 = x$ , ce qui suppose que le nombre total de molécules H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O est resté constant avant et après deutération. Le tableau II-1 rassemble les valeurs trouvées pour chaque échantillon.

Tableau II-1

Echantillon	$M_0$ (mg)	$\Delta M$ (mg)	$\frac{\Delta M}{M_0}$ (%)	$n_1$ (H <sub>2</sub> O)	$n_2$ (D <sub>2</sub> O)
$\beta$ -(H <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	80,8	5,7	7,02	2,19	0
$\beta$ -(D <sup>+</sup> , D <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	80,8	6,1	7,55	0,71	1,48
$\beta''$ -(H <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	112,8	8,9	7,91	2,42	0
$\beta''$ -(D <sup>+</sup> , D <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	112,8	9,5	8,42	1,00	1,42

La comparaison de ces résultats montre que, d'une part, la forme  $\beta''$  a une plus grande concentration en eau que la forme  $\beta$ , d'autre part, le nombre de molécules déjà échangées après quatre jours est équivalent dans les deux cas. Ce nombre représente respectivement 59 % et 68 % du total des molécules d'eau des phases  $\beta''$  et  $\beta$ .

Enfin, les échantillons deutérés, mis en présence d'une solution (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), perdent au bout de 4 jours à peu près le même poids qu'ils avaient acquis durant la deutération ; le remplacement de l'hydrogène par le deutérium est donc réversible. L'étude cinétique de ces échanges doit pouvoir apporter des informations plus précises concernant leurs vitesses et leurs proportions.



### I - 3 - Etude cinétique

Les échantillons d'alumines  $\beta$  et  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) utilisés pour cette étude sont polycristallins et n'ont jamais été deutérés précédemment. L'appareillage est celui de l'analyse thermogravimétrique et les expériences se déroulent à température ambiante sous-tension de vapeur d'eau contrôlée.

Le composé est tout d'abord isolé pendant 2 jours, en présence de la solution aqueuse d'acide sulfurique :  $H_2SO_4$  ( $1 \text{ cm}^3$ ) et  $H_2O$  ( $3 \text{ cm}^3$ ).

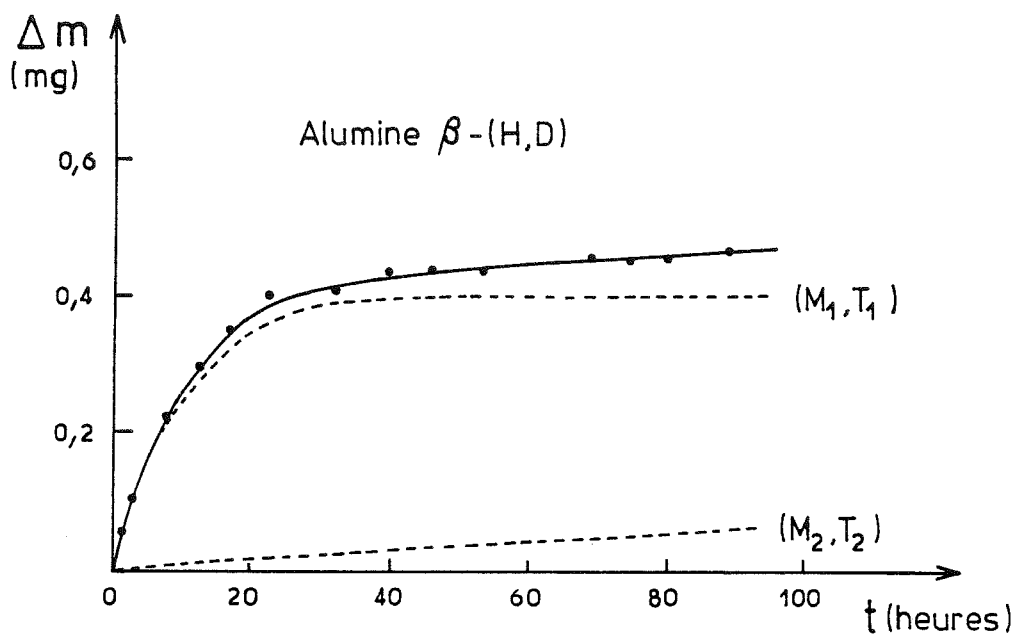
Il atteint ainsi un nouvel état d'équilibre, ce qui provoque une très légère augmentation de son poids (0,5 % pour la phase  $\beta$  et 1 % pour la phase  $\beta''$ ). La solution aqueuse est ensuite remplacée par  $1 \text{ cm}^3$  de  $D_2SO_4$  et  $3 \text{ cm}^3$  de  $D_2O$  et les variations de poids en fonction du temps sont relevées à l'aide d'un enregistreur à vitesse de déroulement constante. L'accroissement du poids ne devient effectif qu'après 30 mn, ce qui correspond certainement au temps nécessaire pour que l'atmosphère soit rééquilibrée en vapeur de  $D_2O$ .

Les courbes des figures II-7 et II-8 indiquent les augmentations de poids des échantillons des phases  $\beta$  et  $\beta''$  durant 90 heures.

Ces courbes ont des allures de fonctions exponentielles retranchées d'une constante de saturation (équation (1)). Des modèles, comprenant soit une fonction de ce type, soit deux ou trois fonctions, ont été optimisés afin d'obtenir le meilleur ajustement aux valeurs expérimentales. L'utilisation d'une seule fonction conduit à un accord très médiocre entre valeurs observées et calculées ; une troisième fonction exponentielle ne modifie pas sensiblement les valeurs des paramètres des deux autres pour un accord identique. Le modèle retenu est donc le suivant :

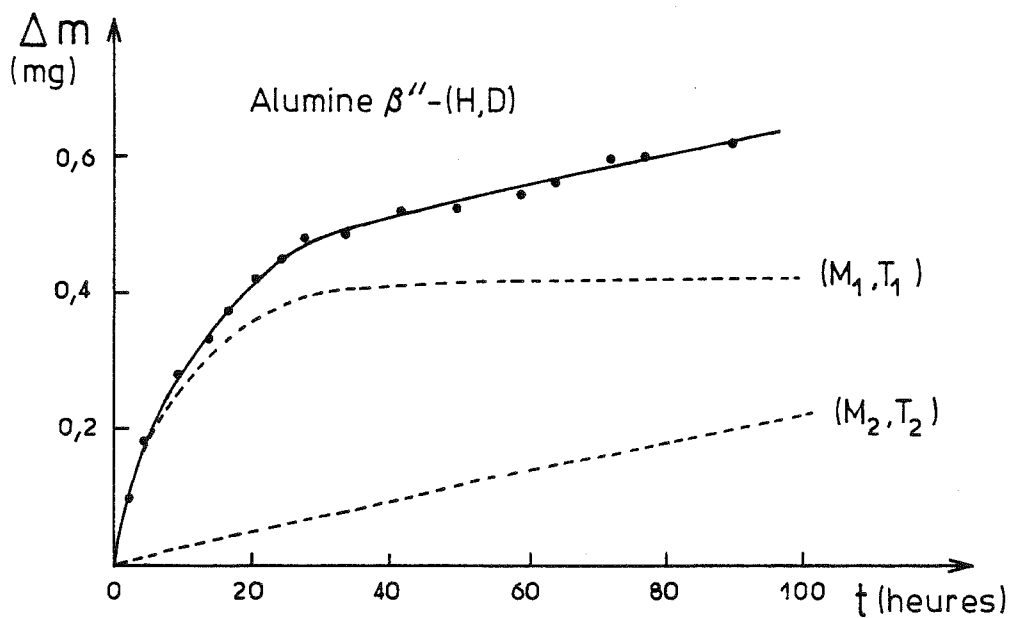
$$\Delta m = M_{\max} - M_1 e^{-t/T_1} - M_2 e^{-t/T_2} \quad (1)$$

L'augmentation de masse  $\Delta m$  est nulle au temps  $t = 0$ , ce qui impose :  $M_{\max} = M_1 + M_2$ .  $\Delta m$  est proportionnel au nombre d'atomes H échangés en D pendant le temps  $t$ .  $M_{\max}$  est l'augmentation maximale de la masse, valeur vers laquelle tend  $\Delta m$  pour des temps très élevés et qui doit être égale à la différence totale de masse entre le deutérium et l'hydrogène si tous les atomes d'hydrogène sont échangés à la fin du processus.



Cinétique de l'échange : H→D

Figure II-7



Cinétique de l'échange : H→D

Figure II-8

Le rapport  $\frac{M_1}{M_2}$  représente la proportion d'atomes d'hydrogène impliqués dans les deux processus d'échange, de constantes de temps  $T_1$  et  $T_2$ .

Une première série d'affinements a été effectuée en considérant tous les paramètres comme étant indépendants et variables. Malgré les difficultés de convergence, dues probablement au manque de points expérimentaux pour des temps élevés, les valeurs de  $M_{\max}$  obtenues s'approchent des valeurs théoriques correspondant au remplacement de tout l'hydrogène par du deutérium (1,1 mg au lieu de 1,0 mg pour la phase  $\beta''$ ).

$M_{\max}$  est alors fixée à sa valeur théorique et les affinements convergent bien. Le tableau II-2 rassemble les différents résultats et leurs facteurs de véridité ; les valeurs entre parenthèses indiquent la précision du dernier chiffre significatif.

Tableau II-2

Echantillon	$M_{\max}$ (mg)	$M_1$ (mg)	$T_1$ (heures)	$M_2$ (mg)	$T_2$ (heures)	R (%)
Alumine $\beta$	0,63	0,437(3)	9,4(2)	0,224(3)	259(13)	0,63
Alumine $\beta''$	1,00	0,404(6)	10,2(3)	0,584(6)	213(9)	1,08

$$R = \frac{\sum \left| |\Delta m_{\text{obs}}| - |\Delta m_{\text{cal}}| \right|}{\sum |\Delta m_{\text{obs}}|}$$

Les courbes correspondant aux modèles affinés sont représentées sur les figures II-7 et II-8 et permettent d'extrapoler vers les temps élevés. Les phases  $\beta$  et  $\beta''$  ont des vitesses d'échange très voisines mais la proportion des atomes d'hydrogène dans chaque processus est différente.

80 % des atomes d'hydrogène seront échangés après 6 jours et 90 % après 14 jours dans le cas de l'alumine  $\beta$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) tandis que dans celui de la phase  $\beta''$  les 80 % seront atteints après 9 jours et demi et les 90 % après 15 jours et demi.

La proportion du nombre d'atomes d'hydrogène échangés durant le processus rapide, par rapport au nombre total, est de 66 % pour l'alumine  $\beta$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) et de 41 % pour la phase  $\beta''$ .

Si le pourcentage correspond bien au premier palier de désorption à basse température pour la phase  $\beta$ , il coïncide plutôt avec la quantité d'eau désorbée à haute température dans le cas de la phase  $\beta''$  (figures II-5 et II-6) ; ce qui est très surprenant.

En effet, le processus d'échange le plus rapide devrait faire participer les atomes d'hydrogène les moins liés à la structure, c'est-à-dire ceux formant les molécules d'eau les premières désorbées lorsque la température croît.

#### I - 4 - Interprétation

La facilité avec laquelle le cation conducteur s'échange dans les superconducteurs ioniques et en particulier dans les alumines  $\beta$  et  $\beta''$ , est à relier à la constante de diffusion  $D$  du cation. La vitesse de l'échange dépend aussi de la dimension des cristaux [30] et, dans le cas de composés à diffusion bidimensionnelle, il a été montré que le temps d'échange était proportionnel au carré du diamètre des plaquettes. Barrer [39] et Sutter [40] ont établi des relations similaires entre le coefficient de diffusion apparent et la quantité d'éléments diffusés vers l'intérieur ou vers l'extérieur des cristaux. Ces relations ont été appliquées aux échanges en sels fondus contenant des isotopes radioactifs [30], [32], ce qui permettait de mesurer les concentrations relatives d'après la décroissance radioactive. Il existe plusieurs équations suivant la forme des échantillons.

Les composés d'alumine  $\beta$  ou  $\beta''$  ont l'allure de plaquettes et la diffusion est nulle dans la direction de l'axe  $\vec{c}$  ; l'épaisseur des cristaux le long de cet axe n'a donc aucun effet sur la vitesse d'échange et seule la dimension des plans perpendiculaires à  $\vec{c}$  intervient.

Les cristallites de la poudre utilisée sont très petits (quelques microns) et très nombreux ; nous les avons assimilés à des disques.

Il est admis que, dans les conducteurs ioniques, la diffusion obéit à la loi de Fick. Dans le cas d'une diffusion à travers un cylindre infiniment long de rayon  $r = a$ , où les effets d'extrémité sont négligés, la forme différentielle s'écrit en coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right]$$

Il n'existe pas de solution analytique exacte à cette équation et sa résolution nécessite une sommation infinie de termes. En opérant la substitution  $C = u \exp -D \alpha^2 t$ , l'équation devient :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \alpha^2 u = 0$$

C'est l'équation de Bessel d'ordre zéro.

Les conditions aux limites, d'uniformité de la concentration à la surface et initialement à l'intérieur du cylindre, conduisent à la solution :

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n^2} \exp - \left( \frac{D \alpha_n^2 t}{a^2} \right) \quad (2)$$

$\frac{C}{C_0}$  est la fraction des éléments qui ont été échangés dans les cristaux au bout du temps  $t$ .  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  sont les racines de l'équation  $J_0(\alpha_n) = 0$  où  $J_0(\alpha_n)$  est la fonction de Bessel d'ordre zéro ; les valeurs numériques des six premières racines [41] sont réunies dans le tableau II-3.

Tableau II-3

n	1	2	3	4	5	6
$\alpha_n$	2,4048	5,5201	8,6537	11,792	14,931	18,076
$\alpha_n^2$	5,7831	30,4715	74,8865	139,0513	222,93	326,74
$\frac{1}{\alpha_n^2}$	0,1729	0,0328	0,0134	0,0072	0,0045	0,0031

Les termes  $\frac{1}{\alpha_n^2}$  de la série décroissent rapidement lorsque  $n$  croît et le premier (0,1729) est dominant par rapport aux suivants, la somme de la série tendant vers 0,25. De même, les termes "exp $-\left(\frac{D \alpha_n^2 t}{a^2}\right)$ " deviennent très vite négligeables lorsque  $n$  augmente.

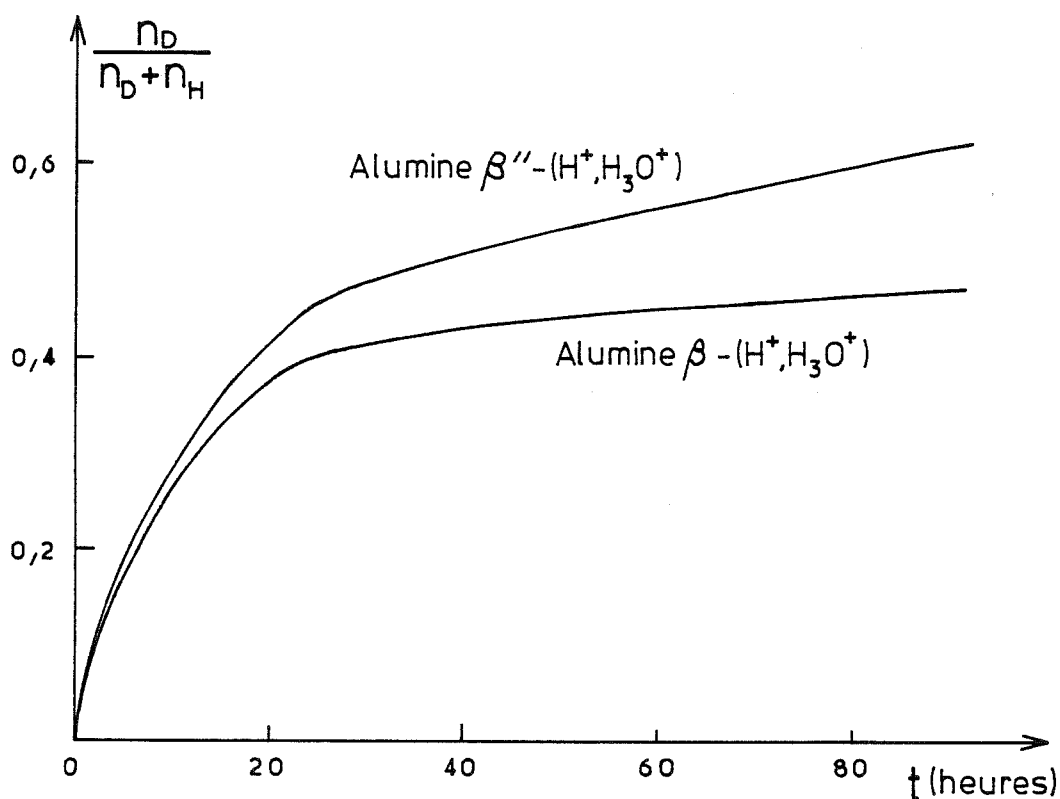
Cette relation va permettre d'estimer l'ordre de grandeur de la diffusion dans les aluminés  $\beta$  et  $\beta''$ - $(H^+, H_3O^+)$ , à partir de l'étude cinétique précédente.

La relation (1) décrivant de manière empirique les variations de masse en fonction du temps, peut être présentée différemment.

$\frac{\Delta m}{M_{\max}}$  a été défini comme étant le rapport entre l'accroissement de masse, dû à l'échange partiel de l'hydrogène en deutérium, et la différence totale de masse, si tous les atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de deutérium. Ce rapport est proportionnel à la concentration d'atomes échangés et :

$$\frac{\Delta m}{M_{\max}} = \frac{C}{C_0} = \frac{n_D}{n_D + n_H}$$

$n_H$  et  $n_D$  sont les nombres d'atomes d'hydrogène et de deutérium pour un bloc spinelle, présents dans un cristallite au temps  $t$ .



Concentration en deutérium durant l'échange:  $H \rightarrow D$

Figure II-9

$(n_D + n_H)$  est constant, car étant la somme du nombre d'atomes échangés  $n_D$  et du nombre  $n_H$  non encore échangés. L'équation (1) devient :

$$\frac{n_D}{n_D+n_H} = 1 - \frac{m_1}{m_1+m_2} \exp(-v_1 t) - \frac{m_2}{m_1+m_2} \exp(-v_2 t) \quad (3)$$

$m_1$  et  $m_2$  sont les nombres d'atomes correspondant à chaque processus.

Cette équation doit être identifiée à (2) :

$$\frac{n_D}{n_D+n_H} = 1 - \frac{4}{\alpha_1^2} \exp\left(-\frac{D\alpha_1^2}{a^2} t\right) - \frac{4}{\alpha_2^2} \exp\left(-\frac{D\alpha_2^2}{a^2} t\right) - \frac{4}{\alpha_3^2} \exp\left(-\frac{D\alpha_3^2}{a^2} t\right) - \dots \quad (4)$$

Le tableau II-4 réunit les valeurs obtenues expérimentalement et les courbes de concentration correspondantes sont représentées sur la figure II-9.

Tableau II-4

Echantillon	$n_{H+n_D}$	$\frac{m_1}{m_1+m_2}$	$\frac{v_1}{(s^{-1})}$	$\frac{m_2}{m_1+m_2}$	$\frac{v_2}{(s^{-1})}$	$\frac{m_1}{m_2}$	$\frac{v_1}{v_2}$
Alumine $\beta$	4,38	0,66	$2,96 \times 10^{-5}$	0,34	$1,07 \times 10^{-6}$	1,95	27,66
Alumine $\beta''$	4,85	0,41	$2,72 \times 10^{-5}$	0,59	$1,31 \times 10^{-6}$	0,69	20,76

La comparaison des rapports  $\frac{m_1}{m_2}$  et  $\frac{v_1}{v_2}$  avec les valeurs respectives de  $\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^2 = 0,19$  et de son inverse  $\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)^2 = 5,27$ , montre que les deux premiers termes de la série (4) ne peuvent pas être associés aux deux fonctions exponentielles ajustant les valeurs expérimentales.

Il s'agit donc très certainement de deux processus d'échange différents qui peuvent correspondre, soit à un même type de cations répartis sur des sites cristallographiques non équivalents, soit à des cations de nature différente ( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ).

L'ordre de grandeur de la constante de diffusion, dans chaque processus, sera déterminé en utilisant uniquement le terme prédominant du premier ordre de la série (4). L'identification des expressions conduit à l'égalité :

$$\frac{D\alpha_1^2}{a^2} = v$$

Chaque cristallite a la forme d'une plaquette qui n'est pas complètement rectangulaire ou circulaire. Comme seule sa surface intervient dans le calcul, elle est idéalisée en une surface circulaire de rayon  $a$ .

Le diamètre moyen des plaquettes a été apprécié à l'aide d'une loupe binoculaire, à 5 microns, d'où  $a = 2,5 \times 10^{-4}$  cm et  $\alpha_1^2 = 5,7831$ . La constante de diffusion est reliée à la conductivité par l'équation de Nernst-Einstein :

$$\sigma T = \frac{nq^2D}{k}$$

$n$  est le nombre de diffuseurs par unité de volume,

$q$  est leur charge

$T$  est la température et  $k$ , la constante de Boltzmann.

D'après les données du tableau II-4 :

$$n = \frac{n_H + n_D}{3}$$

C'est le nombre de diffuseurs par bloc spinelle, en supposant que le cation est  $H_3O^+$ .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II-5.

Les valeurs des conductivités ne sont que des estimations ; elles ont été calculées dans l'hypothèse de l'échange  $H_3O^+ \rightarrow D_3O^+$ . Il est possible que la deutération se fasse de manière beaucoup plus complexe, les diffuseurs peuvent être un mélange de plusieurs cations comme  $H^+$  et  $H_3O^+$ .

Tableau II-5

Echantillon	$v_1$ ( $s^{-1}$ )	$v_2$ ( $s^{-1}$ )	$D_1$ ( $cm^2/s$ )	$D_2$ ( $cm^2/s$ )	$\sigma_1$ ( $ohm^{-1}cm^{-1}$ )	$\sigma_2$ ( $ohm^{-1}cm^{-1}$ )
Alumine $\beta$	$2,96 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-13}$	$1,16 \times 10^{-14}$	$9,58 \times 10^{-9}$	$3,46 \times 10^{-10}$
Alumine $\beta''$	$2,72 \times 10^{-5}$	$1,31 \times 10^{-6}$	$2,94 \times 10^{-13}$	$1,42 \times 10^{-14}$	$9,65 \times 10^{-9}$	$4,65 \times 10^{-10}$

Il peut aussi se produire des phénomènes de recombinaison ( $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$ ) à l'intérieur de la structure. Néanmoins, il est intéressant de comparer cette autre approche, dans la détermination de la conductivité, aux méthodes conventionnelles (quatre pointes, cercles d'impédance). Il est en effet difficile de mesurer correctement la conductivité des conducteurs protoniques à cause de l'humidité à la surface des échantillons qui peut engendrer une diffusion parasite [9]. Un bilan des mesures de la conductivité des aluminés  $\beta$  et  $\beta''$  ( $H^+, H_3O^+$ ) est résumé par le tableau II-6.



Tableau II-6

Composé	$\sigma(\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	T (°K)	Référence
$\beta\text{-H}_3\text{O}^+$	$1,7 \times 10^{-11}$	298	[4]
$\beta\text{-H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$	$3 \times 10^{-7}$	298	[42]
$\beta''\text{-H}_3\text{O}^+$	$5 \times 10^{-3}$	298	[35]
$\beta''\text{-H}_3\text{O}^+$	$10^{-5}$	298	[9]
$\beta''\text{-H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$	$4 \times 10^{-6}$	298	[10]

Dans le cas de la phase  $\beta$ , les valeurs obtenues à partir des résultats de l'étude cinétique (tableau II-5) viennent s'insérer entre les valeurs extrêmes de la littérature. En fait, celle de  $1,7 \times 10^{-11} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [4] a été déterminée à partir d'un échantillon ayant une composition voisine des nôtres, ce qui correspond au processus le plus lent, observé expérimentalement ( $\sigma_2 = 3,46 \times 10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). En ce qui concerne la phase  $\beta''$ , toutes les valeurs de conductivité obtenues par les méthodes conventionnelles sont nettement supérieures à celles du processus le plus rapide ( $\sigma_1 = 9,65 \times 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Il est possible que la superposition des deux processus importants, observés par étude cinétique des échanges, cache une diffusion beaucoup plus rapide mais d'intensité moindre ; ainsi, elle ne pourrait pas être séparée expérimentalement des deux autres processus.

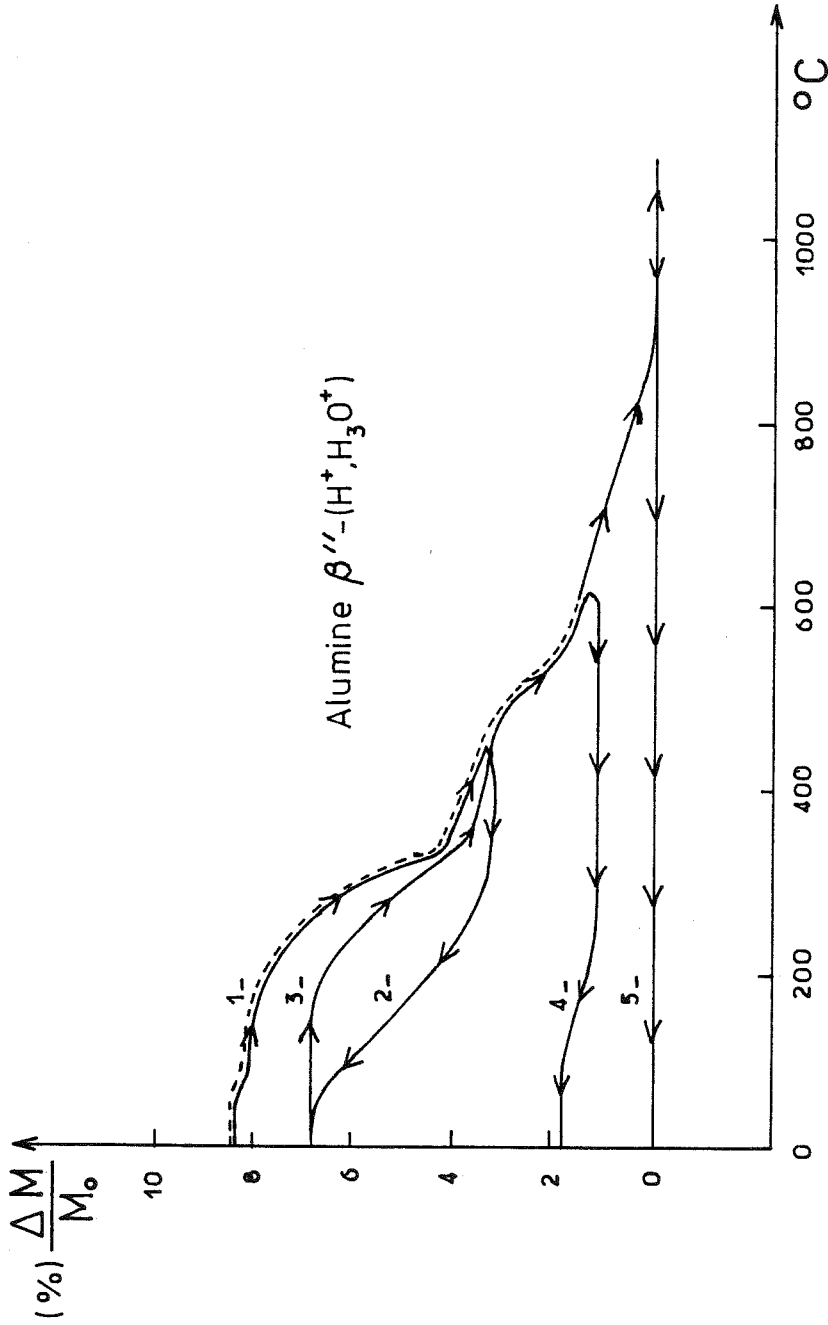
## II - DEGRADATION ET REVERSIBILITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Les paliers, observés au cours de la désorption de l'eau en fonction de la température (figures II-5 et II-6) signifient qu'il existe plusieurs étapes dans les modifications de structure des alumines  $\beta$  et  $\beta''\text{-(H}^+, \text{H}_3\text{O}^+)$ . Les molécules d'eau se fixent de manières différentes suivant les quantités en présence.

Les variations de masse d'un échantillon polycristallin de la phase  $\beta''$  ont été relevées autour de chaque palier pour des températures croissantes et décroissantes.

Le taux d'humidité de l'atmosphère ambiante était maintenu à 60 % à l'intérieur du tube laboratoire de l'appareil de thermogravimétrie. La vitesse de montée et de descente en température était de  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ .

Les courbes représentant les différentes incursions entre  $20^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  sont réunies sur la figure II-10.



Réversibilité et dégradation en fonction de la température.

Figure II-10

**1 - 20°C → 455°C**

Déshydratation correspondant au premier palier. La plus grande part de la désorption se fait entre 270°C et 330°C.

**2 - 455°C → 50°C**

Hydratation. L'effet maximum a lieu entre 100°C et 200°C. Le composé récupère une partie de son poids mais à une température inférieure à celle de la désorption. Le reste du poids ( $\approx 1,6\%$ ) est regagné lentement à température ambiante après plusieurs jours.

**3 - 50°C → 620°C**

Deuxième déshydratation. La perte d'eau au niveau du deuxième palier atteint son maximum entre 520°C et 550°C.

**4 - 620°C → 90°C**

Il y a un léger regain de poids (0,6 %) en dessous de 200°C. Après plusieurs jours à température ambiante, la masse totale récupérée se stabilisera à la valeur de 1,5 %.

**5 - 1000°C → 20°C**

Il n'y a plus aucune réhydratation après avoir atteint la température de 1000°C, c'est-à-dire après le troisième palier.

**.Interprétation**

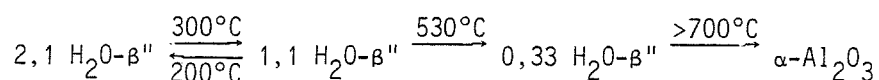
La première perte d'eau est réversible et confirme l'étude faite par G.C. Farrington et ses collaborateurs [21].

En fait, durant la période appelée dynamique (montée ou descente en température), la quantité d'eau regagnée est inférieure à la valeur d'origine ; par contre, la courbe 3 de deuxième déshydratation indique une plus grande stabilité de composition entre 20°C et 200°C. Une explication possible est qu'il existe à basse température une phase stable, donc les régions de conduction sont composées d'un nombre minimum de molécules d'eau nécessaires à sa stabilité et pouvant se décomposer pour former un réseau simple de protons hydratés. Ce réseau pourrait ensuite accueillir

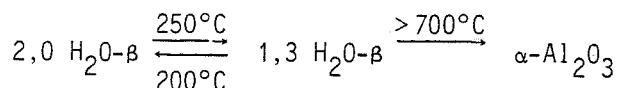
des molécules d'eau supplémentaires, dont le nombre dépendrait de conditions ambiantes comme par exemple le taux d'humidité. La courbe de 2e déshydratation recoupe bien la courbe d'hydratation à 450°C, l'ensemble décrivant une hystérèse dont la largeur (120°C) dépend de la vitesse à laquelle est décrit le cycle de températures.

La perte d'eau correspondant au deuxième palier n'apparaît pas réversible. La faible quantité d'eau regagnée peut être due, soit à des grains de poudre n'ayant pas encore subi la transformation haute température (gradient thermique), soit à des molécules d'eau supplémentaires venant s'associer lentement à température ambiante aux atomes d'hydrogène restant dans la structure.

Enfin, après le troisième palier, le composé est complètement déshydraté et le processus est irréversible. Le schéma suivant résume les trois étapes (les quantités sont données pour un bloc spinelle) :



L'étude détaillée de la stabilité et de la déshydratation de l'autre phase, l'alumine  $\beta$ - $(\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+)$ , a été effectuée par Roth et collaborateurs [43]. Les principales conclusions en sont les suivantes : la déshydratation ne se fait qu'en deux étapes au lieu de trois dans la phase  $\beta''$ . Le schéma de décomposition est (pour un bloc spinelle) :



Les auteurs émettent par ailleurs un doute quant à la nature de l'eau absorbée à basse température, eau à la surface des cristallites ou eau intercalée en tant que molécules neutres sur des sites inoccupés.

### III - DISCUSSION

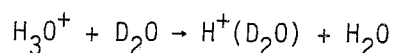
Les études décrites dans ce chapitre ont permis de dégager une méthode de deutération simple des aluminés  $\beta$  et  $\beta''$ - $(\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+)$  ; elle sera employée pour la préparation des échantillons polycristallins utilisés en diffraction neutronique. Par ailleurs, la relation entre les divers résultats obtenus aboutit à plusieurs hypothèses concernant le nombre, l'identité et l'arrangement des éléments protonés présents dans les phases  $\beta$  et  $\beta''$ .

. Alumine  $\beta$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ )

Les protons hydratés, pénétrant dans la structure durant l'échange avec le sodium, se fixent de deux manières pour former des liaisons "hydrogène" plus ou moins fortes avec le reste de l'armature cristalline. Ces deux types de liaisons correspondent aux deux paliers de désorption observés pendant la décomposition, en chauffant l'échantillon. Les deux paliers coïncident en proportions avec les deux processus d'échange, lent et rapide (34 % et 66 %), de l'hydrogène en deutérium. De plus, la vitesse du processus lent permet de déduire un coefficient de diffusion, pour l'élément diffuseur, proche de celui calculé à partir des mesures de conductivité.

Ainsi, il est possible que des protons  $H^+$  viennent dans un premier temps se fixer dans la structure en formant des liaisons fortes, covalentes, avec probablement des atomes d'oxygène proches des régions de conduction, tout en appartenant aux blocs spinelle adjacents. La première trame formée par les protons permet ensuite d'accueillir progressivement des molécules d'eau en nombre variable suivant le degré d'hydratation. Cette hypothèse implique donc l'existence simultanée de liaisons O-H et de cations  $H_3O^+$  obtenus à partir d'une molécule d'eau et d'un proton. Ces cations, de gros diamètre et dont les atomes d'hydrogène ont tendance à se lier avec d'autres atomes d'oxygène, seraient responsables de la faible diffusion observée dans la phase  $\beta$ .

La première déshydratation (observée par analyse thermogravimétrique), se ferait suivant la réaction réversible :  $H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O$  (vapeur) et le processus rapide d'échange correspondant au même type de cations, suivant la réaction :



La deuxième déshydratation à haute température est irréversible ; les atomes d'hydrogène restant se combinent avec des atomes d'oxygène du bloc spinelle pour former des molécules d'eau dont le départ détruit l'armature cristalline de la phase  $\beta$  avec formation de  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (chapitre I : méthodes expérimentales et [34]). Le processus d'échange le plus lent est dû aux mêmes atomes d'hydrogène les plus liés à la structure.

En résumé, l'élément diffuseur dans l'alumine  $\beta$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) est probablement le cation  $H^+(H_2O)$ . Selon cette hypothèse, deux des atomes d'hydrogène le composant sont peu liés aux atomes d'oxygène voisins et peuvent se séparer de l'ion hydroxonium pour former une molécule d'eau neutre. Celle-ci diffusera plus facilement que le cation  $H^+(H_2O)$  chargé, qui doit rompre, pour se déplacer, la liaison forte du troisième atome d'hydrogène avec un atome d'oxygène du bloc spinelle.

La composition habituelle de l'alumine  $\beta$ -Na est :  $1,33 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ . En supposant que chaque  $\text{Na}^+$  est remplacé par  $\text{H}_3\text{O}^+$ , il y aura  $1,33 \text{ H}^+(\text{H}_2\text{O})$  par bloc spinelle ; dans ce cas, un atome d'hydrogène sur trois formera une liaison forte avec le reste de la structure. La proportion trouvée expérimentalement est très proche : 34 % pour un total de 4,38 atomes d'hydrogène qui peuvent donc constituer :  $1,46 \text{ H}^+(\text{H}_2\text{O})$ .

#### . Alumine $\beta''$ -( $\text{H}^+$ , $\text{H}_3\text{O}^+$ )

Les résultats obtenus pour la phase  $\beta''$  sont apparemment contradictoires et ne peuvent pas être interprétés simplement comme dans le cas de la phase  $\beta$ .

La déshydratation s'effectue en trois paliers de température qui ne correspondent, en ce qui concerne les proportions d'atomes d'hydrogène, à aucun des deux processus de l'étude cinétique. D'autre part, les plus faibles valeurs de conductivité indiquées dans la littérature sont au moins de deux ordres de grandeur supérieures à la valeur calculée à partir du processus d'échange le plus rapide.

Il est tout de même possible de tenter une interprétation s'appuyant sur les conclusions de l'étude par résonance magnétique nucléaire faite par Farrington et ses collaborateurs [21]. Suivant cette étude, l'alumine  $\beta''$ -( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) contient un mélange des trois espèces  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  dont la désorption correspondrait aux trois paliers de l'analyse thermogravimétrique. A basse température et à température élevée (au-dessus de  $700^\circ\text{C}$ ), la déshydratation se ferait comme dans la phase  $\beta$  ; décomposition de l'ion hydroxonium :  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ , puis rupture de la liaison entre le proton restant et le bloc spinelle. Le palier intermédiaire vers  $530^\circ\text{C}$  serait alors associé au départ des molécules d'eau liées directement à la structure par un de leurs atomes d'hydrogène.

L'étude cinétique devrait faire apparaître trois processus au lieu de deux et le facteur de véracité, moins bon que dans le cas de la phase  $\beta$ , est peut être une indication que le modèle composé de deux fonctions exponentielles est incomplet. Enfin, la présence simultanée de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  peut expliquer la conductivité beaucoup plus élevée de la phase  $\beta''$  par l'échange de protons entre les molécules d'eau et les ions hydroxonium.

Une étude structurale détaillée devrait permettre de confirmer ces hypothèses grâce à la localisation des atomes d'hydrogène et d'oxygène composant les différents groupements protonés qui viennent d'être suggérés.



## CHAPITRE III

### ETUDE STRUCTURALE SUR ECHANTILLONS POLYCRISTALLINS

A cause du rapport favorable entre la longueur de diffusion nucléaire de l'hydrogène et celles de l'aluminium et de l'oxygène, la diffraction neutronique est tout à fait appropriée à la localisation des noyaux des atomes d'hydrogène et à la détermination de leurs vibrations thermiques, s'ils sont ordonnés dans un arrangement périodique.

Les alumines  $\beta$  et  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) sont obtenues par échange du sodium, en utilisant la méthode décrite au chapitre I. Mais, il est difficile de produire des monocristaux de très bonne qualité et de dimensions suffisamment grandes pour des expériences de diffraction neutronique. Par contre, il est très facile de préparer des échantillons polycristallins en grande quantité et l'étude structurale a été tentée à partir de poudres malgré la complexité que présente ce type de structure. En effet, la symétrie d'une molécule d'eau ne coïncide pas, en général, avec la symétrie hexagonale de ces composés et ceci conduit à une structure désordonnée dont les sites cristallins ne sont souvent occupés que partiellement dans la maille moyenne.

#### I - PREPARATION ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

La diffusion des neutrons par les noyaux atomiques se fait de manière cohérente et incohérente. La diffusion cohérente élastique donne naissance aux phénomènes de diffraction tandis que la diffusion incohérente ne fait qu'ajouter un fond continu dû au désordre isotopique et aux effets de spin nucléaire.

La part de chaque diffusion dépend de l'importance de la longueur de diffusion cohérente ( $b_{coh}$ ) et de la section efficace de diffusion incohérente ( $\sigma_{inc}$ ) pour chaque noyau. Ainsi, dans le cas de la diffraction sur des composés contenant de l'hydrogène  $^1H$  ( $b_{coh} = -0,374 \times 10^{-12}$  cm et  $\sigma_{inc} = 79,74$  barns), il est préférable de le remplacer par son isotope le deutérium  $^2H$  ( $b_{coh} = 0,667 \times 10^{-12}$  cm et  $\sigma_{inc} = 2,01$  barns).

Les échantillons polycristallins ont été préparés en deux étapes, à partir des alumines  $\beta$  et  $\beta''$ -Na.



1) Echange du sodium dans un bain d'acide sulfurique concentré porté à 250°C Pendant 4 jours (chapitre I).

2) Echange de l'hydrogène en deutérium à température ambiante, par une méthode inspirée des résultats du chapitre II [38].

Les composés hydrogénés, alumines  $\beta$  et  $\beta''$ - $(H^+, H_3O^+)$ , sont mis dans un dessiccateur, en présence d'une solution  $D_2SO_4, D_2O$  ; les récipients contenant les poudres à deutérer sont choisis larges et plats afin de favoriser la pénétration entre les grains. Une fois fermé, le dessiccateur est relié à un groupe de pompage afin d'éliminer en partie la vapeur d'eau résiduelle et accélérer l'établissement d'un équilibre de vapeur de  $D_2O$ .

L'ensemble est ensuite laissé isolé pendant un mois, tout en renouvelant le mélange  $D_2SO_4, D_2O$  et en pompant périodiquement.

Deux petites quantités de poudre ont été prélevées avant et après la deutération et leur comparaison par analyse thermogravimétrique indique un échange supérieur à 90 %. Par ailleurs, des clichés de rayons X réalisés après un chauffage à 1300°C, ne font apparaître que la phase  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , confirmant ainsi que le sodium a bien été totalement échangé.

Les expériences de diffraction neutronique se sont déroulées à l'institut Laue-Langevin (Grenoble). L'instrument utilisé est un diffractomètre à poudre, à haute résolution "D1A" [44]. Il se compose de 10 détecteurs balayant chacun un domaine angulaire de  $2\theta = 6^\circ$  (figure II-11).

L'ensemble des compteurs peut être déplacé entre :  $0^\circ < 2\theta < 160^\circ$ , en pas de  $0,05^\circ$  et la longueur d'onde peut varier entre :  $1 \text{ \AA} < \lambda < 5,7 \text{ \AA}$ .

Les échantillons, une fois sortis du dessiccateur, étaient rapidement introduits au centre d'un cryostat fonctionnant à l'hélium liquide. Les diagrammes de poudre ont été collectés à  $T = 4 \text{ K}$ , ce qui permet de réduire l'influence des vibrations thermiques et de "geler" les échantillons, évitant ainsi toute contamination par l'eau de l'atmosphère ambiante. La comparaison de ces diagrammes avec d'autres collectés à température ambiante confirme qu'il n'y a pas de modification importante de structure entre ces deux températures. La longueur d'onde,  $\lambda = 1,909 \text{ \AA}$  permet d'obtenir suffisamment d'informations tout en conservant un flux important.

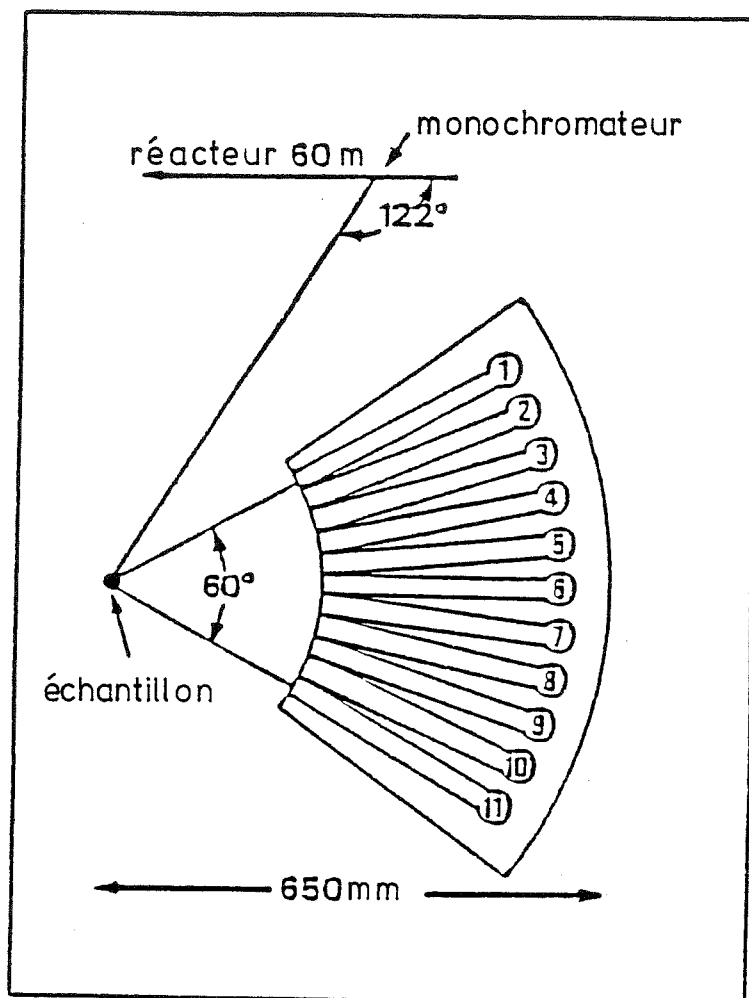


Schéma du diffractomètre à poudre, haute résolution, D1A  
(Institut Laue - Langevin) .

**Figure II-11**

Les diagrammes de poudre des alumines  $\beta$  et  $\beta''$ -( $D^+$ ,  $D_3O^+$ ) sont formés de points espacés de  $0,05^\circ$  entre  $7,27^\circ < 2\theta < 156^\circ$  avec un temps de comptage, pour chacun d'eux, d'une minute. Le nombre de coups de chaque position est normalisé par le nombre de coups du moniteur. Il est surprenant de constater que le niveau du fond continu de la phase  $\beta''$  est deux fois plus élevé que celui de la phase  $\beta$ . Il peut être associé à la diffusion incohérente des neutrons par des noyaux  $^1H$ , ce qui prouverait qu'il reste encore quelques atomes d'hydrogène non échangés dans la phase  $\beta''$  ou bien que le deutérium a recommencé à s'échanger en hydrogène durant les opérations de transfert du composé dans le porte-échantillon du cryostat.

## II - METHODES D'AFFINEMENT

Il existe deux méthodes d'affinement très employées en diffraction des neutrons sur poudre [45].

1) La méthode des intensités intégrées qui est considérée comme l'approche traditionnelle de l'affinement des données sur poudre. Les intensités, correspondant à chaque réflexion observée sur le diagramme ou à chaque groupe de réflexions non séparables, sont déterminées en calculant la surface comprise entre le fond continu et le contour de la raie. Il est aussi possible de calculer l'intégrale de la fonction décrivant la forme de la réflexion, par exemple une gaussienne en diffraction neutronique, en optimisant les paramètres de celle-ci. Plusieurs réflexions d'un paquet peuvent être séparées en utilisant une somme de fonctions gaussiennes [46]. Ces intensités sont ensuite introduites dans les programmes d'affinement classiques, en tenant compte de la multiplicité des réflexions équivalentes. L'inconvénient de cette méthode est que le modèle structural est souvent optimisé grâce à un faible nombre d'intensités ; elle est défavorisée par rapport à une étude sur monocristal.

2) Le programme d'affinement du profil total, de Rietveld [47], [48]. La description de la méthode et ses limites sont détaillées en annexe I. Les paramètres structuraux ne sont plus optimisés d'après les intensités intégrées séparément mais d'après le profil total du diagramme de diffraction, qui est la somme de toutes les réflexions de Bragg (d'allure gaussienne dans le cas des neutrons).

L'intensité, en chaque point du diagramme, est utilisée comme donnée dans la procédure de minimisation des moindres carrés. C'est donc l'ensemble des points du diagramme, et non pas quelques réflexions, qui sont les "observables" auxquels est ajusté le modèle structural. Cette méthode a été choisie pour affiner la structure des alumines  $\beta$  et  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) ; elle paraît plus appropriée dans le cas de structures complexes. Par ailleurs, la résolution par analyse de Fourier est applicable si l'essentiel du motif cristallin est connu. En effet, même si la manière dont sont déterminées les intensités observées n'est pas très rigoureuse (annexe I), il est possible d'établir des cartes de Fourier à trois dimensions ; utilisées avec précaution, elles donnent des renseignements utiles sur les atomes manquants.

La version du programme utilisée est celle adaptée par Hewat [49]. La fonction minimisée est :

$$M = \sum_i w_i | y_i(\text{obs}) - (1/c) y_i(\text{cal}) |^2$$

$y_i(\text{obs})$  et  $y_i(\text{cal})$  sont l'intensité observée en un point du diagramme et la contribution calculée des différentes fonctions gaussiennes en ce point.

$$w_i \approx \frac{1}{\sigma_i^2} \approx \frac{1}{y_i(\text{obs})} \text{ est le poids statistique de l'observation}$$

Trois facteurs de véracité sont définis :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i(\text{obs}) - \frac{1}{c} y_i(\text{cal})|}{\sum_i y_i(\text{obs})}$$

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i(\text{obs}) - \frac{1}{c} y_i(\text{cal})|^2}{\sum_i w_i |y_i(\text{obs})|^2}}$$

$$R_I = 100 \frac{\sum |I(\text{obs}) - \frac{1}{c} I(\text{cal})|}{\sum I(\text{obs})}$$

$I(\text{obs})$  et  $I(\text{cal})$  sont les intensités des réflexions, calculées à partir des paramètres affinés des fonctions gaussiennes.

Le facteur  $R_{wp}$  correspond à la fonction minimisée, c'est celui dont il sera tenu compte.

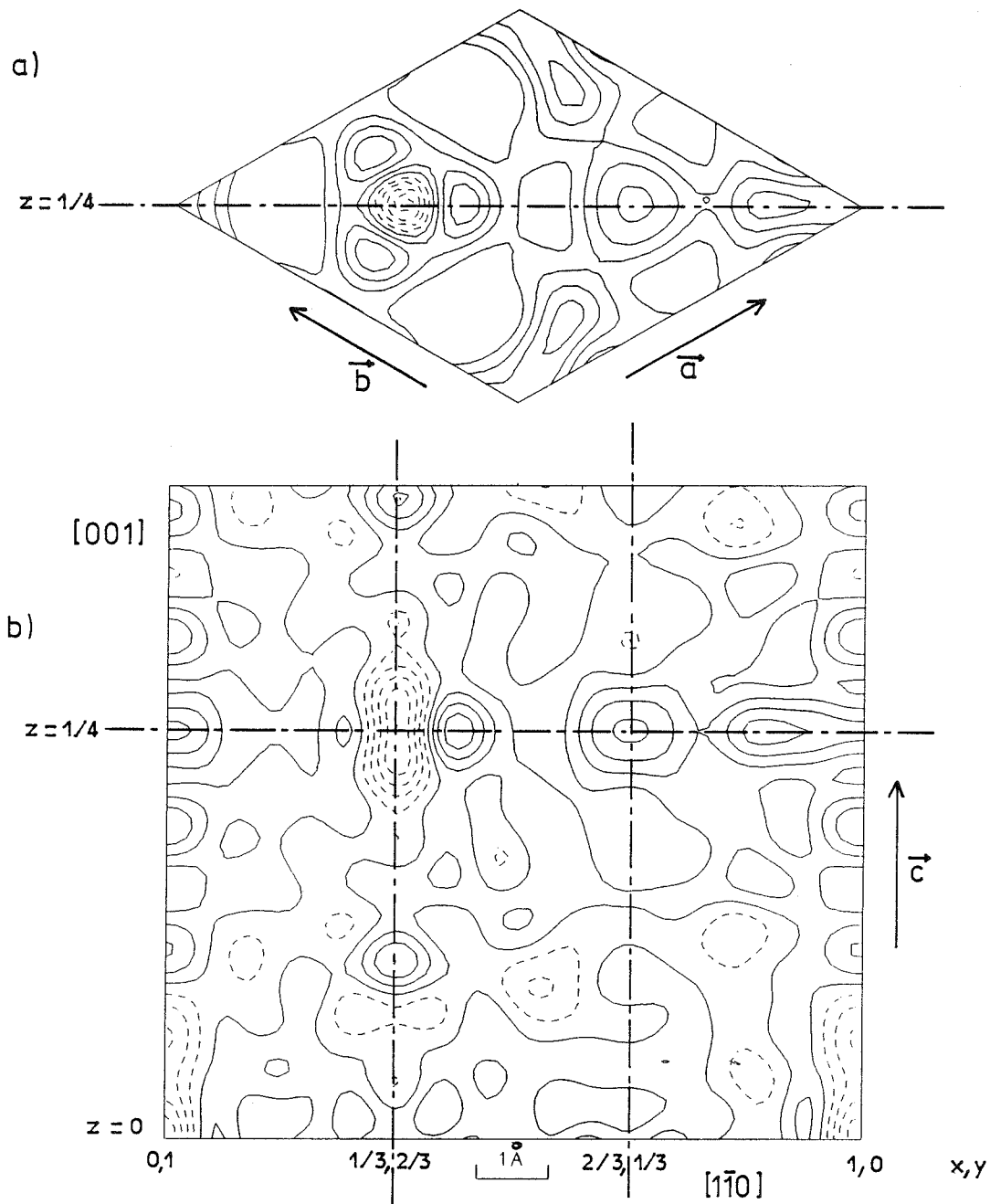
### III - RESULTATS

Les caractéristiques essentielles de la structure des aluminés  $\beta$  et  $\beta''$ -Na sont bien connues (préliminaire) et lorsque le sodium est remplacé par des protons hydratés, seuls les plans et régions de conduction sont supposés modifiés par le changement de cation conducteur. L'importance du nombre d'atomes bien localisés à l'intérieur des blocs spinelle, est favorable à l'utilisation de synthèse de Fourier pour la localisation des atomes manquants. Les deux phases  $\beta$  et  $\beta''$  seront étudiées successivement.

#### III - 1 - Alumine $\beta$ -( $D^+$ , $D_3O^+$ )

Une phase  $\beta$  de composition différente a été étudiée par Tofield et collaborateurs, en utilisant la méthode de Rietveld [13]. Leur composé est stoechiométrique et était obtenu en mettant un échantillon d'alumine  $\beta$ -Ag dans une enceinte contenant du deutérium gazeux. L'échange en atmosphère sèche conduit à la formule :  $DA_{11}O_{17}$  alors que celle de notre échantillon est :  $4,38 D_2O - 11 Al_2O_3$  (chapitre II), ce qui correspond à une quantité de deutérium quatre fois plus grande.





Alumine  $\beta$   $-(D^+, D_3O^+)$  : carte de différence de Fourier correspondant au modèle de la figure II-12 .

Figure II-13

Dans une première étape, les neuf sites du bloc spinelle et de l'atome d'oxygène reliant deux blocs sont introduits dans le modèle à affiner ; le reste du plan de conduction n'est pas décrit. Le groupe d'espace  $P6_3/mmc$  est celui habituellement choisi pour la phase  $\beta$ . Un examen de l'ensemble du diagramme de diffraction confirme ce groupe ; aucune réflexion interdite  $hhl$  ( $l = 2n+1$ ) n'est observée. Les longueurs de diffusion utilisées sont :  $0,58 - 0,35 - 0,667$  ( $\times 10^{-12}$  cm) respectivement pour l'oxygène, l'aluminium et le deutérium. Les paramètres de maille sont ceux indiqués par Tofield. Les échantillons se présentent sous forme de plaquettes perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$ , ce qui entraîne une orientation préférentielle des cristallites suivant la direction  $[001]$ .

Les cycles d'affinement sont effectués en faisant varier progressivement le facteur d'échelle, le décalage d'origine du spectre et les paramètres de maille, les coefficients de largeur à mi-hauteur de la fonction gaussienne décrivant les réflexions, puis les paramètres atomiques ainsi que le coefficient d'orientation préférentielle et le paramètre tenant compte de l'assymétrie du profil aux petits angles. L'affinement converge et le facteur de véracité  $R_{wp}$  est égal à 25 %. Plusieurs synthèses de Fourier sont réalisées à partir des intensités observées et calculées provenant de cet affinement.

Les figures II-12 et II-13 représentent des sections de Fourier et de différence de Fourier. Elles sont :

- a) perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$ , à la cote  $z = 1/4$  ; c'est le plan de conduction.
- b) parallèles à l'axe  $\vec{c}$ , suivant les directions  $[001]$  et  $[1\bar{1}0]$  dans le système hexagonal de référence.

Plusieurs maxima de densité nucléaire positive apparaissent en dehors des positions des atomes déjà introduits dans le modèle. Ils peuvent correspondre à des atomes de deutérium et d'oxygène. Un de ces maxima coïncide avec la position de l'atome de deutérium trouvé par Tofield [13]. Mais, contrairement au composé stoechiométrique, il y a plusieurs autres sites occupés. Les différences d'allure des densités supplémentaires entre les figures II-12 et II-13 sont certainement dues à l'imprécision avec laquelle les intensités observées sont estimées ; l'utilisation des séries de Fourier et séries de différence de Fourier permet un recouplement dans la recherche d'autres sites possibles. Les positions d'essai sont indiquées sur la figure II-12. De nombreuses tentatives, combinant dans le modèle à affiner jusqu'à sept sites supplémentaires plus ou moins occupés, aboutissent à des facteurs de véracité très voisins. Le plan de conduction apparaît très désordonné et l'augmentation

rapide du nombre de paramètres variables limite vite la possibilité de déterminer de manière précise l'arrangement entre les atomes de deutérium et d'oxygène, à partir de données de poudre. Il est tout de même possible d'en établir les caractéristiques principales.

Le tableau II-7 réunit tous les paramètres structuraux après affinement du modèle à 7 atomes supplémentaires et le facteur de véracité est :  $R_{wp} = 13,5 \%$ .

**Tableau II-7**  
Paramètres structuraux de l'alumine  $\beta$ -( $D^+, D_3O^+$ ) à 4 K,  $y = 2x$

Atome	Site	occupation par bloc spinelles	x	z	B(Å <sup>2</sup> )
Al(1)	12 k	5,45(3)	0,8296(7)	0,1028(2)	1,42(8)
Al(2)	4 f	2	1/3	0,0268(5)	3,0(2)
Al(3)	4 f	2	1/3	0,1656(7)	3,9(3)
Al(4)	2 a	1	0	0	2,8(3)
Al(5)	12 k	0,82(4)	0,848(4)	0,162(1)	-0,1(6)
O(1)	12 k	6	0,1586(4)	0,0507(1)	1,48(7)
O(2)	12 k	6	0,4971(5)	0,1470(2)	1,47(6)
O(3)	4 f	2	2/3	0,0567(3)	1,5(2)
O(4)	4 e	2	0	0,1442(5)	2,3(1)
O(5)	6 h	1	0,291(1)	1/4	-0,2(3)
O(6)	6 h	0,51(4)	0,736(6)	1/4	5(1)
O(7)	6 h	1,01(3)	0,869(2)	1/4	1,2(3)
O(8)	6 h	0,56(5)	0,065(3)	1/4	4(1)
D(1)	4 e	0,39(4)	0	0,201(1)	2,4(5)
D(2)	6 h	0,54(5)	0,443(2)	1/4	0,7(6)
D(3)	4 f	0,33(5)	2/3	0,222(1)	0,1(7)

Facteur d'orientation préférentielle : 0,233(5)

Paramètres de maille :  $a = 5,5931(2) \text{ \AA}$  ;  $c = 22,8320(8) \text{ \AA}$

Groupe d'espace :  $P6_3/mmc$

$R_I = 8,63 \%$  ;  $R_p = 15,30 \%$  ;  $R_{wp} = 13,50 \%$

La figure II-14 représente les profils observé et calculé ainsi que leur différence.

Les paramètres de maille de la forme stoechiométrique étaient :  $a = 5,6062(5) \text{ \AA}$  ,  
 $c = 22,6191(8) \text{ \AA}$ .



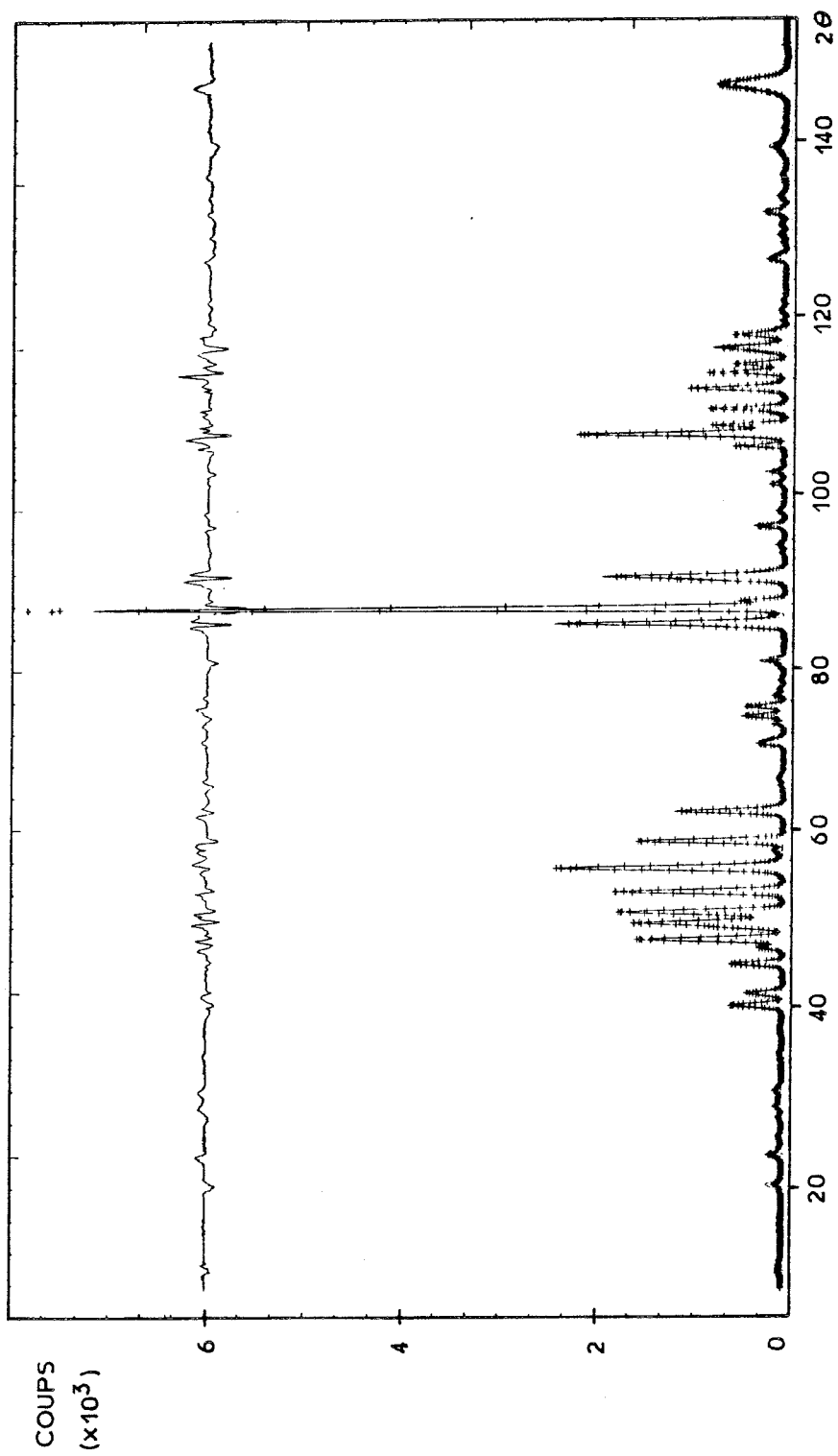


Diagramme de diffraction de l'alumine  $\beta$ -(D<sup>+</sup>, D<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), à T=4K. (Profils observé ++, calculé ---, et différence).

Figure II-14

L'augmentation de près de 1 % du paramètre  $c$  est liée à la quantité des molécules d'eau fixées dans les régions de conduction.

Les synthèses de Fourier calculées à partir de cet affinement sont réunies sur la figure II-15. Un modèle ne comprenant pas les atomes Al(5) et D(3) a aussi été affiné et conduit à un facteur de véracité identique. La figure II-16 représente les synthèses de Fourier correspondantes.

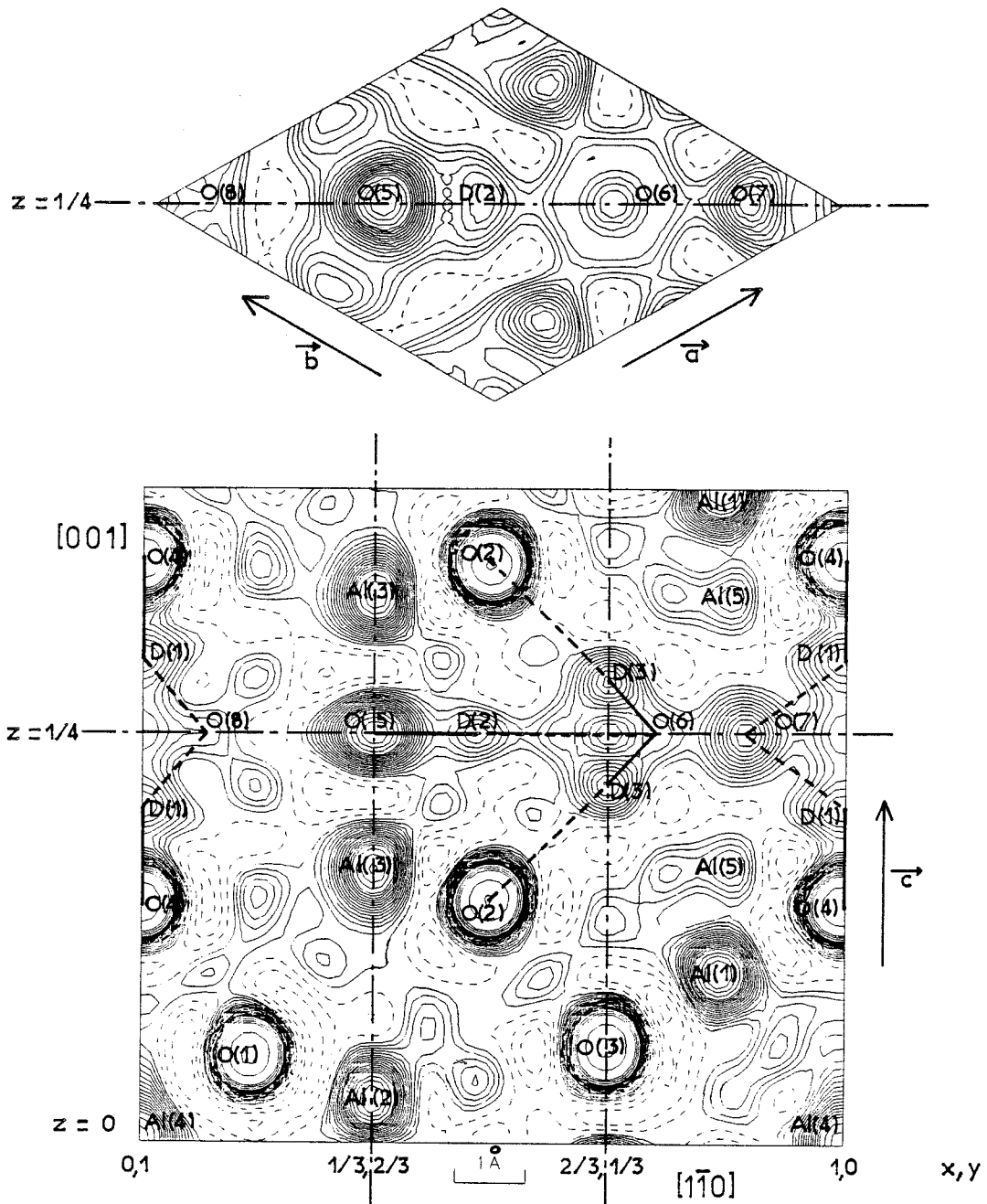
Ces figures ont une grande ressemblance et leur examen permet d'en déduire plusieurs résultats concernant la localisation des atomes d'oxygène et de deutérium. Le type d'atome occupant les sites nouvellement déterminés est suggéré par les considérations de distances interatomiques d'après le tableau II-8.

Tableau II-8

Distances interatomiques et angles dans la région de conduction de l'alumine  $\beta$ -( $D^+$ ,  $D_3O^+$ )

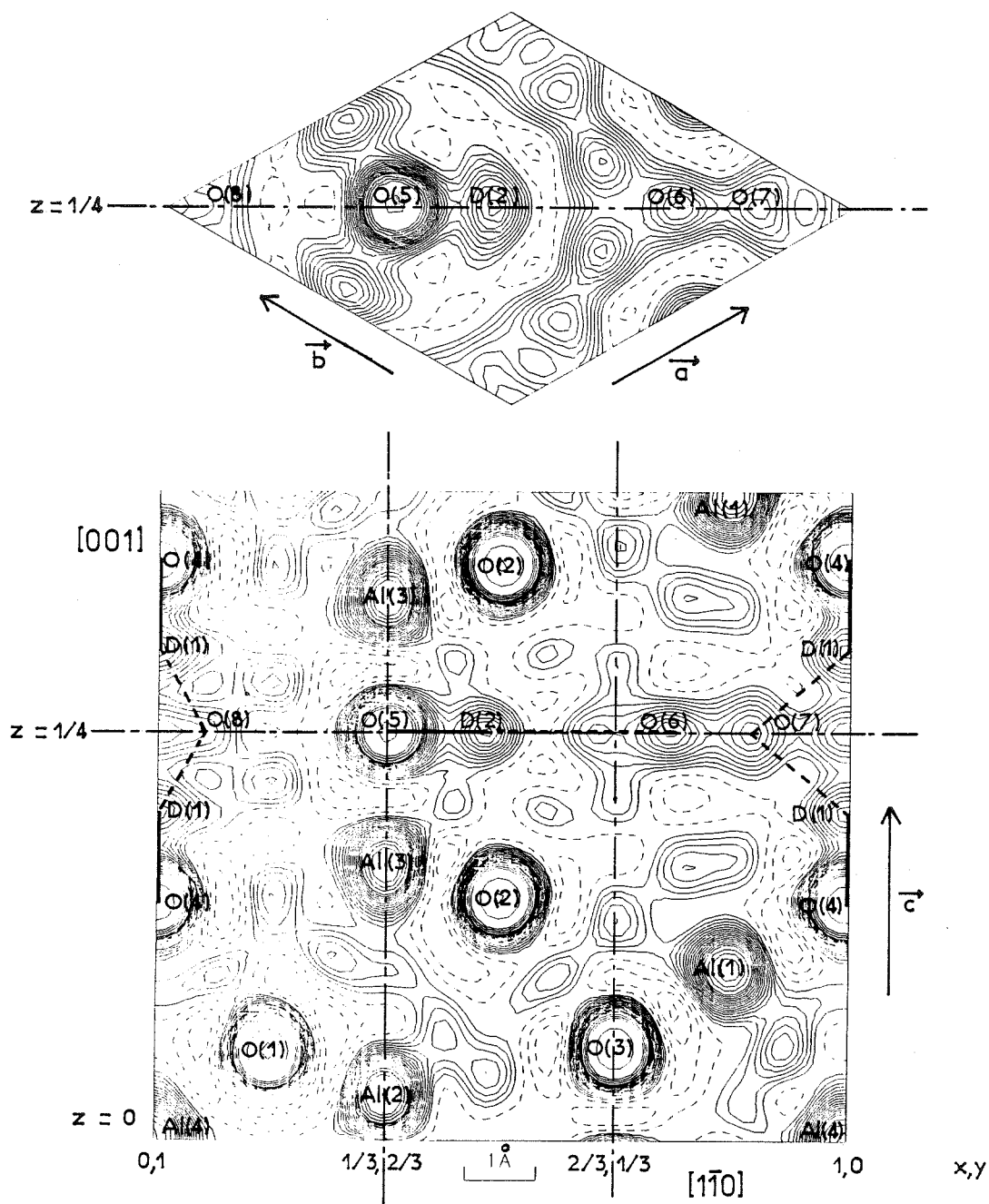
D(1)-O(4)	1,30(3) Å	D(2)-O(5)	0,93(3) Å
-O(7)	1,69(2) Å	-O(6)	1,9(1) Å
-O(8)	1,28(3) Å		
		O(5)-O(6)	2,7(1) Å
O(4)-O(7)	2,73(1) Å	O(5)-D(2)-O(6)	175(2)°
-O(8)	2,50(1) Å		
O(4)-D(1)-O(7)	131,2(9)°	D(3)-O(6)	0,92(5) Å
O(4)-D(1)-O(8)	151(1)°	-O(2)	2,38(2) Å
		O(6)-O(2)	3,30(4) Å
		O(6)-D(3)-O(2)	177(3)°

En effet, la formation d'une liaison hydrogène nécessite la présence simultanée d'un atome d'hydrogène acide et d'un accepteur basique [50]. Le donneur et l'accepteur sont ici des atomes d'oxygène et certaines règles empiriques existant entre les distances et angle de liaison [51]. Les sites D(1) et D(2) sont distants de 1,3 Å et 0,93 Å des sites O(4) et O(5) occupés par des atomes d'oxygène, ce sont donc des atomes de deutérium. Un atome de deutérium a aussi été assigné au site D(3) séparé de 2,38 Å du site O(2), car les distances oxygène-oxygène d'une liaison hydrogène sont généralement supérieures à 2,4 Å. La distance D(3)-O(6) égale à 0,92(5) Å impose alors la présence d'un atome d'oxygène sur le site O(6). Enfin, les atomes O(7) et O(8) peuvent être donneurs de D(1).



Alumine  $\beta$ -( $D^+$ ,  $D_3O^+$ ) : carte de Fourier obtenue à partir du modèle complet .

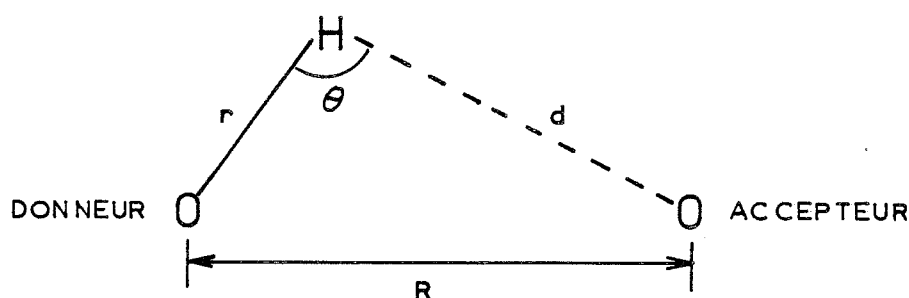
Figure II-15



Alumine  $\beta$ -( $D^+$ ,  $D_3O^+$ ) : carte de Fourier obtenue en supprimant les atomes Al(5) et D(3) du modèle complet.

Figure II-16

Toutes ces liaisons se résument selon le schéma suivant :



Elles sont indiquées sur la figure II-16.

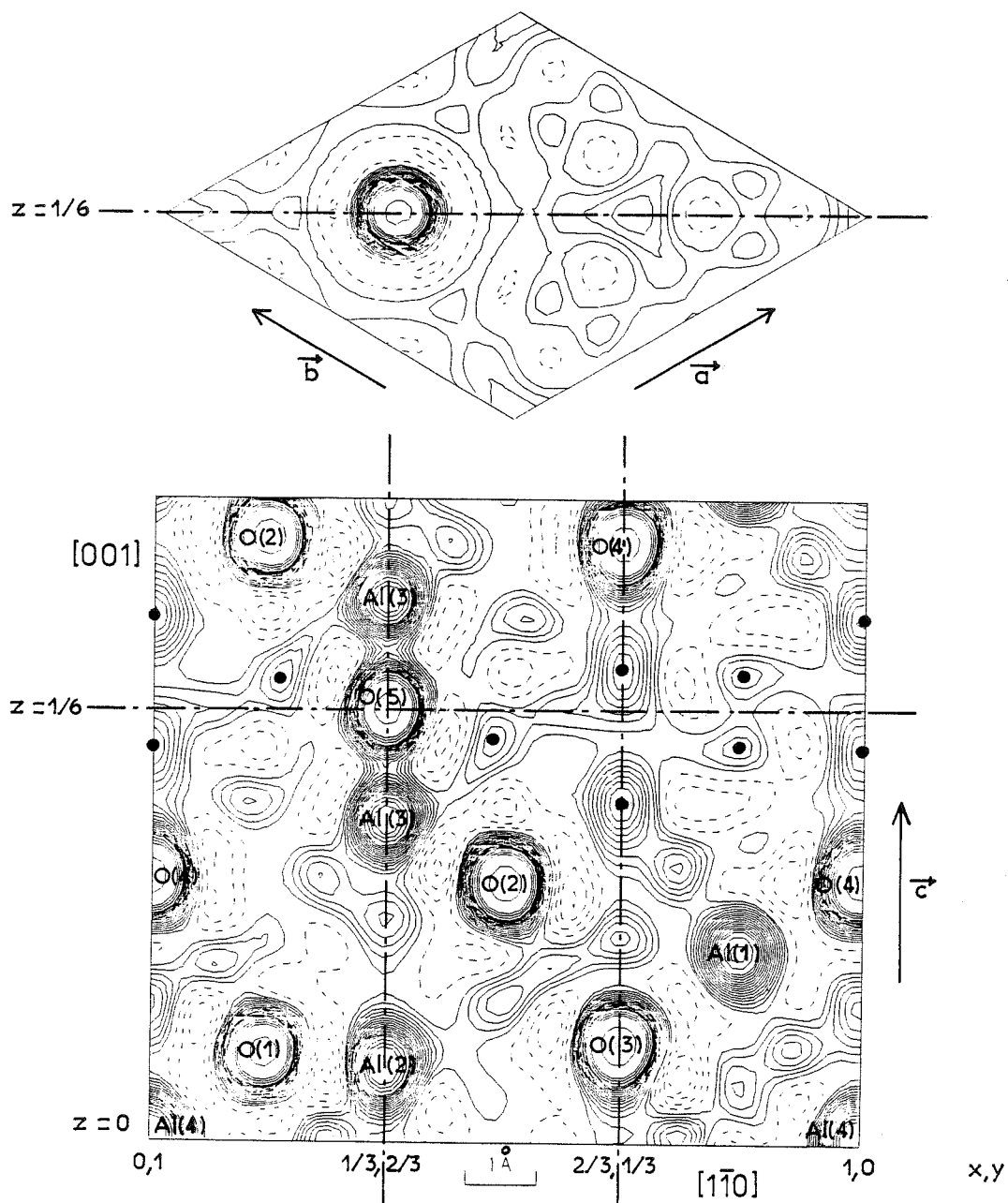
Il existe d'autres maxima de densité nucléaire, de plus faible importance, qu'il n'est pas possible de considérer dans le modèle affiné (trop fortes corrélations entre les paramètres). Il est donc difficile de vérifier, à partir de ces résultats, si les atomes de deutérium localisés constituent des groupements protonés comme l'ion hydroxonium,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , caractérisé par spectroscopie infrarouge [16].

La somme des occupations des sites de deutérium (tableau II-7) indique que la diffraction neutronique a permis de localiser un total de 1,26 atomes de deutérium par bloc spinelle sur les 4,38 atomes trouvés par analyse thermogravimétrique. Les atomes restants sont probablement répartis sur plusieurs sites faiblement occupés, ce qui rend difficile leur localisation. Il est aussi possible que l'échange de l'hydrogène en deutérium ne soit pas complet ; un site occupé statistiquement par les deux espèces a un taux d'occupation qui diminue artificiellement par compensation due aux longueurs de diffusion de signes opposés ( $b_{\text{D}} = 0,667 \times 10^{-12}$  cm et  $b_{\text{H}} = -0,374 \times 10^{-12}$  cm).

### III - 2 - Alumine $\beta''$ -( $\text{D}^+$ , $\text{D}_3\text{O}^+$ )

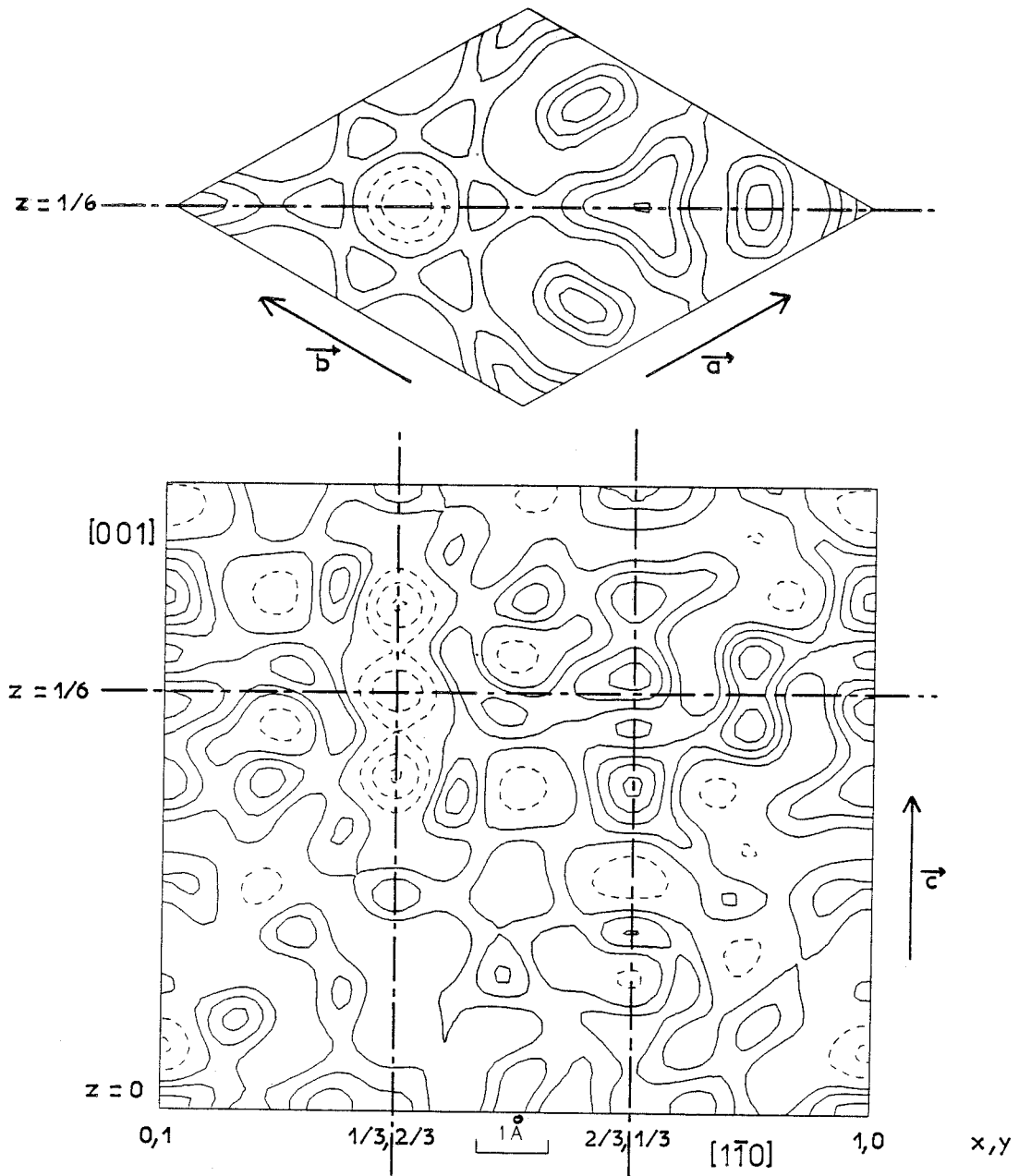
Les étapes d'affinement du modèle structural de l'alumine  $\beta''$ -( $\text{D}^+$ ,  $\text{D}_3\text{O}^+$ ) sont les mêmes que celles de la phase  $\beta$ . Un modèle, qui comprend les neuf sites décrivant le bloc spinelle et la liaison entre les blocs par un atome d'oxygène, est tout d'abord optimisé par moindres carrés.

Le groupe d'espace est  $R\bar{3}m$  et la représentation hexagonale est utilisée. Les paramètres de la maille d'essai sont déterminés à partir d'une indexation puis d'un affinement utilisant une quinzaine de réflexions bien séparées. Les paramètres atomiques des atomes du bloc spinelle sont ceux de l'alumine  $\beta''$ -Na (1ère partie).



Alumine  $\beta''$ -( $D^+$ ,  $D_3O^+$ ) : carte de Fourier obtenue à partir du modèle comprenant les huit sites du bloc spinelle et celui de l'atome d'oxygène de liaison.

Figure II-17



Alumine  $\beta''$ -( $D^+$ ,  $D_3O^+$ ) : carte de différence de Fourier obtenue à partir du modèle de la figure II-17.

**Figure II-18**

Tous les paramètres affinables sont rendus variables mais l'agitation thermique n'est décrite que par une seule valeur globale qui doit normalement être faible à 4 K (les paramètres individuels obtenus par la méthode de Rietveld sont souvent peu significatifs à cause de la difficulté à bien définir le fond continu). La convergence est obtenue après six cycles d'affinement et le facteur de véracité est :  $R_{wp} = 21,44 \%$ .

Les figures II-17 et II-18 représentent les synthèses de Fourier et de différence de Fourier calculées d'après ces résultats.

Après une étude comparative de ces figures, plusieurs sites possibles pour le deutérium et l'oxygène ont été introduits dans le modèle à affiner. Ces sites coïncident avec des maxima de densité nucléaire observés dans la région de conduction entre les blocs spinelle. Seul l'affinement d'un modèle comprenant quatre sites supplémentaires converge bien avec un facteur de véracité  $R_{wp} = 10,8 \%$ . La différence entre le profil expérimental et le profil calculé est indiquée sur la figure II-19.

Tableau II-9

Paramètres structuraux de l'alumine  $\beta''$ -( $D^+$ ,  $D_3O^+$ ) à 4 K  
 $y = 2x$

Atome	Site	Occupation par bloc spinelle	x	z
Al(1)	18 h	6	0,1722(6)	0,9318(1)
Al(2)	6 c	2	0	0,3524(3)
Al(3)	6 c	2	0	0,4490(3)
Al(4)	3 a	1	0	0
O(1)	18 h	6	0,1563(4)	0,035(1)
O(2)	18 h	6	0,1649(4)	0,2361(1)
O(3)	6 c	2	0	0,2977(2)
O(4)	6 c	2	0	0,0955(3)
O(5)	3 b	1	1/3	1/6
O(6)	18 h	1,33(3)	0,610(1)	0,1592(4)
O(7)	18 h	1,46(3)	0,866(1)	0,1601(4)
D(1)	6 c	0,49(2)	0	0,1242(7)
D(3)	18 h	0,54(3)	0,438(2)	0,160(1)

Facteur d'orientation préférentielle : 0,181(9)

Paramètres de maille :  $a = 5,6149(2) \text{ \AA}$  ;  $c = 34,416(2) \text{ \AA}$

Groupe d'espace :  $R\bar{3}m$

$R_I = 10,87 \%$  ;  $R_p = 14,31 \%$  ;  $R_{wp} = 10,80 \%$

B (facteur de température global) :  $1,13(2) \text{ \AA}^2$



Les résultats sont réunis dans le tableau II-9 et la figure II-20 représente les synthèses de Fourier obtenues en incluant dans le modèle les atomes supplémentaires. Les deux sites attribués au deutérium sont à des distances normales des atomes d'oxygène O(4) et O(5) (0,99 Å et 1,04 Å). Les différentes liaisons hydrogène possibles avec les atomes d'oxygène voisins sont tracées et le tableau II-10 en récapitule les distances et angles.

Tableau II-10

Distances interatomiques et angles dans la région de conduction de l'alumine  $\beta''$ -( $D^+$ ,  $D_3O^+$ )

D(1)-O(4)	0,99(3) Å	D(3)-O(5)	1,04(3) Å
-O(6)	1,81(3) Å	-O(6)	1,67(3) Å
-O(7)	1,79(2) Å		
O(4)-O(6)	2,76(2) Å	O(5) - O(6)	2,70(1) Å
O(4)-O(7)	2,58(2) Å	O(5)-D(3)-O(6)	168(4)°
O(4)-D(1)-O(7)	162,1(4)°		
O(4)-D(1)-O(7)	133,6(7)°		

Cependant, ce modèle apparaît incomplet et le nombre total d'atomes de deutérium mis en évidence par bloc spinelle (1,03) est très inférieur à la valeur trouvée par analyse thermogravimétrique (4,85). En particulier, la forme de la densité nucléaire autour du site O(6) indique qu'il existe au moins un autre site, sinon deux, dans son voisinage. Tout essai d'affinement, à partir des données sur poudre, d'un modèle comprenant un plus grand nombre d'atomes s'est avéré négatif.

#### IV - INTERPRETATION

Malgré le désordre apparent des plans et régions de conduction, la diffraction des neutrons sur des échantillons polycristallins a permis de localiser des atomes de deutérium et d'oxygène correspondant aux sites principaux, les plus occupés.

Les caractéristiques structurales essentielles des aluminés  $\beta$  et  $\beta''$  ont été décrites dans la partie préliminaire. Les différences principales entre les deux phases résident dans les arrangements atomiques au voisinage de la zone de conduction où se trouve l'atome d'oxygène O(5) reliant deux blocs spinelle entre eux.

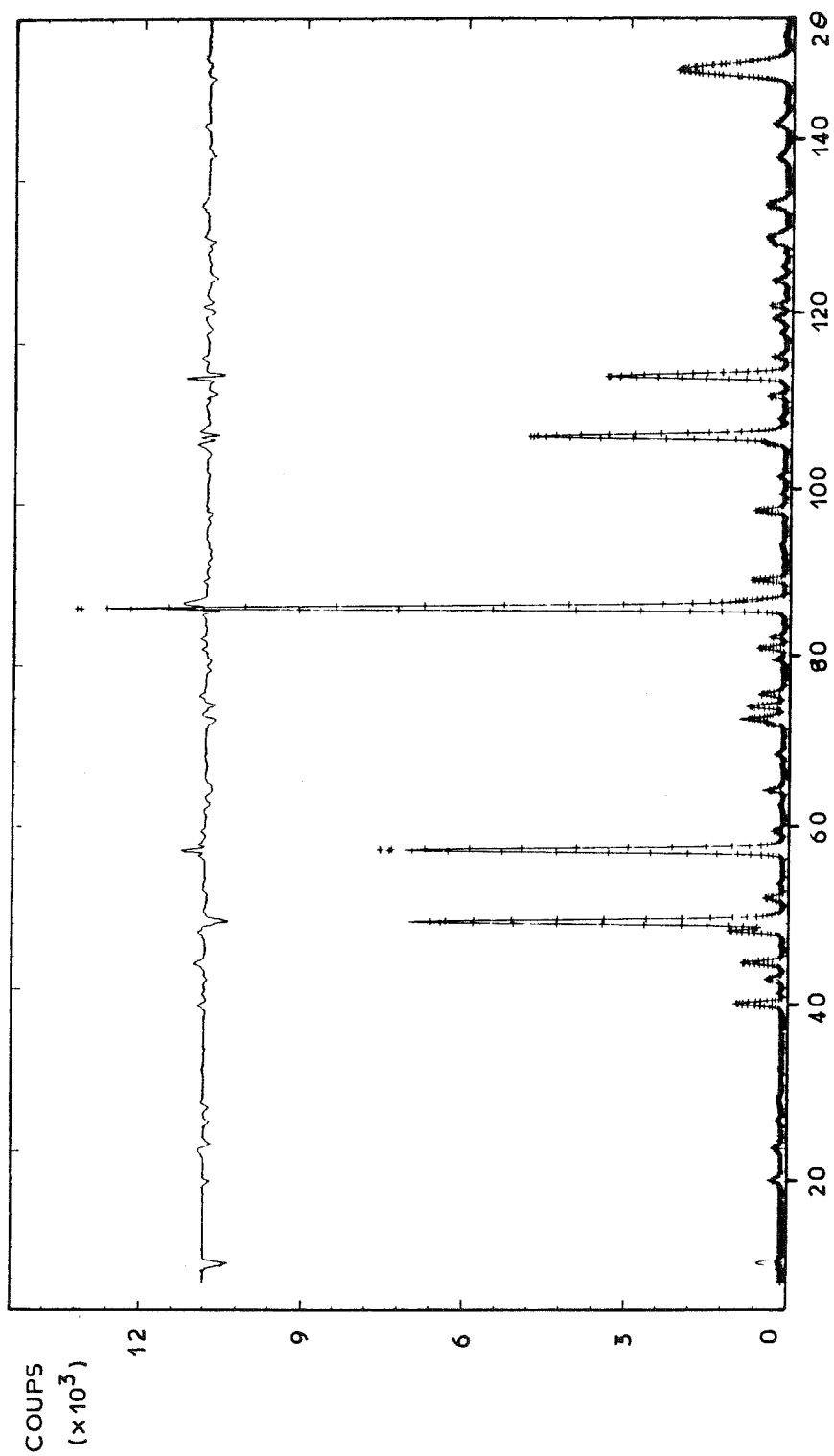
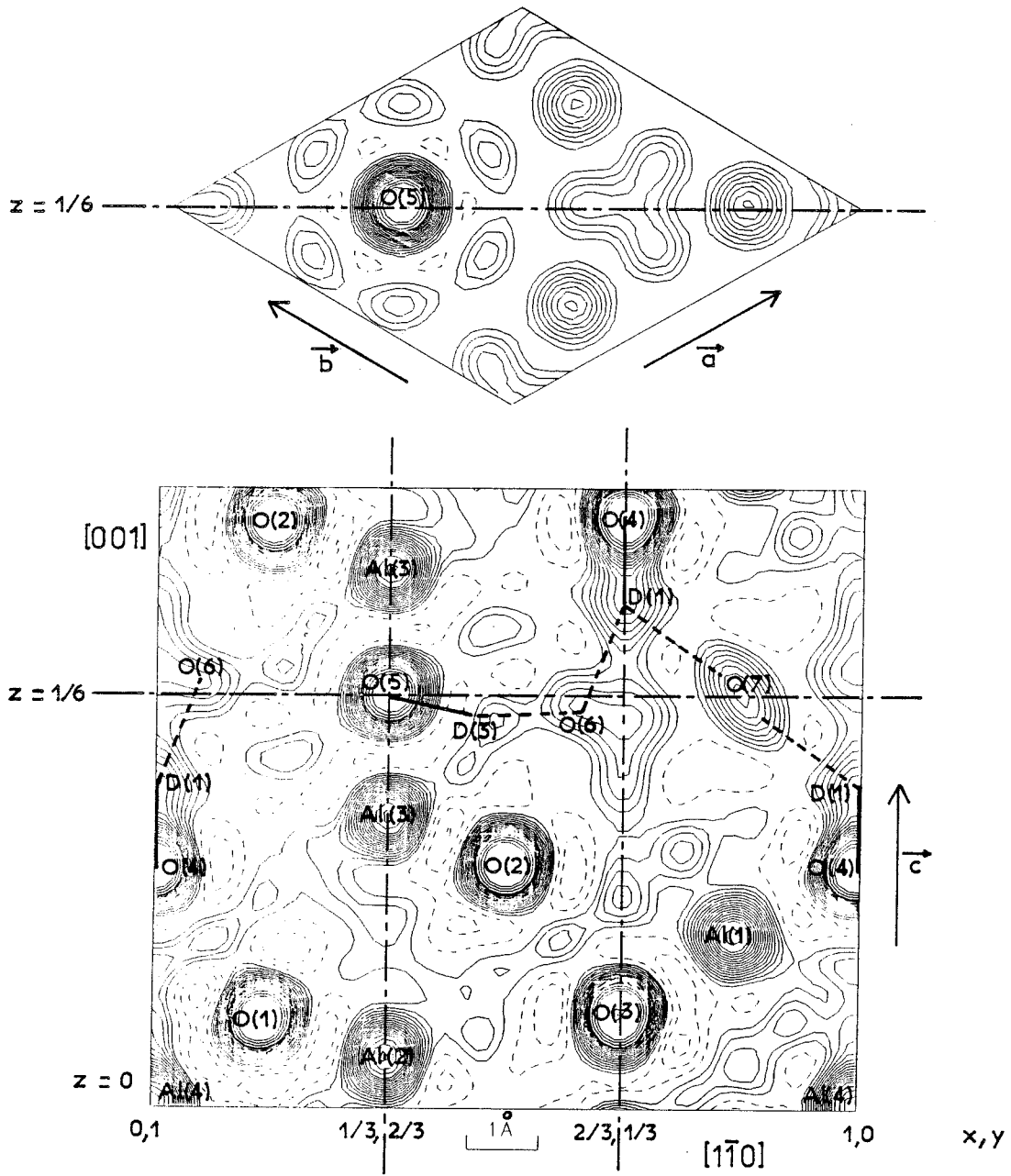


Diagramme de diffraction de l'alumine  $\beta''$ -( $D',D_3O'$ ), à  $T=4K$ . (Profils observé++, calculé—, et différence).

Figure II-19



Alumine  $\beta''$ -( $D^+$ ,  $D_3O^+$ ) : carte de Fourier obtenue à partir d'un modèle comprenant les atomes d'oxygène et de deutérium supplémentaires .

Figure II-20

Dans l'alumine  $\beta$ , le plan de conduction est un plan miroir de symétrie pour la structure cristalline. Il est peu dense et plusieurs sites cristallographiques peuvent être occupés par des cations conducteurs ou d'autres atomes comme l'oxygène (figure II-21a). Les positions BR et mO coïncident avec des sites prismatiques ; le site mO est à mi-distance entre deux atomes d'oxygène O(5), il peut accueillir un atome d'oxygène pour former un arrangement compact. La position aBR est située à mi-distance de deux atomes d'oxygène des blocs spinelle de chaque côté du plan de conduction ; la distance entre ce site et chaque atome d'oxygène, de 2,42 Å, est peu favorable à son occupation par un gros cation conducteur.

Le plan de conduction de l'alumine  $\beta''$  n'est pas un plan miroir et les positions O(5) et mO coïncident avec des centres de symétrie de la structure cristalline. (figure II-21c). Les positions BR et aBR correspondent, dans la phase  $\beta''$ , à des sites tétraédriques cristallographiquement équivalents. L'ensemble de ces sites ne forment plus un plan mais plutôt une zone appelée région de conduction. Cette région, moins resserrée entre les deux couches d'atomes d'oxygène des blocs spinelles adjacents, dispose de plus d'espace pour accueillir les cations conducteurs.

Malgré ces différences entre les deux structures, il existe une certaine analogie dans la localisation des atomes de deutérium et d'oxygène qui ont été mis en évidence par diffraction neutronique sur les échantillons polycristallins (figures II-21b et II-21d).

Les atomes de deutérium sont situés dans les deux phases, soit autour de l'oxygène O(5) dans les plans de conduction, soit en dehors des plans, à la verticale des sites BR, aBR et Tétra, parallèlement à l'axe  $\vec{c}$ . Dans la phase  $\beta$ , ils forment des liaisons D-O avec les atomes d'oxygène :

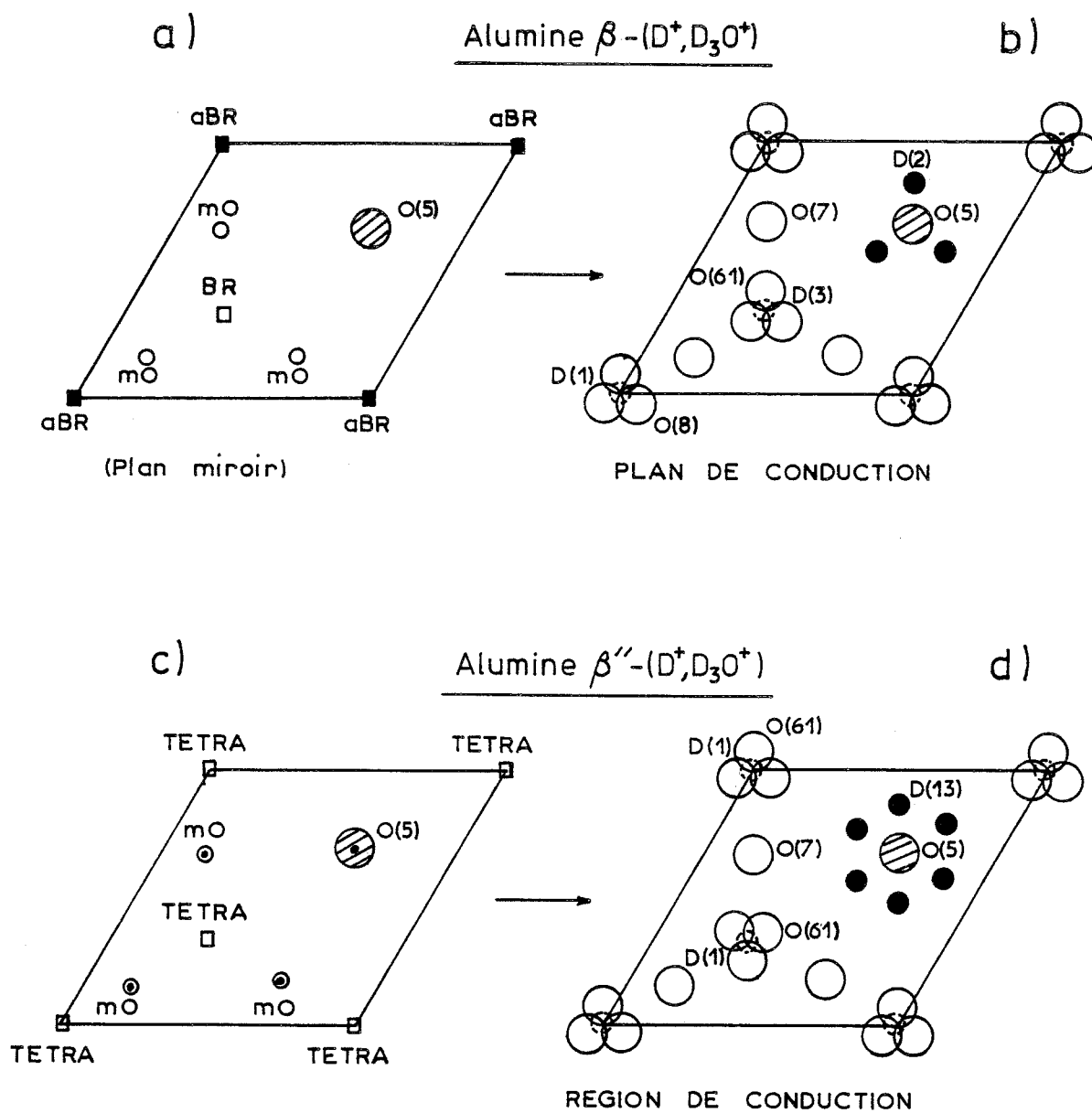
D(2)-O(5) dans le plan de conduction

D(1)-O(4) perpendiculairement au plan de conduction ; le deutérium est lié à un atome d'oxygène du bloc spinelle

D(3)-O(6) : liaison oblique entre un atome de deutérium situé de part et d'autre du plan de conduction, à la verticale du site BR, et un atome d'oxygène dans le plan mais décentré par rapport au site BR.

La région de conduction de la phase  $\beta''$  contient les liaisons :

D(3)-O(5) : les atomes de deutérium sont répartis sur six sites équivalents proches du plan perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$ , à la cote  $z = 1/6$  (et  $z = 1/2, 5/6$  pour les deux autres plans).



- Centre de symétrie
- Projection d'un atome de deutérium, parallèlement à l'axe  $\vec{c}$ .

Figure II-21

D(1)-O(4) : liaison parallèle à l'axe  $\vec{c}$  avec un atome d'oxygène des blocs spinelle, à la verticale des sites "Tétra".

Les atomes d'oxygène sont localisés dans les deux phases  $\beta$  et  $\beta''$  près des sites BR, aBR et Tétra et sur les sites mO.

Tous ces atomes de deutérium sont peut-être associés à d'autres atomes non encore déterminés pour former des groupements comme  $H_2O$ ,  $H_3O^+$ , mais il n'est pas possible de les mettre en évidence à ce stade de l'étude par diffraction neutronique sur les échantillons polycristallins.

Enfin, la disposition et la symétrie différentes des atomes d'oxygène des blocs spinelles adjacents au plan ou région de conduction, conduisent à des distances et angles différents pour les liaisons hydrogène dans les phases  $\beta$  et  $\beta''$  et les espèces protonées peuvent ne pas être les mêmes dans les deux cas.

Cette analyse préliminaire fournit les éléments qui serviront de base à une étude cristallographique plus détaillée, effectuée sur un monocristal d'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ). Il est, en effet, nécessaire de mieux connaître l'arrangement des protons de la phase  $\beta''$  pour tenter d'expliquer pourquoi sa conductivité est beaucoup plus élevée que celle de l'autre phase.



## CHAPITRE IV

### STRUCTURE DE L'ALUMINE $\beta''-(H^+, H_3O^+)$ ET SON EVOLUTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (ETUDE SUR MONOCRISTAL)

#### I - DESCRIPTION EXPERIMENTALE

L'obtention de monocristaux d'alumine  $\beta''-(H^+, H_3O^+)$ , par échange ionique, a été décrite en détail au chapitre I. La composition en eau de ces cristaux est de 2,1 molécules par bloc spinelle de formule :  $0,84 MgO - 5,08 Al_2O_3$ . Cette quantité a été déterminée par analyse thermogravimétrique et il est possible qu'une partie corresponde à de l'eau piégée dans des grains proches de la surface des échantillons. Tous les cristaux de taille suffisamment grande pour la diffraction des neutrons sont micacés et peuvent se cliver facilement en plaquettes. Optiquement, une très légère désorientation de ces plaquettes les unes par rapport aux autres est observée. Il a été néanmoins possible d'isoler un cristal présentant le minimum de ces défauts ; la plaquette, d'épaisseur 1 mm et de volume  $8,7 \text{ mm}^3$ , a la forme d'un losange.

Des clichés de Laue aux neutrons et de chambre de précession aux rayons X (sur un éclat provenant de l'échantillon) indiquent l'existence d'une seule phase et montrent des taches fines, ne laissant apparaître ni traînées, ni élargissement.

Le cristal n'est pas deutéré ; l'échange de l'hydrogène en deutérium présente le risque d'être incomplet et la présence sur les mêmes sites d'un mélange des deux isotopes diminuerait artificiellement leur taux d'occupation.

L'inconvénient dû à la valeur élevée de la section efficace de diffusion incohérente de l'hydrogène est beaucoup moins sensible dans le cas d'un monocristal que dans celui d'un échantillon polycristallin. Le fond continu d'un diagramme de diffraction sur poudre (à longueur d'onde fixe) est, en chaque point, la somme de tous les effets incohérents correspondant à un même angle  $\theta$  de Bragg. La diffraction sur un monocristal ne tient compte que du fond continu autour de chaque réflexion, dans une région spécifique de l'espace réciproque à trois dimensions.



Par contre, il est intéressant de compléter l'étude faite sur les échantillons polycristallins deutérés par une étude sur un cristal contenant de l'hydrogène. Les longueurs de diffusion étant de signes opposés, les densités nucléaires obtenues par synthèse de Fourier le seront également.

Dans le cas du deutérium, les maxima de densités étaient relativement plus élevés mais pouvaient être confondus avec ceux des atomes d'oxygène :

$$(b_D = 0,667 \times 10^{-12} \text{ cm et } b_O = 0,58 \times 10^{-12} \text{ cm}).$$

Les maxima de densités correspondant aux atomes d'hydrogène sont plus faibles mais très reconnaissables grâce à leur valeur négative ( $b_H = -0,374 \times 10^{-12} \text{ cm}$ ). L'utilisation successive des deux isotopes permet ainsi de confirmer l'existence et la localisation des atomes d'hydrogène dans la structure.

Les intensités diffractées ont été mesurées avec les diffractomètres quatre cercles D8 et D9 de l'Institut Laue-Langevin. Ils sont situés respectivement près d'une source de neutrons chauds. Les flux de neutrons au niveau de l'échantillon sont de  $5,4 \times 10^7$  et  $2,8 \times 10^6$  neutrons par  $\text{cm}^2$  et par seconde pour des longueurs d'onde  $\lambda = 1,21 \text{ \AA}$  et  $\lambda = 0,53 \text{ \AA}$ . Les basses températures sont obtenues à l'aide d'un cryoréfrigérateur Displex ( $60 \text{ K} < T < 280 \text{ K}$ ) et les hautes températures grâce au dispositif de gaz chaud, mis au point au laboratoire et décrit dans la 1ère partie, chapitre II ( $T < 1250 \text{ K}$ ).

Les données ont été collectées à trois températures :

- **110 K.** Les vibrations thermiques des atomes sont faibles à cette température, ce qui permet une localisation plus facile des noyaux.

- **300 K.** C'est la température à laquelle les mesures de conductivité ont été effectuées ; c'est aussi la température de référence de l'analyse thermogravimétrique.

- **620 K.** Cette température se situe après le premier palier de désorption réversible de l'eau, observé par thermogravimétrie (chapitre II).

Les caractéristiques des trois collectes sont réunies dans le tableau II-11.

**Tableau II-11**  
Caractéristiques des données structurales

Température (°K)	110	300	620
a (Å)	5,625(4)	5,626(8)	5,630(13)
c (Å)	34,182(36)	34,234(34)	33,852(47)
$\lambda$ (Å)	0,895	0,895	0,841
$\frac{\sin \theta_{\max}}{\lambda}$	0,92	0,92	0,77
Réflexions collectées	1863	1741	1253
Réflexions indépendantes	819	821	497
Facteur d'agrément entre réflexions équivalentes (%)	1,9	2,0	7,0

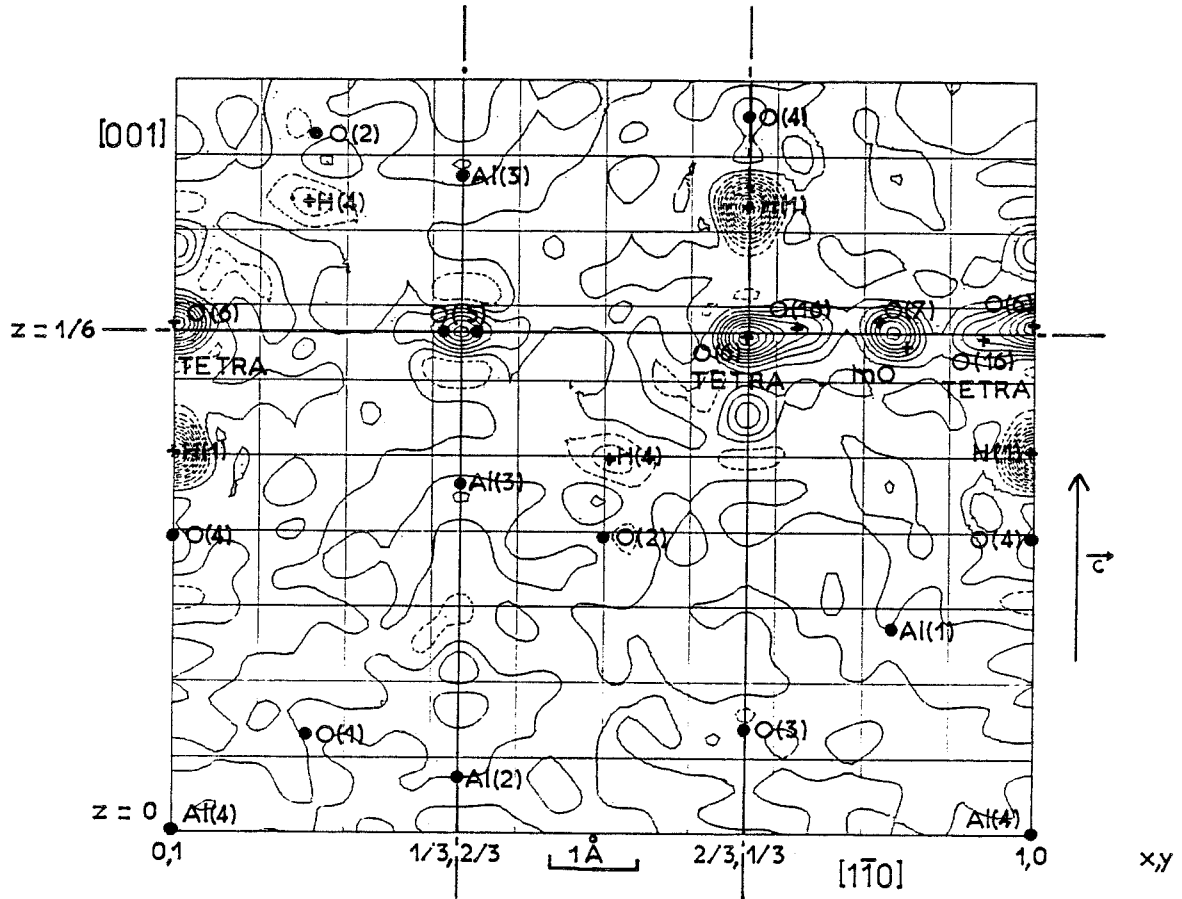
Une première collecte de toutes les intensités, à l'intérieur d'un petit domaine angulaire en  $\theta$ , a permis de confirmer le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  pour chaque température.

Le facteur d'agrément médiocre entre les réflexions équivalentes à 620 K (7 %) est dû à la détérioration du cristal qui s'est clivé davantage au moment de la déshydratation.

Les intensités ont été corrigées de l'absorption à l'aide du programme "ABSORB" inclus dans le système XRAY [52].

## II - DETERMINATION STRUCTURALE

La connaissance des éléments principaux du motif cristallin de l'alumine  $\beta$  permet de résoudre le reste de la structure, c'est-à-dire la région de conduction, en opérant par affinement des paramètres du modèle de base puis par interprétation des synthèses de Fourier. Il est ainsi possible de localiser de nouveaux atomes, ce qui permet de compléter le modèle de départ.



- modèle de départ (positions affinées).
- + positions atomiques révélées par synthèse de Fourier.

Carte de différence de Fourier à  $T=110 \text{ K}$ , obtenue à partir du modèle de départ.

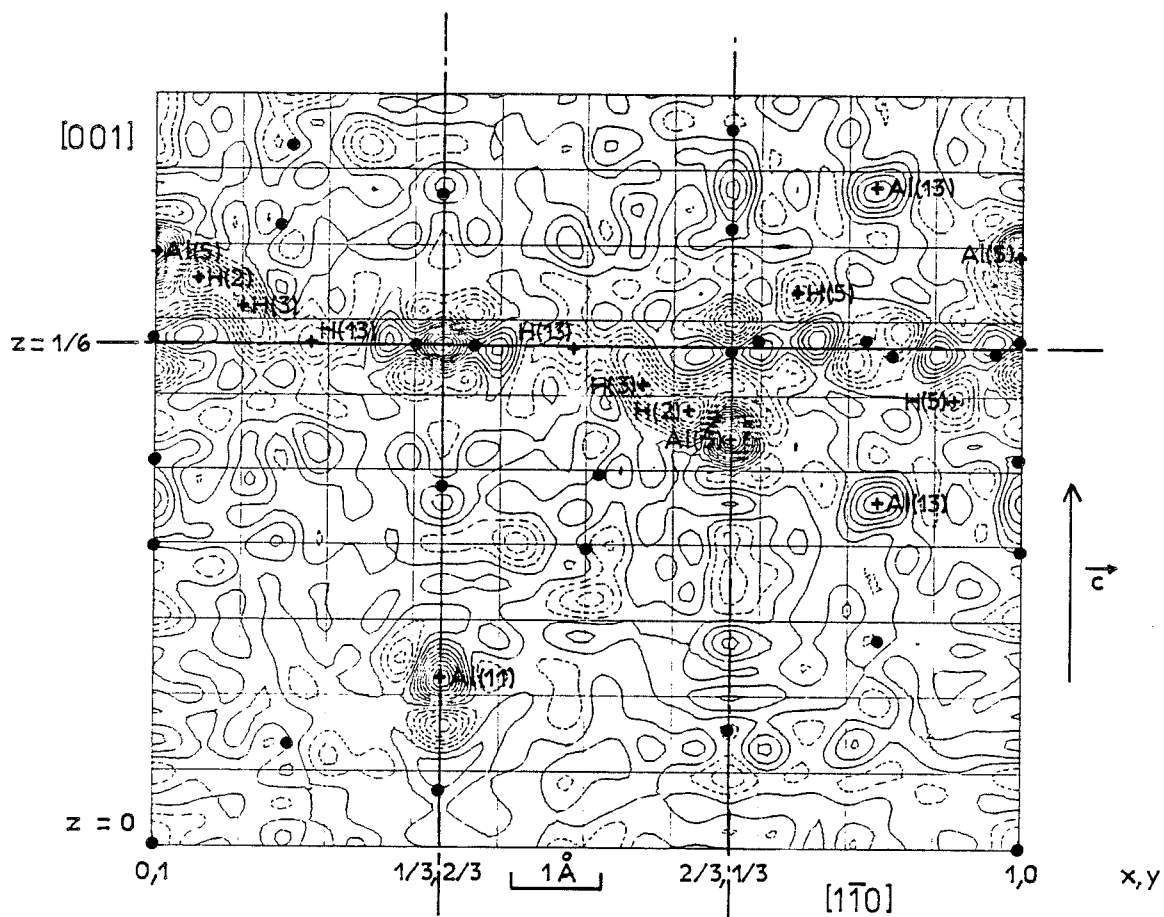
Figure II-22

## II - 1 - Structures à 110 K et à 300 K

Les structures de l'alumine  $\beta$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) à 110 K et à 300 K sont très voisines et nous en avons précisé les principaux éléments à 110 K [34].

Les atomes introduits dans le modèle de départ sont les atomes d'aluminium et d'oxygène constituant les blocs spinelle ainsi que l'atome d'oxygène O(5) reliant deux blocs entre eux. Une synthèse de différence de Fourier, calculée à partir du modèle affiné, indique de nouveaux maxima de densité nucléaire révélant d'autres atomes. La figure II-22 représente une section suivant les directions [001] et  $[\bar{1}\bar{1}0]$  de la maille hexagonale. Un fort maximum de densité négative est visible sur l'axe ternaire en  $2/3, 1/3$  ; il est attribué à un atome d'hydrogène H(1). Deux autres maxima de densité positive sont observés près du plan médian de la région de conduction ( $z = 1/6$ ) ; l'un est sur un site "m0" et l'autre est proche des sites "Tétra". La localisation de ces sites est en accord avec les résultats principaux de l'étude cristallographique sur les échantillons polycristallins. La densité positive autour du site D(1) (chapitre III) devient bien négative autour de H(1) lorsque le deutérium est remplacé par l'hydrogène.

Le modèle de base est donc complété en y introduisant le site H(1) et le site O(7) décrivant la densité positive autour de la position "m0". La densité autour des sites "Tétra" a une apparence allongée, pointant en direction des sites "m0". Un premier site O(6), localisé sur l'axe ternaire, puis un deuxième O(16), décentré par rapport à l'axe, sont introduits dans le modèle. Après plusieurs cycles d'affinement, le modèle est encore amélioré en ajoutant le site H(4). Il correspond à des densités nucléaires négatives, localisées dans le plan perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$  et contenant déjà le site H(1). H(1) et H(4) sont proches des sites O(4) et O(2) occupés par des atomes d'oxygène du bloc spinelle. Une nouvelle synthèse de différence de Fourier est calculée après convergence de l'affinement et la figure II-23 en représente une section suivant les axes habituels [001] et  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . Cette carte de densités nucléaires apparaît très désordonnée mais il est possible d'observer plusieurs contours de densité négative, de forme très allongée, entre le site O(5) et les sites "Tétra" de part et d'autre de celui-ci. Après plusieurs essais, deux nouveaux sites H(2) et H(3), occupés partiellement par de l'hydrogène, viennent compléter cette première description de la structure. Un affinement de l'ensemble des paramètres variables, en y incluant les paramètres de température anisotropes pour tous les atomes, converge bien [34] et conduit aux facteurs de véracité :  $R(F^2) = 3,1 \%$  et  $R_w(F^2) = 2,2 \%$ .



- atomes déjà localisés .
- + atomes révélés par synthèse de Fourier .

Carte de différence de Fourier à  $T=110 \text{ K}$ , obtenue à partir du modèle intermédiaire .

Figure II-23

Certains atomes d'hydrogène et d'oxygène, situés dans la région de conduction, ont des paramètres thermiques très fortement anisotropes (tableau II-12). L'amplitude de leurs vibrations moyennes  $\langle u^2 \rangle^{1/2}$  peut atteindre 0,6 Å dans des directions perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$ .

Tableau II-12

Anisotropie des facteurs de température dans la région de conduction  
(Le site Al(1) du bloc spinelle permet la comparaison)

$$y = 2x \quad T = \exp -2\pi^2 \left( \sum_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* U_{ij} \right)$$

Atome	Site	x	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Al(1)	18h	0,16848(10)	-0,06932(3)	0,0042(2)	0,0041(2)	0,0661(2)	$U_{22}/2$	0,0002(2)	$2U_{13}$
O(6)	18h	0,03474(106)	0,83301(15)	0,0337(26)	0,1107(108)	0,0051(14)	$U_{22}/2$	0,0081(13)	$2U_{13}$
O(7)	9d	1/2	1/2	0,0395(35)	0,0293(44)	0,0034(17)	$U_{22}/2$	-0,0046(14)	$2U_{13}$
H(2)	18h	0,59781(280)	0,14747(55)	0,1151(119)	0,1196(200)	0,0083(50)	$U_{22}/2$	-0,0143(34)	$2U_{13}$
H(3)	18h	0,15605(743)	0,17011(88)	0,2211(238)	0,3448(600)	0,0367(123)	$U_{22}/2$	-0,0449(149)	$2U_{13}$

L'allure des densités nucléaires correspondantes ne peut pas être décrite à partir du modèle simple de l'atome dans un potentiel harmonique. Elle peut être due à un atome vibrant de manière fortement anharmonique et qui pourra, à la limite, résider non plus sur un, mais sur deux sites, qu'il occupera alternativement ([59] à [64]). Elle peut aussi être la superposition, dans la structure moyenne, de plusieurs sites différents répartis statistiquement de maille en maille. Le but de cette étude étant de mettre en évidence des groupements protoniques sur des sites déterminés, il est préférable de décrire l'allongement de la densité nucléaire en introduisant dans le modèle plusieurs atomes voisins, plutôt qu'un seul vibrant de manière anharmonique.

Le modèle structural est complété par l'adjonction de nouveaux sites, suggérés par un nouvel examen des figures II-22 et II-23.

La densité nucléaire autour du site H(1) présentant un allongement le long de l'axe ternaire, le site est dédoublé en H(1) et H(7).

L'atome d'oxygène O(5) n'est plus localisé sur un site, mais réparti sur six sites équivalents autour de l'axe ternaire.

Le site H(13) est ajouté aux sites H(2) et H(3) ; il est proche des précédents et sa position coïncide avec celle de l'atome de deutérium localisé autour de O(5) lors de l'étude sur les échantillons polycristallins (chapitre II).

Plusieurs autres maxima de densité sont attribués à des atomes d'hydrogène et d'aluminium supplémentaires.

Seul, un site ne pourra pas être introduit dans le modèle à affiner, bien qu'il soit très facilement localisable sur la carte de différence de Fourier. C'est le site Al(5), dont la proximité des sites O(6), O(16) et H(2) rend impossible l'affinement de ses paramètres atomiques (figure II-23).

Plus généralement, le choix de nombreux sites pour décrire la structure de la région de conduction, introduit de fortes corrélations entre certains paramètres d'atomes voisins. C'est le cas des paramètres d'agitation thermique et ils seront anisotropes ou isotropes, suivant l'environnement de chaque atome.

Le modèle finalement optimisé à 110 K et 300 K contient 21 sites indépendants [53]. Les facteurs de véracité, obtenus après convergence des affinements sont les suivants :

T( K)	R(F <sup>2</sup> )	Rw(F <sup>2</sup> )
110	0,037	0,022
300	0,037	0,023

Les paramètres structuraux correspondent aux valeurs supérieures et intermédiaires des tableaux II-13, II-14 et II-15.

Les positions atomiques sont très voisines entre les deux températures et les écarts sont inférieurs à la somme des déviations standard des paramètres comparés.

Les paramètres d'agitation thermique à 300 K sont logiquement supérieurs à ceux de la basse température, sauf pour les sites H(13) et H(5) où la valeur élevée des déviations standard ne permet pas de conclure.

Les facteurs d'occupation ont aussi des valeurs très proches et les différences observées restent inférieures à la précision avec laquelle ces valeurs sont obtenues.

Tableau II-13

Paramètres structuraux de l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ )Atomes d'aluminium

$$y = -x \quad T = \exp -2\pi^2 \left( \sum_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* U_{ij} \right) \quad U_{11} = U_{22} ; U_{23} = -U_{13}$$

Atome	Site	Facteur d'occupation	x	z	Paramètres thermiques $\times 10^4$			
					$U/U_{11}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$
Al(1)	18(h)	.978(5)	.1685(1)	.9307(0)	44(2)	56(3)	25(3)	2(1)
		.988(6)	.1686(1)	.9306(0)	59(3)	77(3)	34(3)	1(2)
		.975(13)	.1689(3)	.9292(1)	88(8)	163(11)	52(10)	6(5)
Al(11)	6(c)	.015(4)	1/3	.0555(10)	44(86)			
		.015(4)	1/3	.0545(13)	101(97)			
		non affiné						
Al(2)	6(c)	.375(4)	0	.3503(0)	31(3)	37(5)	$U_{11}/2$	0
		.379(4)	0	.3504(0)	47(4)	53(5)	$U_{11}/2$	0
		.369(8)	0	.3505(1)	73(12)	115(19)	$U_{11}/2$	0
Al(3)	6(c)	.294(4)	0	.4494(1)	54(5)	43(6)	$U_{11}/2$	0
		.294(4)	0	.4494(1)	64(5)	54(7)	$U_{11}/2$	0
		.313(8)	0	.4487(2)	63(15)	159(24)	$U_{11}/2$	0
Al(13)	18(h)	.020(2)	.5000(45)	.4187(9)	1(73)			
		.020(6)	.5000(60)	.4486(12)	43(94)			
		non affiné						
Al(4)	3(a)	.164(3)	0	0	24(5)	14(7)	$U_{11}/2$	0
		.168(3)	0	0	43(6)	36(8)	$U_{11}/2$	0
		.157(6)	0	0	79(22)	40(20)	$U_{11}/2$	0

Valeurs supérieures : 110 K

Valeurs intermédiaires : 300 K

Valeurs inférieures : 620 K



**Tableau II-14**  
Paramètres structuraux de l'alumine  $\beta'$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ )

Atomes d'oxygène

$$y = -x \quad T = \exp -2\pi^2 \left( \sum_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* U_{ij} \right) \quad U_{11} = U_{22} ; U_{23} = -U_{13}$$

Atome	Site	Facteur d'occupation	x	z	Paramètres thermiques $\times 10^4$			
					U/U <sub>11</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>
O(1)	18(h)	1.000	.1535(1)	.0340(0)	58(2)	63(2)	13(2)	-16(1)
		1.000	.1535(1)	.0340(0)	70(2)	78(2)	21(2)	-16(1)
		1.000	.1536(2)	.0341(1)	114(6)	158(7)	46(7)	-21(3)
O(2)	18(h)	.994(5)	.1641(1)	.2168(0)	43(1)	91(2)	16(2)	8(1)
		.997(5)	.1642(1)	.2368(0)	55(2)	112(2)	21(2)	12(1)
		.980(11)	.1646(2)	.2358(1)	93(5)	172(7)	48(6)	11(3)
O(3)	6(c)	.331(3)	0	.2957(0)	29(3)	89(4)	U <sub>11</sub> /2	0
		.332(3)	0	.2957(0)	43(3)	102(4)	U <sub>11</sub> /2	0
		.327(7)	0	.2954(1)	66(10)	178(17)	U <sub>11</sub> /2	0
O(4)	6(c)	.341(2)	0	.0952(0)	49(2)	56(4)	U <sub>11</sub> /2	0
		.340(2)	0	.0952(0)	61(3)	71(4)	U <sub>11</sub> /2	0
		.331(5)	0	.0965(1)	119(10)	164(18)	U <sub>11</sub> /2	0
O(5)	18(h)	.149(2)	.3623(3)	.1671(3)	75(8)			
		.151(2)	.3617(3)	.1672(3)	104(11)			
		.156(5)	.3693(8)	.1666(8)	104(26)			
O(6)	6(c)	.072(7)	0	.1687(3)	242(35)			
		.069(10)	0	.1686(4)	272(50)			
		non affiné						
O(16)	18(h)	.073(9)	.7240(16)	.1673(3)	168(38)			
		.075(15)	.7213(23)	.1672(5)	218(53)			
		non affiné						
O(7)	18(h)	.068(3)	.8467(14)	.1662(5)	150(22)			
		.065(4)	.8481(17)	.1668(5)	212(30)			
		.040(8)	.8527(139)	.1679(53)	523(259)			

valeurs supérieures : 110 K ; valeurs intermédiaires : 300 K ; valeurs inférieures : 620 K

Tableau II-15

Paramètres structuraux de l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ )Atomes d'hydrogène

$$y = -x \quad T = \exp \left( -8\pi^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} U \right)$$

Paramètres thermiques  $\times 10^4$ 

Atome	Site	Facteur d'occupation	x	z	U
H(1)	6(c)	.133(17)	0	.1252(3)	210(30)
		.134(12)	0	.1253(3)	225(27)
		.101(10)	0	.1274(7)	417(81)
H(2)	18(h)	.107(16)	.6205(29)	.1471(7)	438(70)
		.150(32)	.6134(47)	.1488(12)	697(123)
non affiné					
H(3)	18(h)	.130(20)	.5694(54)	.1569(10)	667(105)
		.099(31)	.5610(107)	.1582(18)	817(184)
non affiné					
H(13)	18(h)	.089(13)	.4890(67)	.1613(14)	859(153)
		.080(16)	.4733(77)	.1632(16)	788(182)
		.087(17)	.4687(70)	.1637(14)	533(202)
H(4)	18(h)	.060(6)	.5287(20)	.1230(5)	165(42)
		.060(6)	.5282(24)	.1236(6)	205(51)
non affiné					
H(5)	18(h)	.032(13)	.9108(62)	.1480(16)	155(158)
		.018(19)	.9132(74)	.1475(20)	86(184)
non affiné					
H(7)	6(c)	.044(18)	0	.1364(52)	811(329)
		.047(17)	0	.1400(52)	1135(451)
non affiné					

Valeurs supérieures : 110 K

Valeurs intermédiaires : 300 K

Valeurs inférieures : 620 K

## II - 2 - Structure à 620 K

La résolution de la structure de l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ), à plus haute température, a été effectuée suivant la même méthode. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir d'un centrage précis d'une dizaine de réflexions. Si le paramètre  $a$  croît régulièrement en fonction de la température, le paramètre  $c$  présente, lui, une anomalie entre 300 K et 600 K (tableau II-11). Sa diminution de 1,1 % est expliquée par les résultats de l'analyse thermogravimétrique (chapitre I) qui indiquent une perte d'eau de 4 %, par rapport au poids du composé déshydraté, entre ces deux températures.

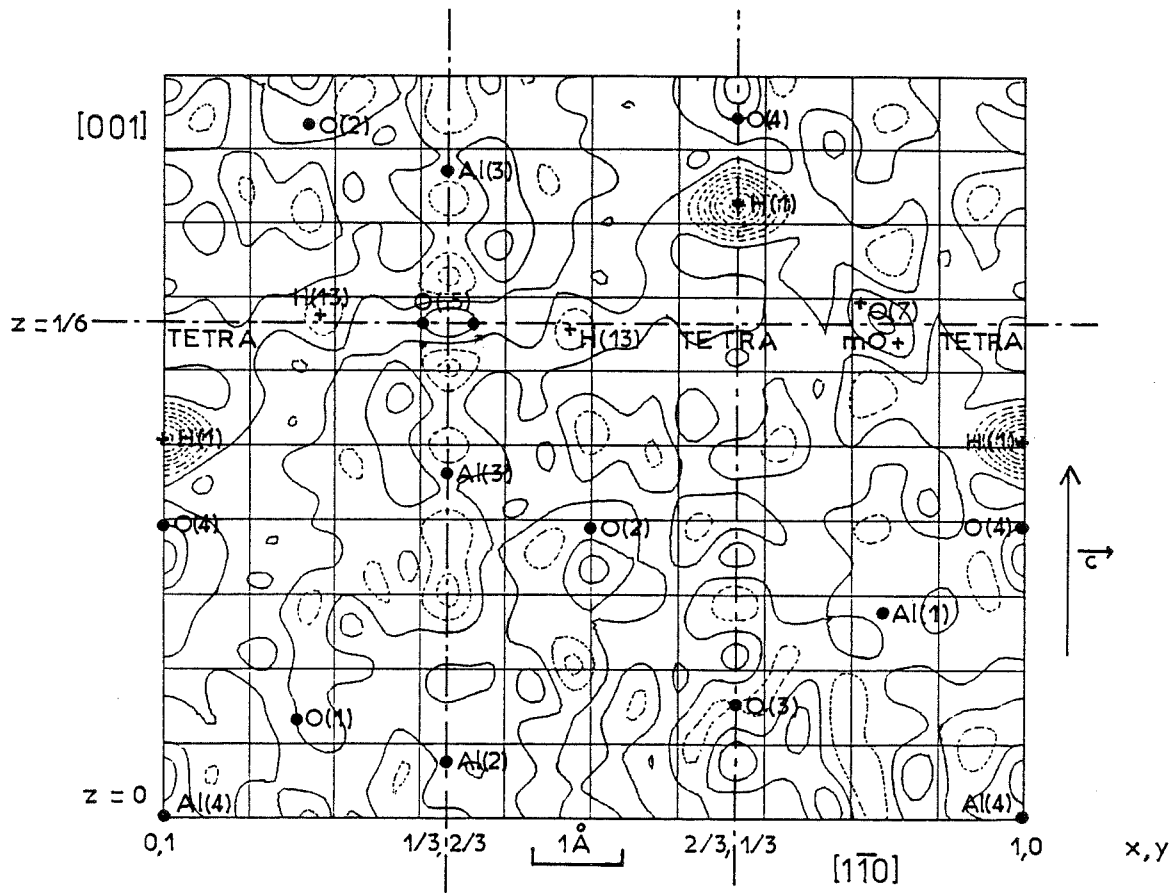
L'affinement des paramètres atomiques, décrivant les sites du bloc spinelle, permet de calculer une synthèse de différence de Fourier dont la section suivant les directions  $[001]$  et  $[1\bar{1}0]$  est représentée sur la figure II-24.

Contrairement aux deux autres températures (110 K et 300 K), la région de conduction apparaît très peu dense et un seul maximum de densité nucléaire négative est nettement supérieur au fond continu moyen. Il correspond à l'atome d'hydrogène H(1), lié à un atome d'oxygène du bloc spinelle. Un autre maximum, positif, est localisé près de la position "m0", c'est le site O(7). Ces deux sites sont observés aux deux autres températures ainsi qu'à 4 K sur échantillons polycristallins. Les atomes sont ajoutés au modèle et leurs paramètres sont affinés. Tous les autres sites localisés aux températures inférieures sont introduits tour à tour dans l'affinement mais seul le site H(13) a un taux d'occupation non négligeable et est conservé dans le modèle final à 620 K. L'affinement converge après quelques cycles et les facteurs de véracité sont :

$$R(F^2) = 7 \% \text{ et } R_w(F^2) = 3,7 \%$$

La qualité moyenne des données (provoquée par le clivage du cristal) conduit à un facteur d'agrément entre réflexions équivalentes de 7 % et explique les valeurs élevées des facteurs de véracité. Les paramètres affinés sont rassemblés dans les tableaux II-13, II-14 et II-15 (valeurs inférieures). A part un plus faible nombre de sites, quelques différences apparaissent entre ces résultats et ceux de la température ambiante. L'atome d'oxygène O(5) s'éloigne davantage de l'axe ternaire (0,35 Å au lieu de 0,28 Å) sans que le paramètre thermique isotrope n'augmente.

Les vibrations thermiques de l'atome Al(3) deviennent fortement anisotropes dans la direction de l'axe  $\vec{c}$ . Enfin, si les taux d'occupation des sites O(7) et H(1) diminuent à 620 K, celui de H(13) ne change pas ; par contre, l'atome d'hy-



- atomes déjà localisés .
- + atomes révélés par synthèse de Fourier .

Carte de différence de Fourier à  $T=620$  K, obtenue à partir du modèle de départ .

Figure II-24

drogène occupant ce site se rapproche progressivement de l'atome d'oxygène O(5) lorsque la température croît, alors que, paradoxalement, son agitation thermique décroît.

### III - INTERPRETATION DES RESULTATS

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique indiquaient un premier palier de déshydratation de l'alumine  $\beta''$ - $(H^+, H_3O^+)$  entre la température ambiante et 620 K. Cette perte d'environ une molécule d'eau par bloc spinelle (chapitre II) doit entraîner des modifications structurales autour de celle-ci. L'étude par diffraction des neutrons apporte des informations concernant aussi bien la variation de la composition que la disposition des atomes d'hydrogène et d'oxygène dans la région de conduction avant et après la désorption.

#### III - 1 - Composition et désordre structural

Le tableau II-16 indique le nombre d'atomes par site cristallographique en tenant compte de la multiplicité. Ces valeurs sont obtenues à partir des taux d'occupation de chaque site (tableaux II-13, II-14 et II-15) et correspondent à l'unité formulaire d'un bloc spinelle.

Tous les sites de la région de conduction sont occupés de manière fractionnaire par les atomes d'hydrogène et d'oxygène. De même, les valeurs des populations effectives de certains sites de l'armature cristalline (bloc spinelle) s'écartent des valeurs théoriques de plusieurs déviations standard. Les sites Al(1) et Al(3) ne sont pas complètement remplis, par contre, de nouveaux sites d'aluminium apparaissent, Al(11) et Al(13). Il y a 0,89 atome d'oxygène sur le site O(5) au lieu de 1 par bloc spinelle.

La structure de l'alumine  $\beta''$ - $(H^+, H_3O^+)$  apparaît plus désordonnée que celle de l'alumine  $\beta''$ -Na (1ère partie) alors que les échantillons proviennent de la même origine (la phase hydratée est obtenue par échange du sodium). L'introduction de protons hydratés dans les régions de conduction engendre donc des modifications profondes de l'arrangement de type spinelle entre les atomes d'oxygène et d'aluminium.

La figure II-25 permet de mieux comprendre ce qui peut se passer ; elle représente une section schématisée de la structure suivant les directions [001] et [110] du réseau hexagonal. Les cercles en trait continu coïncident avec les sites totalement occupés de la structure "idéale" de l'alumine  $\beta''$ -Na, stabilisée par le magnésium. Les atomes d'oxygène forment un empilement compact incomplet, à cause des sites "m0" vacants des régions de conduction.

**Tableau III-16**  
Compositions par bloc spinelle

Site	Population théorique	Population effective		
		110 K	300 K	620 K
Al(1)	6	5,87(3)	5,93(4)	5,85(8)
Al(11)	2	0,09(2)	0,09(2)	-
Al(2)	2	2,25(2)	2,27(2)	2,21(5)
Al(3)	2	1,76(2)	1,76(2)	1,88(5)
Al(13)	6	0,12(1)	0,12(4)	-
Al(4)	1	0,98(2)	1,01(2)	0,94(4)
O(1)	6	6	6	6
O(2)	6	5,96(3)	5,98(3)	5,88(7)
O(3)	2	1,99(2)	1,99(2)	1,96(4)
O(4)	2	2,05(1)	2,04(1)	1,99(3)
O(5)	6	0,89(1)	0,91(1)	0,94(3)
O(6)	2	0,43(4)	0,41(6)	-
O(16)	6	0,44(5)	0,45(9)	-
O(7)	6	0,41(2)	0,39(2)	0,24(5)
H(1)	2	0,80(10)	0,80(7)	0,61(6)
H(2)	6	0,64(10)	0,90(19)	-
H(3)	6	0,78(12)	0,59(19)	-
H(13)	6	0,53(8)	0,48(10)	0,52(10)
H(4)	6	0,36(4)	0,36(4)	-
H(5)	6	0,19(8)	0,11(11)	-
H(7)	2	0,26(11)	0,28(10)	-

Lorsqu'un ion  $H_3O^+$ , par exemple, est échangé avec un ion  $Na^+$ , il se dissocie à l'intérieur de la structure pour former des liaisons à partir des nombreux sites inoccupés entre les blocs spinelle (comme l'indique la localisation de sept sites d'hydrogène).

Des atomes d'oxygène, provenant de cette dissociation, viennent se fixer sur les sites "m0" et complètent ainsi, en partie, l'arrangement compact. Ces atomes sont les sommets de tétraèdres formés à partir d'un atome O(4) et de deux atomes O(2),

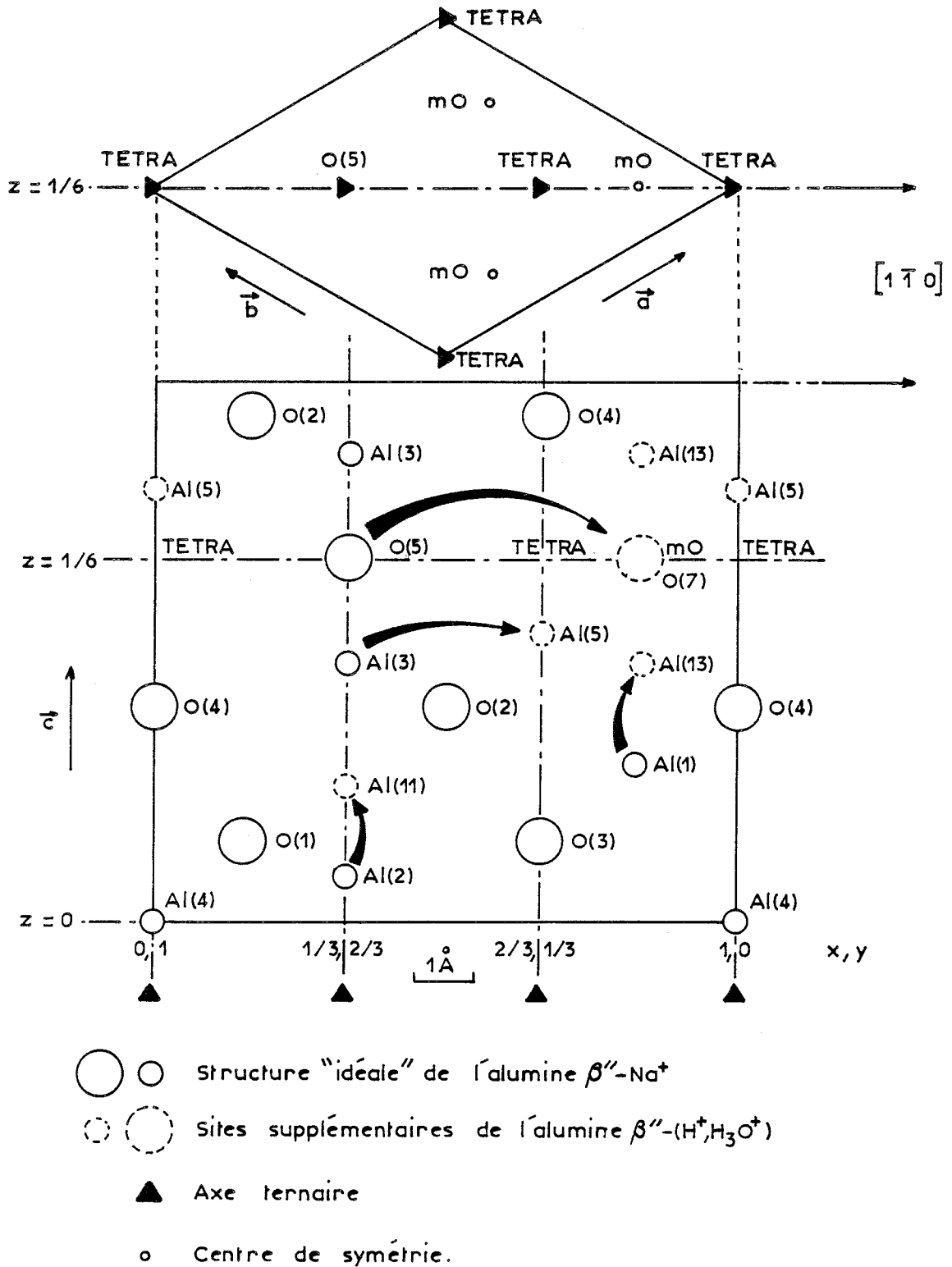


Figure II-25

généérés par l'axe ternaire (en dehors du plan de la figure). Ils s'ajoutent, de chaque côté du plan de conduction, aux tétraédres constitués par l'atome O(5) et trois atomes O(2) de symétrie ternaire.

La présence des nouveaux atomes d'oxygène sur les sites "m0" crée des tensions internes qui peuvent être compensées par un rééquilibrage entre les différents sites :

- des atomes d'aluminium viennent des sites octaédriques Al(1), en sites tétraédriques Al(13). C'est le défaut de type Frenkel, déjà observé dans la structure de la phase  $\beta$ , dans laquelle des atomes d'oxygène interstitiels compensent la charge des atomes de sodium en excès [54],

- des atomes se déplacent des sites tétraédriques Al(3) aux sites octaédriques Al(5), localisés par synthèse de Fourier. Ceci entraîne la répartition de quelques atomes O(5) sur les sites "m0",

- quelques atomes quittent le site tétraédrique Al(2) pour se fixer sur le site octaédrique Al(11).

Les populations effectives, obtenues par diffraction neutronique, sont tout à fait en accord avec cette analyse du désordre induit par les atomes d'oxygène supplémentaires sur les sites "m0".

Par exemple, à 110 K, le taux d'occupation du site O(5) est 0,89(1) et celui de chaque site Al(3) adjacent est  $1,76 : 2 = 0,88$  (Tableau II-16).

Tableau II-17

Compositions par bloc spinelle ; T = 110 K

Alumine $\beta$ "-Na (structure idéale)	Alumine $\beta$ "-(H <sup>+</sup> ,H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )
6 Al(1)	5,87 Al(1) + 0,12 Al(13) = 5,99
2,37 Al(2)	2,25 Al(2) + 0,09 Al(11) = 2,34
(1,33 Al + 0,66 Mg)	(1,39 Al + 0,61 Mg)
2 Al(3)	1,76 Al(3) + 0,24(*)Al(5) = 2
1 Al(4)	0,98 Al(4) = 0,98
1 O(5)	0,89 O(5) + 0,11(*)O(7) = 1

(\*) valeurs déterminées par calcul.



L'alumine  $\beta''-(\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+)$  est stabilisée par des atomes de magnésium, comme la forme alumine  $\beta''\text{-Na}$  dont elle provient. Le magnésium intervient dans le mécanisme de compensation de charge en remplaçant quelques atomes d'aluminium afin d'équilibrer la charge en excès de la région de conduction. L'existence et la localisation du magnésium, ainsi que le calcul de sa quantité, ont été établis dans la 1ère partie à l'occasion de l'étude structurale de l'alumine  $\beta''\text{-Na}$ . Le magnésium se trouve sur le site Al(2), ce qui explique la valeur trop élevée (2,25 au lieu de 2) de la population du site ( $b_{\text{Mg}} > b_{\text{Al}}$ ).

Néanmoins, la quantité de magnésium calculée à partir de cette population (entre 0,38 et 0,48 par bloc spinelle) est plus faible que celle habituellement trouvée (0,6 à 0,7).

Si, dans le cas de l'alumine  $\beta''-(\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+)$ , le magnésium est réparti avec l'aluminium entre les sites Al(2) et Al(11), la quantité de magnésium calculée devient correcte (0,61).

Le tableau II-17 illustre le déplacement des atomes (à 110 K) par rapport à la structure idéalisée de l'alumine  $\beta''\text{-Na}$ . Seuls sont indiqués les sites pour lesquels il y a des modifications importantes du taux d'occupation.

L'interprétation qui précède, permet de retrouver globalement le nombre d'atomes présents dans les blocs spinelle avant l'échange ionique du sodium.

#### . Evolution du désordre structural avec le degré d'hydratation

Quelques cristaux d'alumine  $\beta''-(\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+)$  ont été isolés en atmosphère saturée de  $\text{D}_2\text{O}$  durant 3 mois, pour tenter d'obtenir des échantillons totalement deutérés. La très mauvaise apparence des cristaux échangés (exfoliation) est certainement due à la grande quantité de  $\text{D}_2\text{O}$  absorbée durant cette période. La composition, déterminée par analyse thermogravimétrique, est de 4 molécules d'eau par bloc spinelle au lieu des 2,4 molécules mises en évidence pour un taux d'humidité de 60 %. L'étude par diffraction neutronique d'un de ces cristaux n'a pas permis de localiser avec certitude les atomes de deutérium à cause de la mauvaise qualité des données (le facteur d'agrément entre réflexions équivalentes est de 10 %).

Cependant, cette détermination structurale incomplète conduit à plusieurs résultats importants :

- l'augmentation des paramètres de maille confirme la grande absorption d'eau dans les plans de conduction :

Molécules H <sub>2</sub> O par bloc spinelle	a(Å)	c(Å)
2,4	5,625(4)	34,18(4)
4	5,642(6)	34,30(4)

- les sites "m0" du plan de conduction sont totalement occupés par des atomes d'oxygène qui forment un empilement compact avec l'atome d'oxygène 0(5),

- les atomes d'aluminium ne sont plus uniquement sur les sites correspondant à l'arrangement spinelle, mais sont répartis de manière à peu près égale sur différents sites tétraédriques et octaédriques, entre les couches d'atomes d'oxygène du bloc spinelle.

Ainsi, l'importance du désordre structural observé dans l'alumine  $\beta$ "-(H<sup>+</sup>,H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), paraît directement liée au nombre d'atomes d'oxygène introduits dans les régions de conduction par l'absorption de molécules d'eau. Ce désordre se traduit par la destruction de l'arrangement spinelle entre les atomes d'oxygène et d'aluminium et conduit à la dégradation des cristaux.

Une étude structurale précise imposait donc de choisir des cristaux de bonne qualité mais de composition en eau plus faible.

#### . Evolution de la composition avec la température

Les compositions, par type d'atome et par température, sont regroupées dans le tableau II-18.

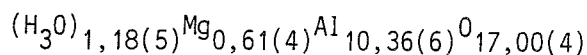
**Tableau II-18**  
Compositions par bloc spinelle

T( K)	bloc spinelle + 0(5)			région de conduction	
	(1)Al	Mg	0	H	(2)O
110	10,36(6)	0,61(4)	17,00(4)	3,56(25)	1,17(7)
300	10,41(8)	0,65(4)	17,01(4)	3,52(33)	1,16(11)
620	10,29(11)	0,38(9)	16,83(9)	1,13(12)	0,24(5)

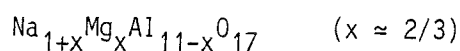
(1) La sommation comprend le nombre d'atomes attribués au site Al(5)

(2) Cette valeur est diminuée du nombre d'atomes 0(5) supposés répartis sur le site 0(7)

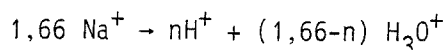
A 110 K et à 300 K, le rapport entre les quantités d'hydrogène et d'oxygène, introduites par échange dans la région de conduction, est proche de 3 ; ceci laisse supposer que l'échange s'est effectué entre  $\text{Na}^+$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A 110 K, la formule unitaire par bloc spinelle peut s'écrire :



La formule "idéale" de l'alumine  $\beta$ "-Na, stabilisée par le magnésium est (1ère partie) :



L'accord est assez bon en ce qui concerne les éléments du bloc spinelle. Par contre, il y a nettement moins d'ions hydroxonium que d'ions sodium (1,18 au lieu de 1,67). Les études préliminaires ayant montré qu'il n'existait pas de trace de sodium dans le cristal échangé (chapitre I), il est possible que le résultat de l'échange soit non seulement  $\text{H}_3\text{O}^+$  mais aussi  $\text{H}^+$ , suivant la réaction :

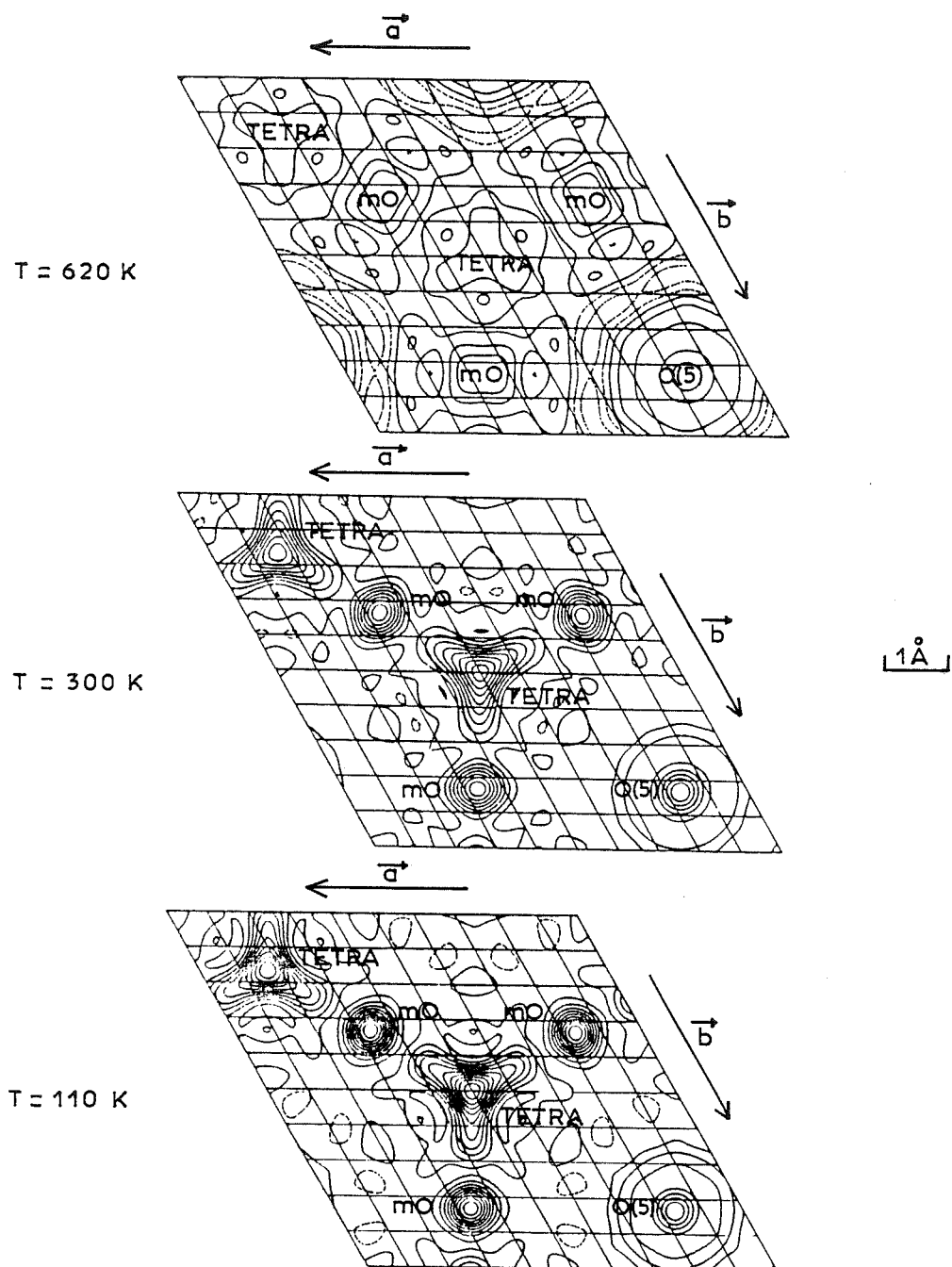


Le calcul effectué à 110 K conduit à  $n = 0,71$ . Il est aussi possible que tous les atomes d'hydrogène et d'oxygène supplémentaires n'aient pu être révélés par diffraction à cause du désordre important dans la région de conduction.

Entre 300 K et 620 K, il y a une perte de 2,4(4) atomes d'hydrogène et de 1,1(1) atomes d'oxygène. L'analyse thermogravimétrique indiquait la désorption d'environ une molécule d'eau entre ces températures, ce qui recoupe bien ces valeurs, compte-tenu de leur précision.

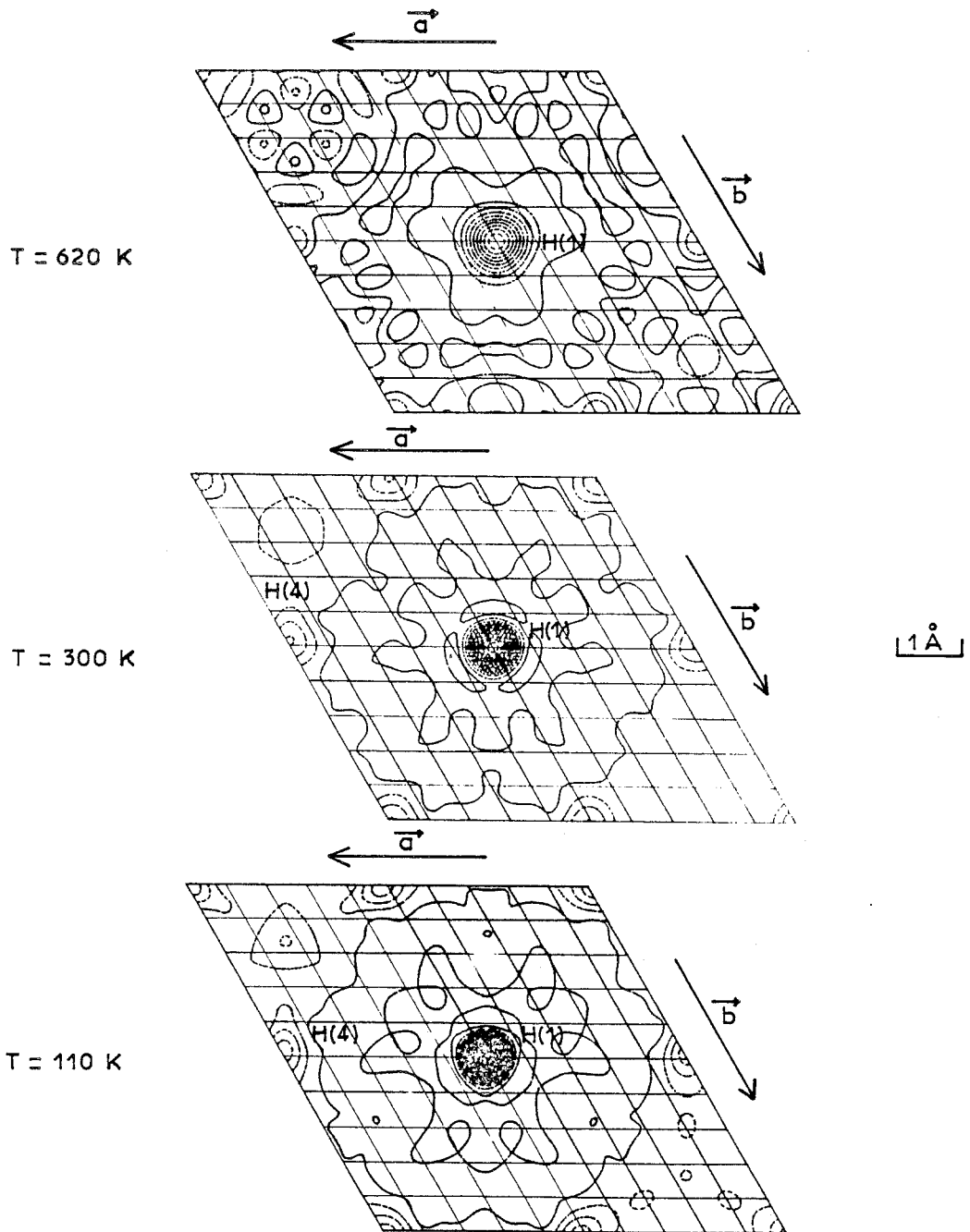
Le départ de cette molécule d'eau ne fait essentiellement participer que les atomes d'oxygène supplémentaires de la région de conduction ; il n'y a pas de modification importante du reste de la structure et une molécule d'eau peut de nouveau se lier aux atomes d'hydrogène restants. Ceci est cohérent avec la réversibilité de la première déshydratation observée au chapitre II.

Par contre, au-dessus de 620 K, il ne reste que 0,24 atome d'oxygène sur les sites "m0" de la zone de conduction. Le départ, sous forme de molécules d'eau, des 1,13 atomes d'hydrogène restants nécessite donc leur recombinaison avec d'autres atomes d'oxygène comme O(5), ce qui détruit l'armature cristalline. Ceci est en accord avec les déshydratations irréversibles déjà constatées à plus hautes températures.



Différence de Fourier, sections perpendiculaires à l'axe  $c$  ( $z=1/6$ ).  
 Les courbes équidistantes des densités nucléaires sont en valeurs relatives.

Figure II-26



Différence de Fourier, sections perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$  ( $z=0,1253$ ).  
 Les courbes équidistantes des densités nucléaires sont en valeurs relatives.

Figure II-27

La figure II-26 représente le plan moyen de la région de conduction aux trois températures ; l'atome d'oxygène O(5) a été retranché dans la différence de Fourier.

A 110 K et 300 K, les contours de densité nucléaire, correspondant aux atomes d'oxygène supplémentaires, sont très marqués au voisinage des sites "m0" et "Tétra" et présentent une forte ressemblance.

A 620 K, la section correspondante illustre bien le départ des atomes d'oxygène accompagnant la première déshydratation.

Les densités nucléaires négatives des sections de la figure II-27 coïncident avec les sites H(1) et H(4) et représentent les atomes d'hydrogène liés à des atomes d'oxygène du bloc spinelle O(2) et O(4). A 620 K, les courbes de densité sont encore bien visibles autour du site H(1), ce qui prouve que l'hydrogène est toujours présent sur ce site.

### III - 2 - Distances interatomiques et contraintes

L'échange de  $\text{Na}^+$  avec un cation plus gros comme  $\text{H}_3\text{O}^+$  augmente l'épaisseur de la région de conduction. Ceci est vérifié par l'accroissement du paramètre  $c$  et par la distance ( $D$ ) entre les deux couches compactes d'atomes d'oxygène O(2) et O(4) limitant cette région. Le tableau II-19 permet de comparer ces distances suivant la composition de la zone de conduction.

Tableau II-19

Composé	T( K)	D(Å)	d(Å)
Alumine $\beta''$ -Na (Mg)	300	4,584(1)	0,236
Alumine $\beta''$ -Na (Mg, Li)	300	4,659(6)	0,244
Alumine $\beta''$ -( $\text{H}^+$ , $\text{H}_3\text{O}^+$ )	110	4,817(6)	0,283
	300	4,825(5)	0,277
	620	4,698(8)	0,351

$D$  - distance entre les deux couches d'atomes d'oxygène délimitant la région de conduction  
 $d$  - distance entre O(5) et l'axe ternaire

$D$  est sensible à la présence de 0,33 molécules d'eau supplémentaire dans la phase alumine  $\beta''$ -Na stabilisée par le magnésium et le lithium. Cette épaisseur s'accroît nettement lorsque  $\text{H}_3\text{O}^+$  remplace  $\text{Na}^+$ , puis diminue avec le départ d'une

molécule d'eau à 620 K. Ces variations engendrent la déformation des tétraèdres formés par les couches d'oxygène et l'atome O(5) autour du site Al(3). L'écart (d) entre le site O(5) et l'axe ternaire est plus grand dans le cas de l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) à 110 K et 300 K ; il augmente encore, alors que l'épaisseur de la zone de conduction (D) diminue après le départ de la molécule d'eau à 620 K. L'atome d'oxygène O(5) est l'élément principal permettant de relier deux blocs spinelle entre eux, étant le sommet de deux tétraèdres adjacents. Le déplacement de O(5) par rapport à sa position d'équilibre sur l'axe ternaire peut traduire un manque de rigidité de l'armature cristalline. Il est provoqué soit par l'augmentation de l'épaisseur de la région de conduction ce qui distend les tétraèdres voisins, soit par l'agitation thermique à plus haute température. Le faible remplissage des sites autour de O(5) rend possible ce déplacement.

Les autres distances à l'intérieur des blocs spinelle ne sont pas essentiellement modifiées par la nature et le nombre des cations conducteurs ; le tableau II-20 rassemble toutes les distances cation-oxygène de la structure de l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) pour les trois températures.

Dans le composé spinelle stable  $MgAl_2O_4$ , le magnésium occupe de manière préférentielle (80 à 100 %) les sites tétraédriques ([65] et [66]), car ils sont favorables à son diamètre et à sa charge ([67] et [68]). Dans l'alumine  $\beta''$ , le magnésium est remplacé par l'aluminium moins gros et plus chargé, ce qui tend à contracter les tétraèdres et à rendre instable l'arrangement spinelle au centre des blocs ; la contraction est limitée et les contraintes relâchées dans cette partie de la structure par l'introduction de quelques atomes de magnésium à la place de l'aluminium (1ère partie, chapitre I). La distance moyenne autour du site tétraédrique Al(2) reste ainsi voisine de 1,85 Å dans les phases alumine  $\beta''$ -Na et  $H_3O^+$  aux trois températures étudiées.

Par contre, l'atome oxygène O(5) est isolé dans le plan de conduction où il n'y a pas d'arrangement compact ; la distance moyenne cation-oxygène autour du site tétraédrique Al(3) peut donc être diminuée par la présence de l'aluminium. Elle est de 1,744 Å dans la phase alumine  $\beta''$ -Na.

Après l'échange de  $Na^+$  avec  $H_3O^+$ , l'épaisseur de la région de conduction augmente, ce qui entraîne un accroissement de la distance Al(3)-O (1,772 Å) et crée de nouvelles contraintes à l'intérieur du tétraèdre. Ces contraintes peuvent être réduites par la création de quelques lacunes, en redistribuant l'aluminium sur d'autres sites proches du plan de conduction ; ce qui est en accord avec l'occupation fractionnaire du site Al(3), observée dans la phase alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ).

Tableau II-20

Distances interatomiques dans l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ )  
(bloc spinelle ; distances en Å)

	110 K	300 K	620 K
Al(1) octaèdre			
-0(1)	(x2) 1,983(1)	(x2) 1,986(2)	(x2) 2,008(3)
-0(2)	(x2) 1,853(1)	(x2) 1,854(2)	(x2) 1,841(3)
-0(3)	1,937(1)	1,938(2)	1,951(2)
-0(4)	<u>1,864(1)</u>	<u>1,866(2)</u>	<u>1,863(2)</u>
moyenne	1,912(1)	1,914(2)	1,919(3)
Al(11) octaèdre			
-0(1)	(x3) 1,899(1)	(x3) 1,888(2)	
-0(2)	<u>(x3) 2,166(1)</u>	<u>(x3) 2,188(2)</u>	
moyenne	2,033(1)	2,038(2)	
Al(4) octaèdre			
-0(1)	(x6) 1,894(1)	(x6) 1,896(1)	(x6) 1,891(2)
Al(5) octaèdre (*)			
-0(2)	(x3) 2,084	(x3) 2,079	
-0(7)	<u>(x3) 1,941</u>	<u>(x3) 1,948</u>	
moyenne	2,012	2,013	
Al(2) tétraèdre			
-0(1)	(x3) 1,847(1)	(x3) 1,847(2)	(x3) 1,844(3)
-0(3)	<u>1,869(2)</u>	<u>1,871(2)</u>	<u>1,867(3)</u>
moyenne	1,853(1)	1,853(2)	1,850(3)
Al(3) tétraèdre			
-0(2)	(x3) 1,778(1)	(x3) 1,778(2)	(x3) 1,753(3)
-0(5)	<u>1,752(2)</u>	<u>1,754(2)</u>	<u>1,773(2)</u>
moyenne	1,772(1)	1,772(2)	1,758(3)
Al(13) tétraèdre			
-0(2)	(x2) 1,735(1)	(x2) 1,735(2)	
-0(4)	1,764(1)	1,763(2)	
-0(7)	<u>1,758(2)</u>	<u>1,766(2)</u>	
moyenne	1,748(1)	1,750(2)	

(\*) Les paramètres atomiques de Al(5) ont été déterminés par synthèse de différence de Fourier et n'ont pas été affinés.



A 620 K, la région de conduction, moins dense, se contracte de nouveau et la distance moyenne autour de Al(3) est de 1,758 Å. L'atome d'aluminium se déplace à l'intérieur du tétraèdre, se liant davantage aux atomes d'oxygène du bloc spinelle ; ceci a pour conséquence d'augmenter la distance Al(3)-O(5) par rapport à la température ambiante (1,773 Å au lieu de 1,754 Å). L'atome O(5) de la région de conduction est donc moins lié à Al(3) à haute température et s'écarte davantage de sa position d'équilibre sur l'axe ternaire, probablement à cause de l'agitation thermique.

Les distances autour du site tétraédrique supplémentaire Al(13) sont faibles. En effet, l'atome d'oxygène interstitiel O(7) ne sert pas directement à la liaison des blocs spinelle entre eux et les deux tétraèdres ayant O(7) comme sommet commun peuvent ne pas être occupés simultanément par un atome d'aluminium. Dans cette hypothèse, le tétraèdre plein se contracte par rapport à l'autre, ce qui conduit à une distance moyenne Al(13)-O de 1,75 Å.

Il n'existe pas les mêmes effets de contrainte à l'intérieur des octaèdres car ils sont normalement occupés par des atomes d'aluminium comme dans la phase spinelle stable naturelle  $MgAl_2O_4$ . Les distances plus élevées autour des sites octaédriques Al(11) et Al(5) s'expliquent simplement par la faible occupation de ces sites et proviennent de la moyenne entre les octaèdres vides et pleins.

### III - 3 - Liaisons hydrogène

Les sites occupés par l'hydrogène sont nombreux et traduisent un grand désordre des atomes dans la zone de conduction. Le taux de remplissage fractionnaire de chacun d'eux signifie que les protons sont répartis de manière statistique d'une maille à l'autre pour former la structure moyenne révélée par diffraction neutronique. De nombreuses liaisons sont possibles entre les atomes d'hydrogène et les atomes d'oxygène environnants ; elles sont rassemblées dans le tableau II-21. Le bilan de ces liaisons hydrogène a été établi en appliquant les mêmes règles empiriques déjà utilisées au chapitre III.

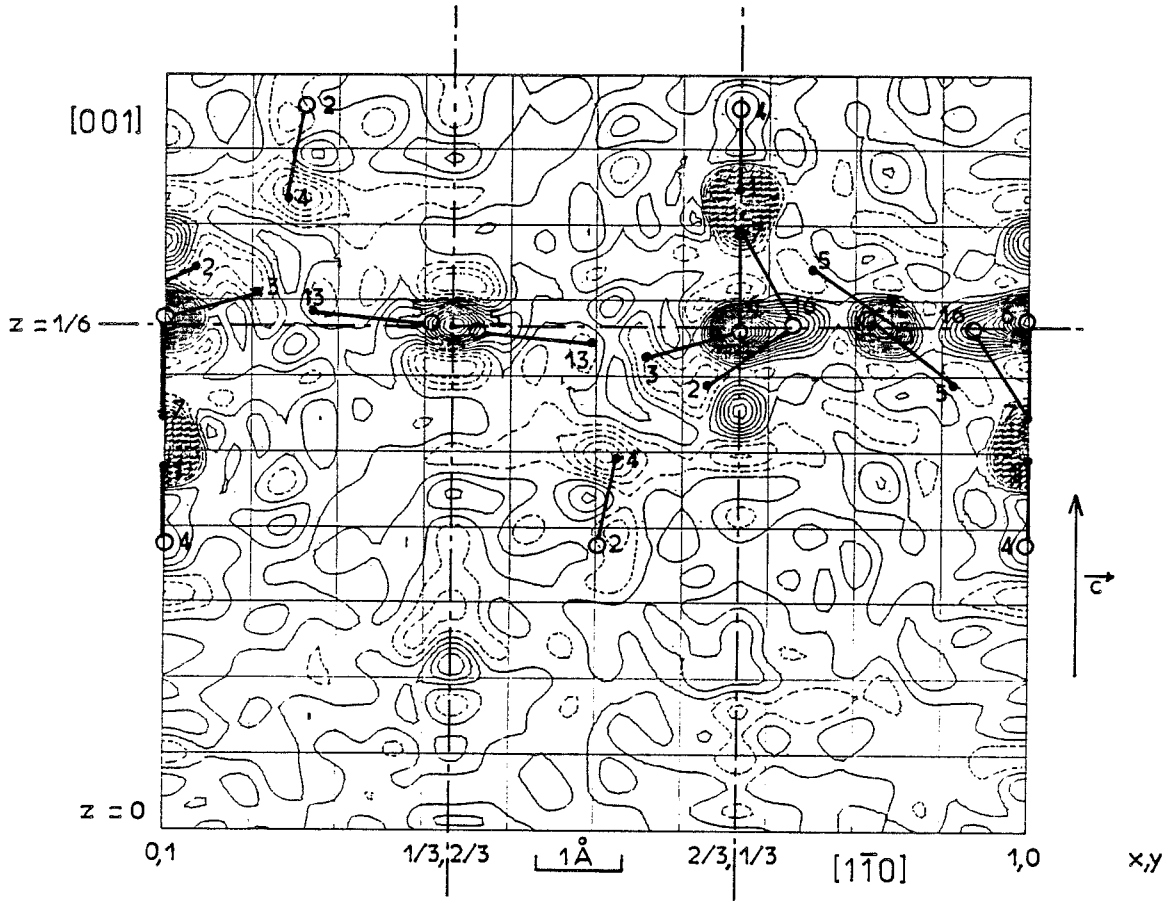
La figure II-28 ne représente que les distances courtes H-O entre l'atome d'hydrogène et l'atome d'oxygène donneur de la liaison. A 110 K, ces distances varient entre 0,86 Å et 1,25 Å, ce qui correspond aux valeurs extrêmes trouvées dans la littérature [51]. A 300 K, la plus petite valeur (0,82 Å) est trop faible ; elle peut être due à la difficulté de localiser avec précision les sites H(2) et O(16) lorsque l'agitation thermique augmente.

Tableau II-21

Liaisons hydrogène dans la région de conduction de l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ )

a) 110 K      b) 300 K      c) 620 K

X-H.....Y	X.....Y (Å)	X-H (Å)	H.....Y (Å)	$\angle$ X-H...Y (degrès)
0(4)-H(1).....0(6)	a)2,511(3) b)2,512(3)	1,027(1) 1,031(1)	1,485(2) 1,481(2)	180 180
0(4)-H(1).....0(16)	a)2,484(3) b)2,486(2)	1,027(1) 1,031(1)	1,501(1) 1,495(1)	158,17(3) 159,16(2)
0(4)-H(1).....0(7)	a)2,848(2) b)2,864(2) c)2,810(3)	1,027(1) 1,031(1) 1,047(2)	2,046(1) 2,052(2) 1,984(2)	133,12(4) 133,80(3) 133,62(5)
0(16)-H(2).....0(2)	a)2,798(2) b)2,800(2)	0,859(1) 0,820(1)	2,076(2) 2,090(2)	141,12(4) 144,72(7)
0(16)-H(2).....0(2)'	a)3,241(2) b)3,224(2)	1,221(6) 1,225(1)	2,076(2) 2,090(2)	158,00(0) 152,08(0)
0(6)-H(3).....0(5)	a)2,967(2) b)2,973(3)	0,984(1) 1,054(1)	2,048(1) 1,967(2)	154,63(3) 158,60(3)
0(5)-H(13).....0(6)	a)2,967(2) b)2,972(3)	1,251(1) 1,096(1)	1,735(1) 1,885(2)	166,96(1) 171,02(1)
0(5)-H(13).....0(16)	a)2,729(2) b)2,744(3)	1,251(1) 1,096(1)	1,544(1) 1,688(2)	155,06(1) 160,11(2)
0(5)-H(13).....0(7)	a)2,568(2) b)2,574(4) c)2,512(6)	1,251(1L) 1,096(1) 0,974(2)	1,638(1) 1,723(3) 1,738(4)	124,99(4) 130,57(8) 133,7(1)
0(2)-H(4).....0(6)	a)2,824(2) b)2,831(2)	0,940(1) 0,958(1)	1,957(1) 1,952(1)	152,35(2) 151,45(2)
0(2)-H(4).....0(16)	a)2,798(2) b)2,800(2)	0,940(1) 0,958(1)	1,913(1) 1,902(2)	155,86(2) 155,11(3)
0(2)-H(4).....0(7)	a)2,868(1) b)2,850(1)	0,940(1) 0,958(1)	2,075(1) 2,044(2)	141,07(4) 140,58(6)
0(7)-H(5).....0(4)	a)2,848(2) b)2,864(2)	0,880(1) 0,915(1)	2,003(2) 1,982(2)	160,55(6L) 161,39(1)
0(7)'-H(5).....0(4)	a)3,022(2) b)3,015(2)	1,101(1) 1,128(1)	2,003(2) 1,982(2)	152,24(6) 150,49(1)
0(6)-H(7).....0(4)	a)2,511(3) b)2,512(3)	1,105(1) 0,978(1)	1,406(2) 1,534(2)	186,00 180,00
0(16)-H(7).....0(4)	a)2,484(3) b)2,486(2)	1,157(1) 1,041(1)	1,406(2) 1,534(2)	151,17(3) 149,26(3)



- atomes d'hydrogène
- atomes d'oxygène

Liaisons H-O dans l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ), à  $T=110 \text{ K}$ .

Figure II-28

Parmi toutes ces liaisons hydrogène, certaines sont isolées tandis que d'autres, si elles sont présentes simultanément, peuvent former des groupes de protons liés à un même atome d'oxygène. C'est le cas des liaisons autour des sites O(6) et O(16). Les distances et angles des liaisons avec l'atome d'oxygène O(16) sont proches de ceux de la molécule d'eau (tableau II-22). L'allure régulière de la densité nucléaire, près des atomes d'oxygène et d'hydrogène, explique l'imprécision des valeurs obtenues par rapport à celles qui caractérisent généralement H<sub>2</sub>O [55] :  $d(\text{H-O}) \approx 0,96 \text{ \AA}$  et  $\varphi \approx 108^\circ$ .

Autour de l'atome d'oxygène O(6), il est possible de combiner les liaisons O-H de plusieurs manières pour former l'ion hydroxonium, ce qui conduit à différentes orientations de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dans la région de conduction. Cet ion est entouré de trois atomes d'oxygène voisins avec lesquels il forme l'arrangement pyramidal décrit notamment par J.O. Lundgren et I. Olovsson [69] ; les distances et angles entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène sont proches de ceux observés pour une molécule d'eau.

Tableau II-22

Distances et angles dans les groupes de protons à 110 K

Groupements	Distances		Angles	
H <sub>2</sub> O	O(16)-H(2)	1,22 Å	H(2)-O(16)-H(7)	96°
	-H(7)	1,16 Å		
	H(2)...H(7)	1,76 Å		
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	O(6)-H(3)	0,98 Å	H(3)-O(6)-H(3')	113°
	-H(3')	0,98 Å		
	-H(7)	1,10 Å	H(3)-O(6)-H(7)	106°
	H(3)..H(3')	1,64 Å		
	H(3)..H(7)	1,66 Å		

Les distances hydrogène-oxygène varient peu avec la température. Seule, la liaison O(5)-H(13) a une évolution remarquable. A 110 K, la distance est de 1,251 Å et correspond à un atome d'hydrogène faiblement lié. A 300 K, le site H(13) se rapproche de O(5) et la distance de la liaison est de 1,096 Å ; l'atome d'hydrogène H(13) devient fortement lié à l'atome d'oxygène O(5).

Ceci est cohérent avec un taux d'occupation du site H(13) qui ne varie pas, même à 620 K où tous les autres sites, occupés par l'hydrogène ont vu leur population diminuer ou devenir nulle. Ce site est aussi le seul occupé par le deutérium dans la phase β anhydre de formule DA1<sub>11</sub>O<sub>17</sub> (chapitre III).

Le caractère de liaison forte O(5)-H(13) à haute température est confirmé par la diminution progressive des vibrations thermiques de l'atome d'hydrogène H(13), lorsque la température augmente ( $\langle u^2 \rangle^{1/2}$  décroît de 0,29 Å à 0,23 Å entre 110 K et 620 K). Il y a très probablement formation d'un ion hydroxyle OH<sup>-</sup>.

#### IV - DISCUSSION ET MODELES

Les résultats précédents suggèrent deux localisations possibles pour des groupes de protons à l'intérieur de la région de conduction : l'une autour du site O(6) sur l'axe ternaire et l'autre, O(16) décentré par rapport à cet axe. Les considérations de distances et d'angles d'une part et de composition (occupation des sites) d'autre part, permettent de proposer une répartition des atomes d'hydrogène localisés suivant différentes espèces.

##### . Ion hydroxonium

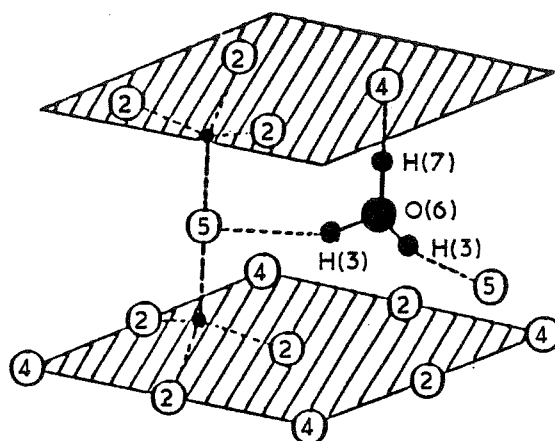
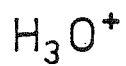
Cet ion peut être formé à partir d'atomes d'hydrogène occupant les sites H(3) et H(7) qui entourent l'atome d'oxygène du site O(6), (figure II-28). Les compositions obtenues par diffraction neutronique à 110 K indiquent qu'il y a 0,43(4) atome d'oxygène sur ce site et 0,78(12) atome d'hydrogène réparti entre les trois positions équivalentes du site H(3). Ces valeurs entraînent deux remarques :

- il y a approximativement deux fois plus d'atomes d'hydrogène que d'oxygène entre les sites H(3) et O(6).

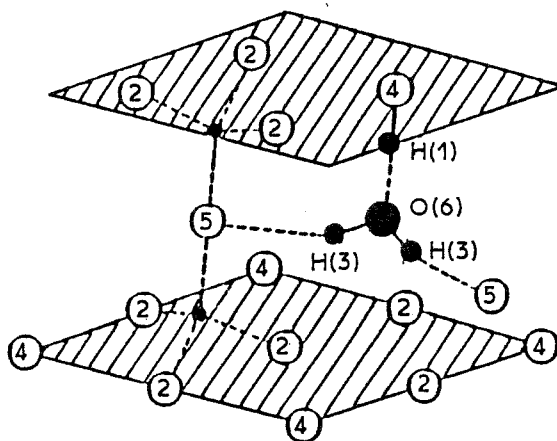
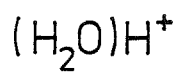
- lorsqu'un atome d'oxygène occupe le site O(6), deux des trois positions équivalentes peuvent être occupées par un atome d'hydrogène.

Environ 0,4 H<sub>2</sub>O sont ainsi localisés. Par ailleurs, la distance courte (2,51 Å) entre les sites O(6) et O(4) implique l'existence d'une liaison hydrogène à partir des sites H(7) ou H(1). Deux arrangements sont possibles suivant le site choisi :

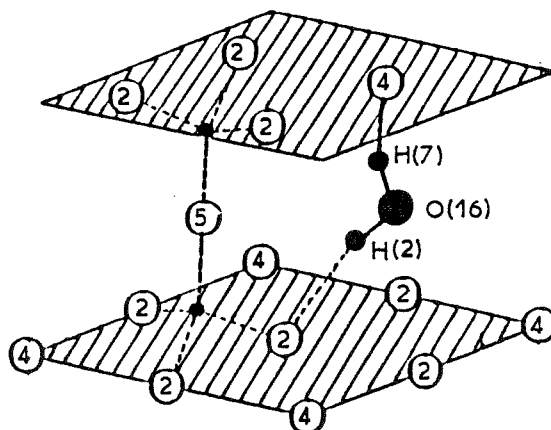
a) l'atome d'hydrogène occupe le site H(7), formant avec O(6) la troisième liaison courte de l'ion hydroxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (figure II-29a). La population du site H(7) est de 0,26(11) ; cette valeur est plus faible que le nombre de molécules d'eau (0,4 par bloc spinelle) auxquelles le site est associé. Cette imprécision peut être liée à la forte corrélation existant entre les paramètres des sites voisins H(1) et H(7).



a)



b)



c)

Groupements de protons à l'intérieur de la région de conduction de l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ).

Figure II-29

b) L'atome d'oxygène de la molécule d'eau est plus faiblement lié avec un proton occupant le site H(1) ; le groupement formé est celui d'un proton mono-hydraté (figure II-29b). Le taux d'occupation du site H(1) est excédentaire et les atomes d'hydrogène restants peuvent former des liaisons avec d'autres atomes d'oxygène environnants.

La localisation et l'orientation de l'ion  $H_3O^+$  sont semblables à celles de l'ion  $NH_4^+$  dans le composé alumine  $\beta''-(NH_4^+, H_3O^+)$  étudié depuis par J.O. Thomas et G.C. Farrington [15] ; la seule différence est l'occupation, dans le cas de  $NH_4^+$ , des trois positions équivalentes du site H(3).

#### . Molécule d'eau

Les distances et angles entre les sites O(16), H(2) et H(7) rendent possible la présence de 0,4 molécule d'eau sur ces sites, malgré l'imprécision des taux d'occupation.

Le plan de la molécule est perpendiculaire au plan de conduction et ses deux atomes d'hydrogène pointent en direction des deux blocs spinelle adjacents (figure II-29c).

Il est intéressant de remarquer que la molécule d'eau, mise en évidence dans l'alumine  $\beta''$ -Na stabilisée par le magnésium et le lithium, est orientée de manière identique sur le même site (1ère partie, chapitre II).

#### . Liaison hydrogène isolée

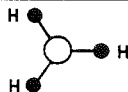
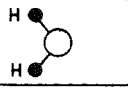

Tous les autres atomes d'hydrogène apparaissent ne former que des liaisons simples (O-H...O) avec les atomes d'oxygène de la région de conduction. Les distances O-H, plus ou moins grandes, peuvent être dues au proton  $H^+$  ou à l'ion  $OH^-$ , suivant la charge nécessaire à l'équilibre local.

Ces atomes d'hydrogène sont liés soit aux atomes d'oxygène O(2) et O(4) bordant les blocs spinelle, soit à l'atome d'oxygène O(5) permettant de relier deux blocs entre eux, soit encore à l'oxygène interstitiel O(7).

A 620 K, seules les liaisons O(4)-H(1) et O(5)-H(13) subsistent ; elles correspondent aux atomes d'hydrogène les plus liés à la structure à cette température.

Le tableau II-23 permet de faire le bilan des différentes espèces protoniques aux trois températures. Les ions hydroxonium et les molécules d'eau occupent à part égale un peu moins de la moitié des deux sites disponibles par bloc spinelle ; ils sont répartis statistiquement sur les mêmes positions d'une maille à l'autre.

Tableau II-23

Espèce protonique	110 K	300 K	620 K
	Quantité par bloc spinelle		
	0,43	0,41	-
	0,44	0,45	-
	1,27	1,17	1,13

Le nombre de liaisons O-H isolées reste à peu près constant aux trois températures et seuls  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$  disparaissent à 620 K. Ces espèces sont donc peu liées à la charpente cristalline et jouent certainement un rôle important dans le processus de diffusion.

#### . Relation entre structure et diffusion

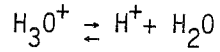
L'étude cinétique du chapitre II montre que la faible conductivité ionique bidimensionnelle de l'alumine  $\beta$  - ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) est probablement due à la diffusion lente de  $\text{H}_3\text{O}^+$  à l'intérieur de la région de conduction.

Par contre, la conductivité beaucoup plus élevée mesurée dans le cas de la phase  $\beta''$  ne peut pas être expliquée par le simple déplacement d'un gros porteur de charge comme l'ion hydroxonium, gêné dans sa diffusion par ses liaisons avec les atomes d'oxygène de la zone de conduction.

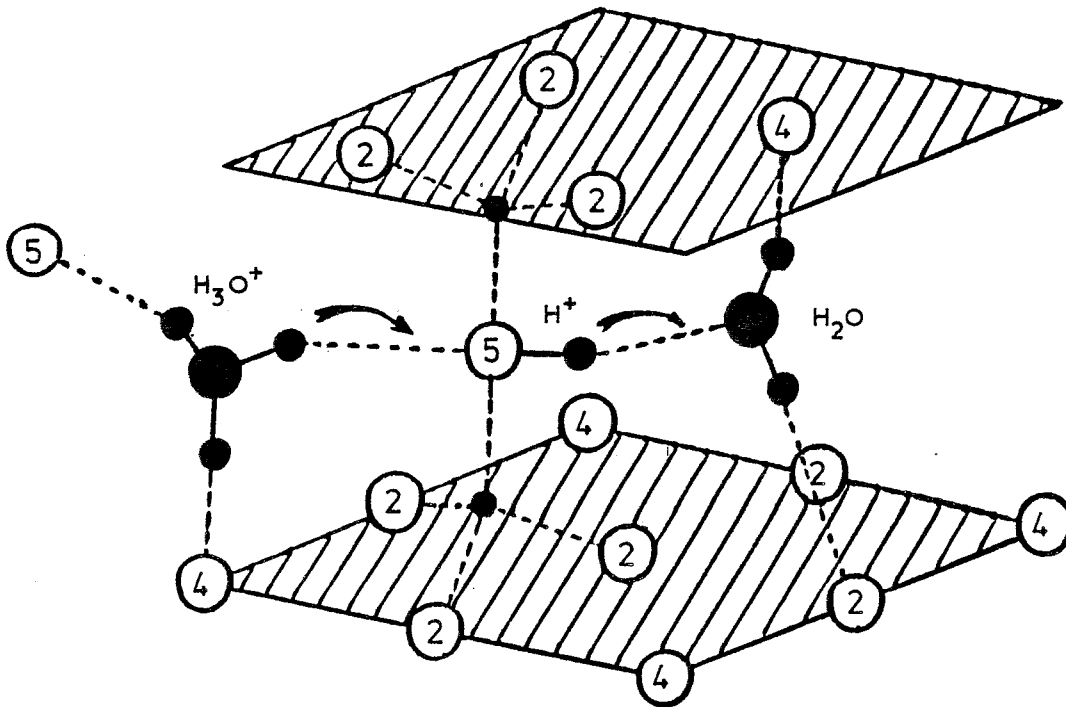
L'analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire indiquait la présence des espèces  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans l'alumine  $\beta''$  - ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) [21] ; les résultats obtenus par diffraction neutronique sont compatibles avec l'existence de ces groupements de protons et permettent d'en déduire leur nombre et leur orientation.



Si la région de conduction est constituée par un réseau d'ions hydroxonium et de molécules d'eau suffisamment proches, le transport de charge peut s'effectuer par transfert de protons d'un groupe à l'autre avec dissociation et recombinaison :



Il est possible, par exemple, d'envisager un mécanisme de type Grotthus qui implique à la fois des sauts de protons et des réorientations de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$  par rotation ([3] et [56] à [58]).



Modèle décrivant le déplacement des protons dans la région de conduction de l'alumine  $\beta''$ -( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

Figure II-30

La disposition relative des sites occupés par l'hydrogène dans la zone de conduction de l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) suggère aussi d'autres mouvements de protons. Ils peuvent entreprendre, en particulier, des rotations autour de O(5), entre les différentes positions équivalentes du site H(13). L'atome d'oxygène O(5) agirait alors comme un échangeur de protons entre  $H_3O^+$  et  $H_2O$ , réduisant ainsi la longueur des sauts entre les groupes protoniques (figure II-30). Ceci expliquerait la variation de la distance O(5) - H(13) entre la température ambiante et 620 K :

- à 300 K, la présence de  $H_2O$  tend à attirer l'atome d'hydrogène du site H(13) pour former  $H_3O^+$ , ce qui a pour conséquence d'affaiblir la liaison O(5)-H(13)
- à 620 K, il n'y a plus ni  $H_2O$  ni  $H_3O^+$  et l'atome d'hydrogène devient fortement lié à O(5).

## V - CONCLUSION

Le remplacement du cation diffuseur  $Na^+$  par  $H_3O^+$  introduit de profondes modifications structurales, notamment dans la région de conduction de l'alumine  $\beta''$ .

L'étude réalisée par diffraction neutronique a apporté des informations importantes concernant la localisation et le nombre des différentes espèces protoniques présentes dans la structure. Les résultats principaux en sont les suivants :

- la structure moyenne de la région de conduction apparaît très désordonnée ; les protons hydratés qui y pénètrent se dissocient pour former plusieurs types de liaisons avec les atomes d'oxygène environnants.
- Environ 64 % de ces liaisons hydrogène constituent des groupements  $H_2O$  et  $H_3O^+$  à part égale. Ils sont désorbés à 620 K et sont donc moins liés à l'armature cristalline que les autres atomes d'hydrogène de la zone de conduction ; ceci est favorable à leur participation au mécanisme de transport à température ambiante.

Toutes ces données cristallographiques vont permettre d'élaborer des modèles de diffusion qui seront utilisés durant l'étude dynamique des protons par diffusion quasiélastique des neutrons.



## CHAPITRE V

### MOBILITE DES PROTONS DANS L'ALUMINE $\beta''$ : ETUDE PAR DIFFUSION QUASIELASTIQUE INCOHERENTE DES NEUTRONS

#### I - PRINCIPE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les neutrons sont couplés avec la matière par interactions nucléaires avec les noyaux atomiques et par interactions magnétiques avec les moments. Lorsqu'il y a diffusion par un noyau, l'atome diffuseur est capable d'échanger de l'énergie avec le neutron ; ainsi l'énergie incidente peut être différente de l'énergie après diffusion.

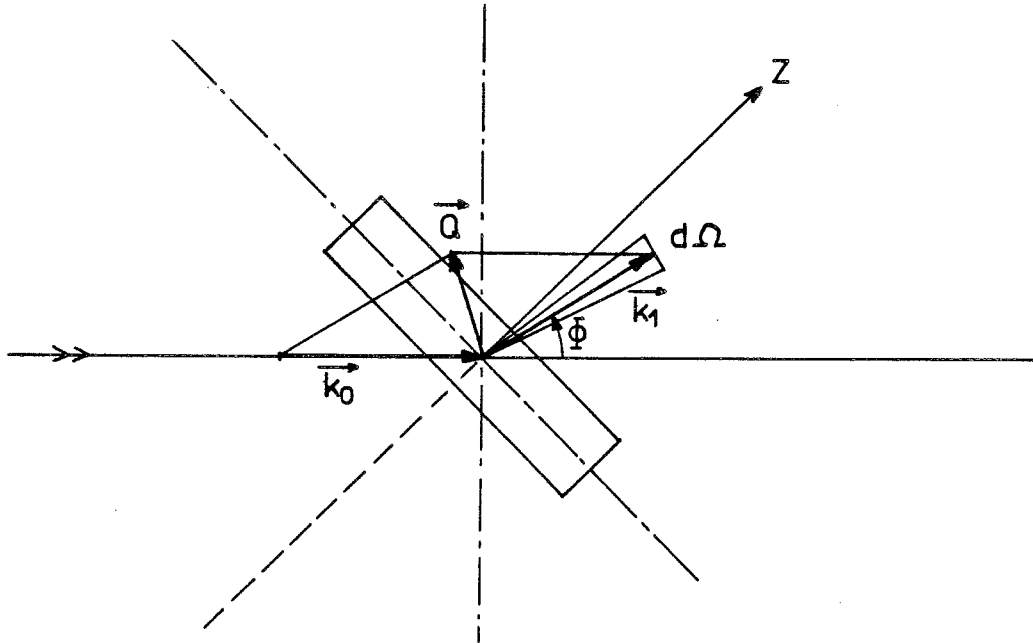
Les neutrons diffusés peuvent être détectés sans prêter attention à leur énergie, c'est par exemple la diffraction qui permet l'étude des structures cristallines ; elle a été utilisée dans les chapitres précédents. On peut, au contraire, s'intéresser aux variations d'énergie apportées aux neutrons par la diffusion, c'est la diffusion inélastique qui rend possible l'étude des phénomènes dynamiques, s'apparentant ainsi aux autres méthodes spectroscopiques. Cette méthode s'applique, en particulier, aux conducteurs protoniques comme l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ).

#### I - 1 - Méthode et applications

L'intensité des neutrons diffusés par N noyaux identiques, mesurée expérimentalement et corrigée de plusieurs effets comme par exemple la résolution, est proportionnelle à la section efficace double différentielle :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} = N \frac{k_1}{k_0} [b_{coh}^2 S_{coh}(\vec{Q}, \omega) + b_{inc}^2 S_{inc}(\vec{Q}, \omega)]$$

Elle représente la probabilité pour qu'un neutron incident d'énergie  $E_0$  soit diffusé sous l'angle  $\vartheta$  à l'intérieur d'un élément d'angle solide  $d\Omega$  et dans un intervalle d'énergie  $E_1$ ,  $E_1 + dE_1$  (figure II-31).



Diffusion des neutrons par un échantillon .

Figure II-31

$\vec{k}_0$  et  $\vec{k}_1$  sont les vecteurs d'onde avant et après la diffusion ;  $\hbar\vec{Q} = \hbar\vec{k}_0 - \hbar\vec{k}_1$  est le transfert de moment et  $\hbar\omega = E_0 - E_1$  le transfert d'énergie.

$$E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \quad \text{et} \quad E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$$

$m$  est la masse du neutron et  $\lambda_1 = \frac{2\pi}{k_1}$ ,  $\lambda_0 = \frac{2\pi}{k_0}$

sont les longueurs d'onde correspondant aux vecteurs d'onde.

Si  $\hbar\omega = 0$ ,  $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\phi}{2}$ ,  $\phi$  étant l'angle entre  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_0$ .

La section efficace différentielle est la somme d'une partie cohérente et d'une partie incohérente et les longueurs de diffusion cohérente et incohérente sont définies par :

$$b_{\text{coh}} = \langle b \rangle \text{ et } b_{\text{inc}} = (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)^{1/2}$$

$\langle b \rangle$  et  $\langle b^2 \rangle$  sont les moyennes des longueurs de diffusion et de leurs carrés, correspondant aux différents états de spin des noyaux diffuseurs et à l'incohérence de leurs isotopes.

La diffusion cohérente révèle les effets des mouvements coopératifs de plusieurs atomes, elle est sensible à la corrélation dans l'espace et le temps de paires d'atomes (corrélation de paires). La diffusion incohérente donne des informations sur le mouvement individuel d'une particule (autocorrélation).

La partie élastique ( $E_1 = E_0$ ) de la diffusion cohérente permet de déterminer la structure moyenne d'un arrangement atomique, c'est la diffusion élastique de Bragg (diffraction). Généralement, les deux contributions cohérente et incohérente doivent être considérées, mais les systèmes protoniques sont particulièrement bien adaptés à l'étude de leurs propriétés dynamiques par diffusion incohérente des neutrons. En effet, la section efficace de diffusion cohérente de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ) est négligeable devant sa section efficace incohérente :

$$\frac{\sigma_{\text{coh}}}{\sigma_{\text{inc}}} = 0,022 \quad (\sigma = 4\pi b^2)$$

#### I - 1 - 1 - Diffusion incohérente des neutrons

$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$  est appelée loi de diffusion incohérente ; elle est obtenue, suivant le formalisme développé par Van Hove [70], par transformation de Fourier spatiale et temporelle de la fonction d'autocorrélation  $G_S(\vec{r}, t)$  :

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \iint G_S(\vec{r}, t) \exp [i(\vec{Q} \cdot \vec{r} - \omega t)] d\vec{r} dt$$

Il est souvent pratique d'introduire la fonction de diffusion intermédiaire incohérente :

$$I_{\text{inc}}(\vec{Q}, t) = \int \exp (i\vec{Q} \cdot \vec{r}) G_S(\vec{r}, t) d\vec{r}$$

La fonction d'autocorrélation  $G_S(\vec{r}, t)$  représente la probabilité de trouver un atome à la position  $\vec{r}$  au temps  $t$  si le même atome était à l'origine au temps  $t = 0$ . De cette définition découle une propriété importante concernant la loi de diffusion incohérente :

$$S_{inc}(\vec{Q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_{inc}(\vec{Q}, \omega) d\omega = \int \exp[i\vec{Q}\vec{r}] G_S(\vec{r}, 0) d\vec{r} = 1, \text{ car } G_S(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r})$$

Si les noyaux considérés ont même amplitude de diffusion et même mouvement désordonné, la fonction de diffusion intermédiaire peut s'écrire :

$$I_{inc}(\vec{Q}, t) = \langle \exp[-i\vec{Q}\cdot\vec{r}(0)] \exp[i\vec{Q}\cdot\vec{r}(t)] \rangle$$

Cette expression représente la moyenne spatiale sur l'état quantique  $|n\rangle$  ainsi que la moyenne statistique à la température  $T$  (distribution de Boltzmann) sur tous les états  $|n\rangle$  du système ([71] et [72]).

Le calcul de la fonction d'autocorrélation  $G_S(\vec{r}, t)$  à partir de modèles théoriques de diffusion permet, ainsi, d'analyser les spectres de diffusion incohérente mesurés.

La diffusion incohérente des neutrons est sensible à différents types de mouvement des noyaux suivant le domaine en transfert d'énergie considéré, correspondant à une échelle de temps particulière [73].

- Vibrations et excitations collectives (phonons) dont les fréquences élevées ( $10^{12}$  -  $10^{14}$  Hz) correspondent à des transferts d'énergie importants (4 - 400 meV),

- Mouvements rapides localisés, durant des temps courts ( $10^{-11}$  -  $10^{-12}$  s), c'est-à-dire environ 0,1 - 1 meV ; ce sont par exemple des rotations de molécules sur elles-mêmes,

- Mouvements plus lents, comme la diffusion translationnelle, mouvement du proton à travers l'ensemble du réseau cristallin. Les temps sont alors de  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$  s et les transferts d'énergie de 1 - 10  $\mu$ eV.

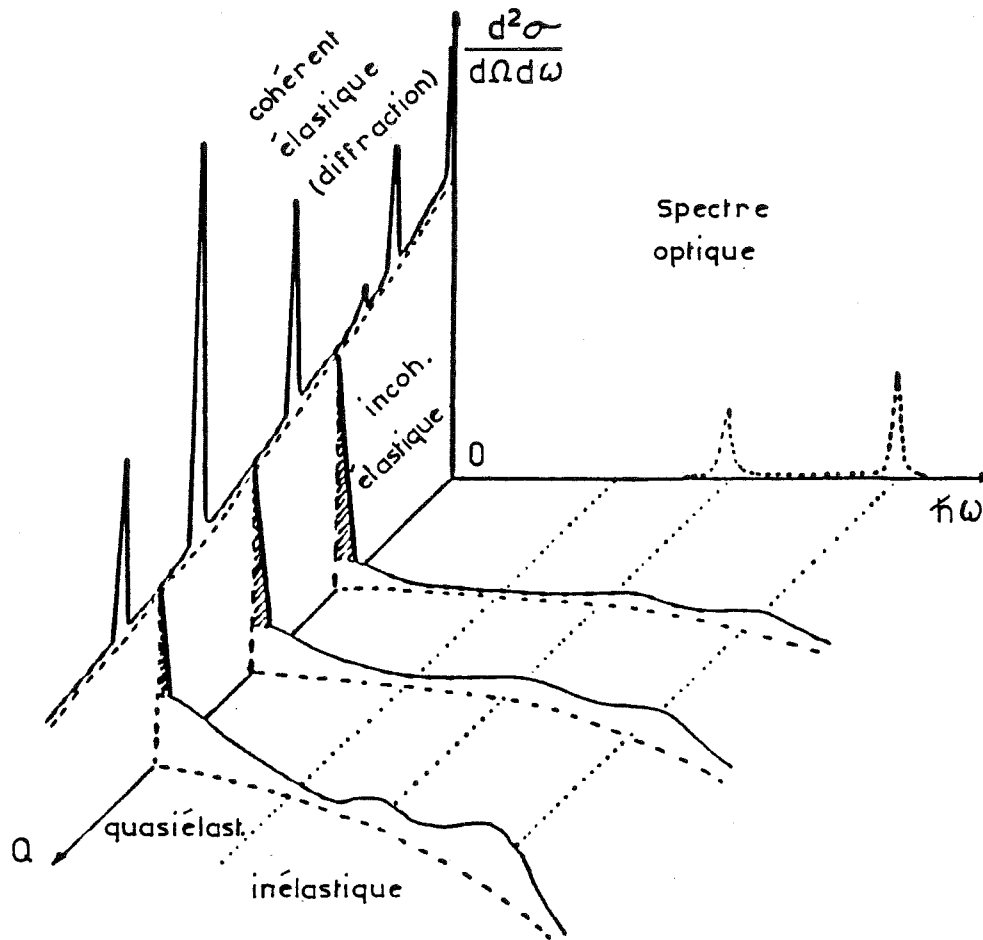


Figure II-32

La figure II-32 schématise quelques sections caractéristiques dans la surface de diffusion. Dans le plan  $\hbar\omega = 0$ , le diagramme de diffraction est représenté avec son fond continu incohérent. Pour  $\hbar\omega \neq 0$ , trois spectres, correspondant à trois angles de diffusion différents, montrent les domaines de transfert d'énergie.



On appelle diffusion quasiélastique des neutrons, la diffusion due aux mouvements stochastiques (apériodiques), comme par exemple des mouvements diffusifs ou des réorientations, qui correspondent à la région des faibles transferts d'énergie. Cette zone est centrée sur un pic de diffusion élastique ( $\hbar\omega = 0$ ), élargi ou non suivant le type du mouvement. La région des transferts d'énergie élevés montre la diffusion inélastique des neutrons due notamment aux vibrations (mouvements périodiques).

### I - 1 - 2 - Diffusion quasiélastique

La diffusion quasiélastique est discutée de manière détaillée par T. Springer [74].

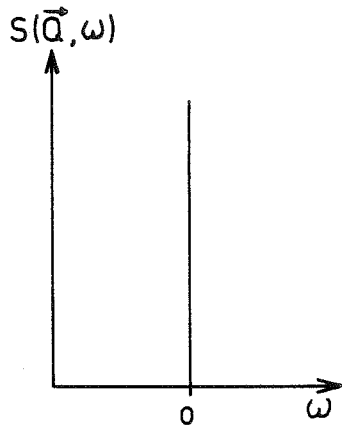
Lorsque des neutrons interagissent avec des noyaux atomiques fortement liés au reste du réseau cristallin, le spectre en énergie des neutrons diffusés est constitué, outre la diffusion inélastique due aux vibrations, d'une ligne extrêmement fine centrée en  $\hbar\omega = 0$  ; cette contribution est purement élastique (figure II-33a).

Si, maintenant, les noyaux atomiques se meuvent de façon désordonnée à travers le réseau, il y a élargissement du pic élastique (figure II-33b).

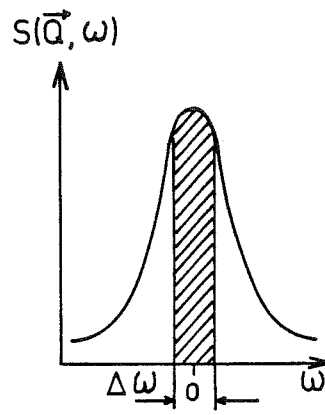
D'autres mouvements peuvent exister, comme par exemple des rotations ou des réorientations localisées ; il apparaît dans ce cas un pic plus large centré en  $\hbar\omega = 0$  et surmonté d'une ligne élastique due au fait que les rotations restent localisées au même endroit (figure II-33c).

Lorsque les noyaux effectuent à la fois des rotations et des mouvements diffusifs translationnels, le spectre se compose du pic plus large, surmonté d'un pic élastique élargi (figure II-33d).

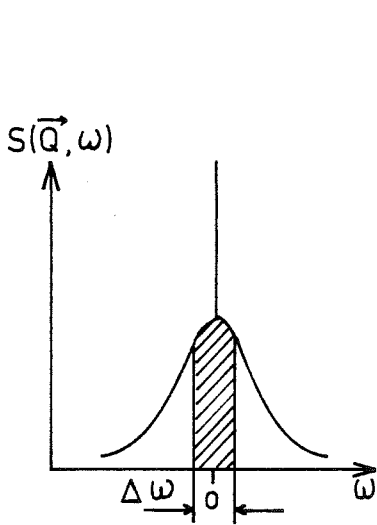
De nombreux modèles ont été construits afin de décrire ces différents mouvements ; ils peuvent se classer en deux groupes : diffusion continue et diffusion par sauts discrets.



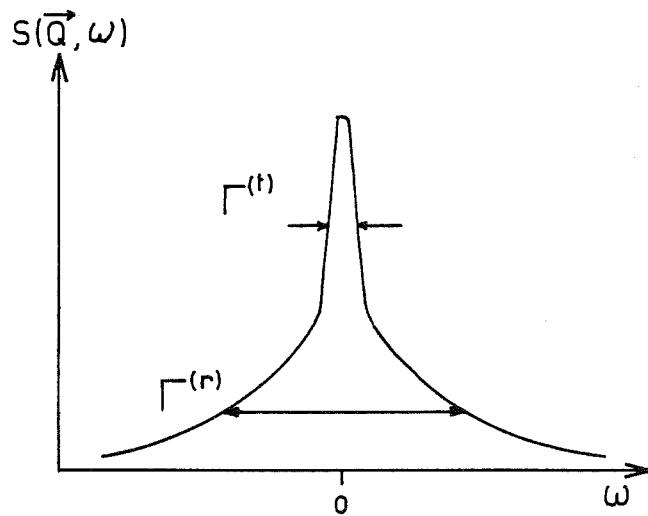
a)



b)



c)



d)

Spectres en énergie dans la région quasiélastique.

Figure II-33

I - 1 - 2 - 1 - Mouvements de translationDiffusion continue

G.H. Vineyard a été le premier à développer un modèle simple de diffusion continue, valable pour des temps suffisamment longs [75].

Un atome qui entreprend une marche désordonnée a une probabilité de déplacement  $G_S(\vec{r}, t)$  obéissant à l'équation de diffusion classique :

$$D \nabla^2 G_S(\vec{r}, t) = \frac{\partial G_S(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

D est le coefficient de diffusion.

Respectant la condition initiale  $G_S(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r})$ , la solution de cette équation est :

$$G_S(\vec{r}, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp[-r^2/(4Dt)]$$

La loi de diffusion obtenue par transformation de Fourier et normalisée à l'unité est :

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2}{(DQ^2)^2 + \omega^2}$$

C'est une lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est  $\Gamma = 2DQ^2$ .

Diffusion par sauts instantanés

Lorsqu'un atome saute d'un site à l'un des n sites voisins inoccupés, de manière instantanée, la probabilité  $P(\vec{r}, t)$  de trouver cet atome au point  $\vec{r}$  du réseau à un temps t obéit à l'équation (Chudley et Elliott [86]) :

$$\frac{\partial P(\vec{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{n\tau} \sum_{k=1}^n [P(\vec{r} + \vec{s}_k, t) - P(\vec{r}, t)] \quad (1)$$

$\tau$  est le temps moyen de résidence sur un site et  $\vec{s}_k$  est le vecteur reliant les deux sites, avant et après le saut.

Si on impose la condition initiale :  $P(\vec{r},0) = \delta(\vec{r})$ , on a alors :

$$G_S(\vec{r},t) \equiv P(\vec{r},t)$$

En écrivant la loi de diffusion intermédiaire sous sa forme la plus générale :  $I_{inc}(\vec{Q},t) = \exp[-tf(\vec{Q})]$ , on en déduit  $G_S(\vec{r},t)$  qui, substituée à  $P(\vec{r},t)$  dans (1) conduit à :

$$f(\vec{Q}) = \left(\frac{1}{n\tau}\right) \sum_{k=1}^n [1 - \exp(-i \vec{Q} \cdot \vec{s}_k)]$$

et par transformation de Fourier :

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{f(\vec{Q})}{f^2(\vec{Q}) + \omega^2}$$

c'est une simple lorentzienne de largeur à mi-hauteur

$$\Gamma = 2 f(\vec{Q})$$

On montre que  $\Gamma \rightarrow 2DQ^2$  lorsque  $Q \rightarrow 0$ .

Nous verrons qu'il existe aussi un modèle de diffusion basé sur la succession de deux états : oscillations durant le temps  $\tau_0'$  et diffusion durant  $\tau_1'$  (Singwi et Sjölander [77]). Ce dernier modèle est plus adapté à l'état liquide ou désordonné.

#### I - 1 - 2 - 2 - Mouvements de rotation

Il existe de nombreux modèles décrivant les rotations de molécules dans les solides et les liquides. De manière générale, la loi de diffusion est la somme d'une fonction de Dirac et d'un nombre de lorentziennes pouvant être infini :

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = f_0(\vec{Q}) \delta(\omega) + \sum_{i=1}^n f_i(\vec{Q}) L(\omega, \lambda_i)$$

avec  $\sum_{i=0}^n f_i(\vec{Q}) = 1$  et  $L(\omega, \lambda_i) = \frac{1}{\pi} \frac{\lambda_i}{\lambda_i^2 + \omega^2}$

La présence de la fonction  $\delta(\omega)$  est due au fait que la fonction d'auto-corrélation tend vers une limite finie lorsque  $t \rightarrow \infty$ , si le mouvement de chaque noyau individuel est restreint à l'intérieur d'un volume fini ; c'est le cas de la

rotation d'une molécule dont le centre de gravité reste fixe. La fonction d'auto-corrélation peut alors être considérée comme la somme d'une partie stationnaire et d'une partie dépendante du temps qui tend vers zéro lorsque  $t \rightarrow \infty$  :

$$G_S(\vec{r}, t) = G'_S(\vec{r}, t) + G''_S(\vec{r})$$

La transformée de Fourier du terme stationnaire est une fonction de Dirac.

$f_0(\vec{Q})$  est le facteur de structure élastique incohérent (E.I.S.F.).

Il donne la "géométrie" du mouvement, indépendamment de la dynamique.

Nous citerons quelques lois de diffusion rotationnelle les plus connues :

- diffusion continue sur une sphère (Sears [78]),
- diffusion à l'intérieur d'une sphère (Volino et Dianoux [79]),
- rotations entre positions d'équilibre (Stockmeyer [80] et Sköld [81]),
- diffusion uniaxiale (sur un cercle), continue ou par sauts instantanés (Dianoux et al. [82]),
- diffusion uniaxiale entre N sites équidistants (Barnes [83], puis Dianoux et al. [82]).

Tous ces modèles de rotation se traduisent par un pic de diffusion quasi-élastique (composé d'une ou de plusieurs lorentziennes) dont la largeur à mi-hauteur est approximativement constante pour des petites valeurs du transfert de moment  $Q$ . Cette largeur est souvent reliée de manière simple à un temps caractéristique de la rotation. L'amplitude du pic quasiélastique, nulle à  $Q = 0$ , croît avec  $Q$ .

### I - 1 - 2 - 3 - Cas général : décomposition en mouvements indépendants

Un noyau peut être animé de plusieurs mouvements : translations, rotations et vibrations ; son vecteur de position est alors décomposé en composantes qui correspondent aux différents types de mouvements :

$$\vec{r} = \vec{a} + \vec{R} + \vec{u}$$

$\vec{a}$  = position du centre de gravité de la molécule,

$\vec{R}$  = position du noyau par rapport au centre de la molécule,

$\vec{u}$  = déplacement du noyau autour de l'extrémité de  $\vec{R}$ , dû aux vibrations et aux librations.

Si on suppose qu'il n'y a pas de corrélation entre les mouvements, qu'ils sont dynamiquement indépendants, il est alors possible de factoriser les fonctions de diffusion intermédiaires :

$$I_{inc}(\vec{Q}, t) = I_{inc}^{trans}(\vec{Q}, t) \cdot I_{inc}^{rot}(\vec{Q}, t) \cdot I_{inc}^{vib}(\vec{Q}, t)$$

Dans la région quasiélastique les vibrations sont assez bien représentées par un simple facteur de Debye-Waller :

$$I_{inc}^{vib}(\vec{Q}, t) = \exp[-Q^2 \langle u^2 \rangle] \quad \text{où}$$

$\langle u^2 \rangle$  est la moyenne quadratique de l'amplitude des différentes vibrations.

La loi de diffusion est obtenue en appliquant le théorème de convolution de la transformation de Fourier :

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = S_{inc}^{trans}(\vec{Q}, \omega) \otimes S_{inc}^{rot}(\vec{Q}, \omega) \otimes S_{inc}^{vib}(\vec{Q}, \omega)$$

( $\otimes$  représente le produit de convolution en  $\omega$ ).

## I - 2 - Appareillage

La mesure des lois de diffusion s'effectue à l'aide de spectromètres dont les caractéristiques dépendent du domaine en transfert de moment et d'énergie exploré. Parmi les instruments permettant d'étudier la diffusion quasiélastique des neutrons à l'institut Laue-Langevin (I.L.L.), nous décrivons deux spectromètres dont les domaines en transfert d'énergie sont complémentaires.

### I - 2 - 1 - Spectromètre en temps de vol IN5

IN5 est un spectromètre en temps de vol (TOF) qui se situe à l'extrémité d'un guide de neutrons froids. Le flux maximum au niveau de l'échantillon est de  $0,6 \times 10^5$  n/cm<sup>2</sup>/s à  $\lambda = 6 \text{ \AA}$  et la dimension du faisceau est :  $2 \times 5 \text{ cm}^2$ .

Longueur d'onde incidente :  $4,0 < \lambda(\text{\AA}) < 14$

Energie incidente :  $0,35 < E(\text{meV}) < 20$

Résolution en énergie :  $0,9 < \Delta E/E(\%) < 8$

Transfert de moment "élastique" maximum :  $Q_{max} = 11/\lambda$

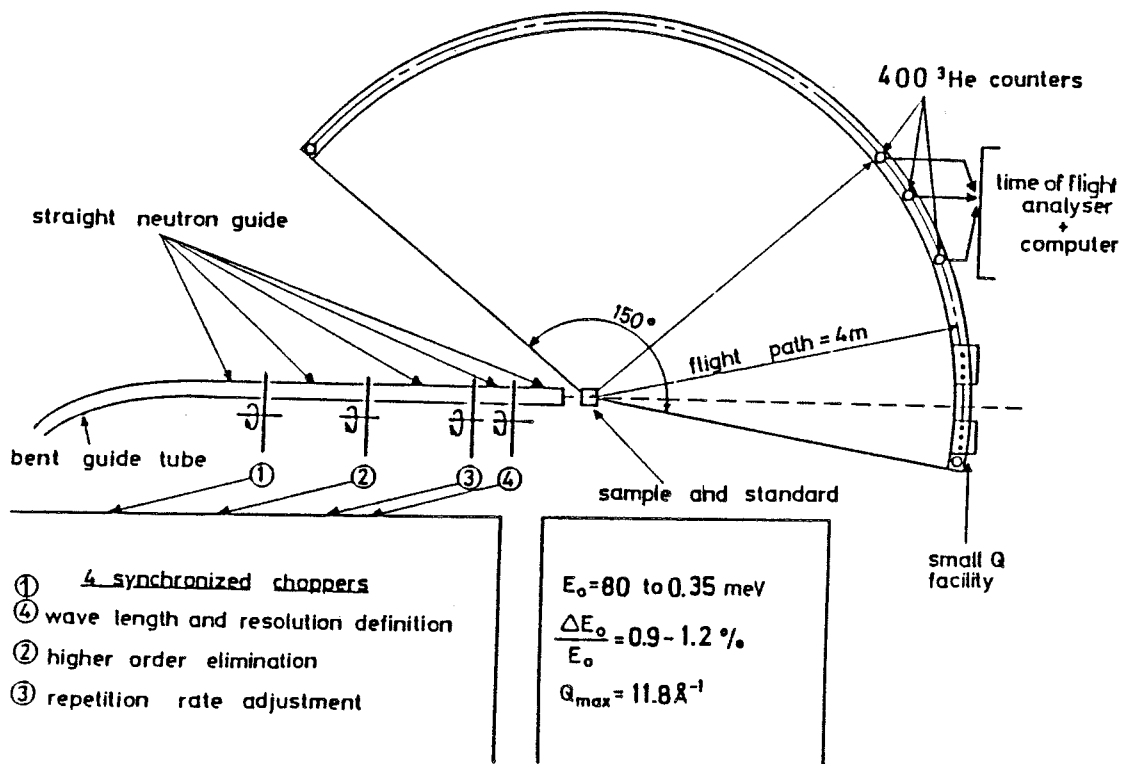


Schéma du spectromètre en temps de vol IN5.

Figure II-34

Quatre disques (choppers) percés de fentes et tournant à grande vitesse produisent une source pulsée monochromatique de neutrons (figure II-34). Le premier et le quatrième disque, situés à chaque extrémité et séparés de 6,25 m, définissent la longueur d'onde souhaitée ; le deuxième permet d'éliminer les neutrons des fréquences harmoniques et le troisième permet d'éviter les recouvrements des spectres en tournant à une fréquence plus faible.

Le système d'analyse comprend une chambre à échantillon pouvant accueillir un four ou un cryostat.

800 compteurs à  $^3\text{He}$  peuvent être positionnés verticalement ou horizontalement sur 128 angles pré-sélectionnés. L'instrument est contrôlé par un ordinateur PDP 11/34. La largeur à mi-hauteur de la résolution expérimentale (de forme presque triangulaire) varie de 20  $\mu\text{eV}$  pour  $\lambda = 10 \text{ \AA}$  à 140  $\mu\text{eV}$  pour  $\lambda = 5 \text{ \AA}$ .

#### I - 2 - 2 - Spectromètre à diffusion en retour IN10

Cet instrument est conçu pour mesurer de très faibles variations d'énergie (de l'ordre de 1  $\mu\text{eV}$ ). Les neutrons provenant d'une source froide sont diffractés en retour (à presque  $180^\circ$ ) par un monochromateur, puis réfléchis vers l'échantillon par un cristal de graphite orienté suivant la direction [002] (figure II-35). Cette valeur très élevée de l'angle de Bragg ( $\theta \approx 90^\circ$ ) est la raison de la haute résolution en énergie de cet instrument. L'énergie du faisceau incident peut varier par effet Doppler grâce à un mouvement alternatif du monochromateur de quelques m/s ( $v_{\text{max}} < 2,3 \text{ m/s}$ ). Les neutrons diffusés sont ensuite analysés par des monocristaux, en utilisant toujours la diffraction en retour, puis recueillis par des détecteurs placés derrière l'échantillon.

La largeur maximale en transfert d'énergie peut être modifiée en utilisant différents monochromateurs ; la résolution en énergie dépend de leur forme (plane ou courbe) et de leur surface (polie ou non).

Les spectres d'énergie peuvent être mesurés simultanément pour huit valeurs différentes du transfert de moment  $Q$ .

L'instrument est contrôlé par un ordinateur PDP 11/23.



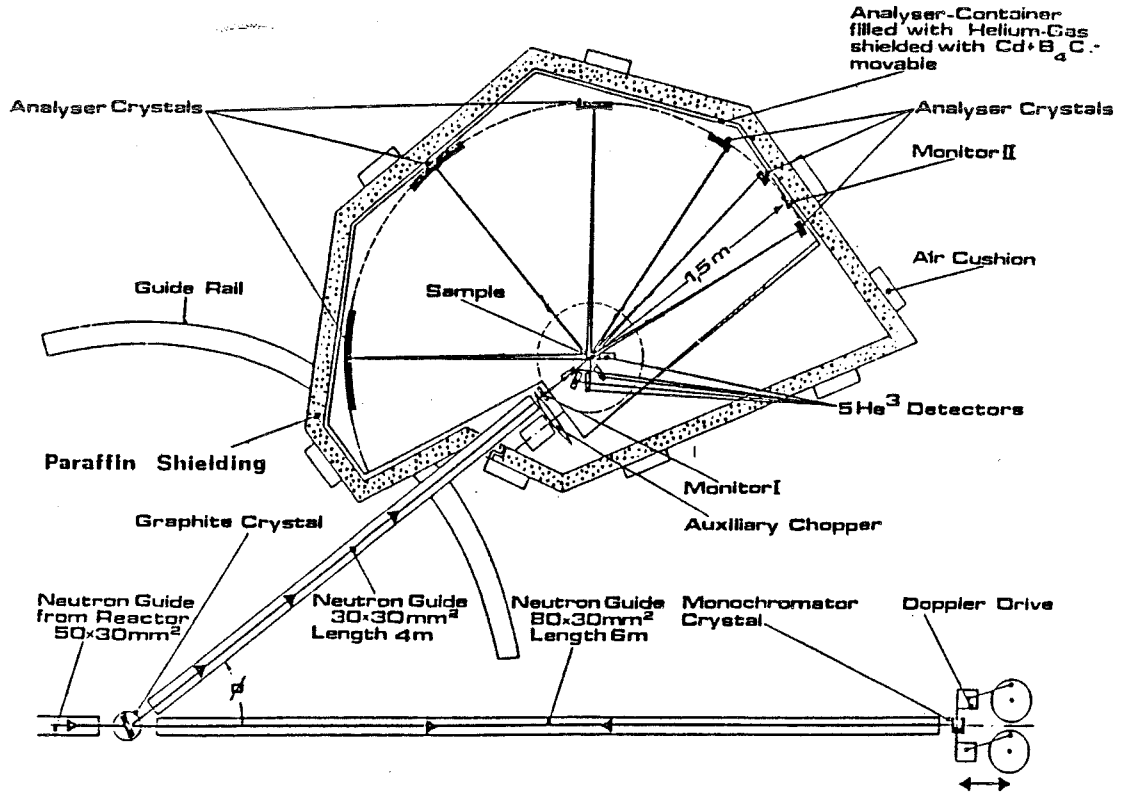


Schéma du spectromètre à diffusion en retour IN10.

Figure II-35

## II - MESURES ET RESULTATS

Les études effectuées sur l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) par diffraction neutronique ainsi que les mesures physiques déjà réalisées (conductivité, analyses thermogravimétriques, cinétique de diffusion) vont permettre de choisir l'appareillage le plus approprié et définir les conditions d'étude.

### II - 1 - Conditions expérimentales

L'étude cristallographique a mis en évidence dans la structure moyenne de nombreux sites occupés partiellement par l'hydrogène ; l'évaluation des taux d'occupation et des considérations d'angles et de distances entre les liaisons O-H ont suggéré l'existence d'au moins deux espèces protoniques  $H_3O^+$  et  $H_2O$ .

Les conductivités mesurées ( $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  ohm $^{-1}$  cm $^{-1}$ ) indiquent qu'au moins une partie des protons diffusent effectivement à travers tout le cristal.

Tous ces éléments font envisager du point de vue dynamique plusieurs mouvements : des rotations de molécules comme  $H_3O^+$  et des diffusions par translation de  $H_3O^+$  ou de  $H^+$ .

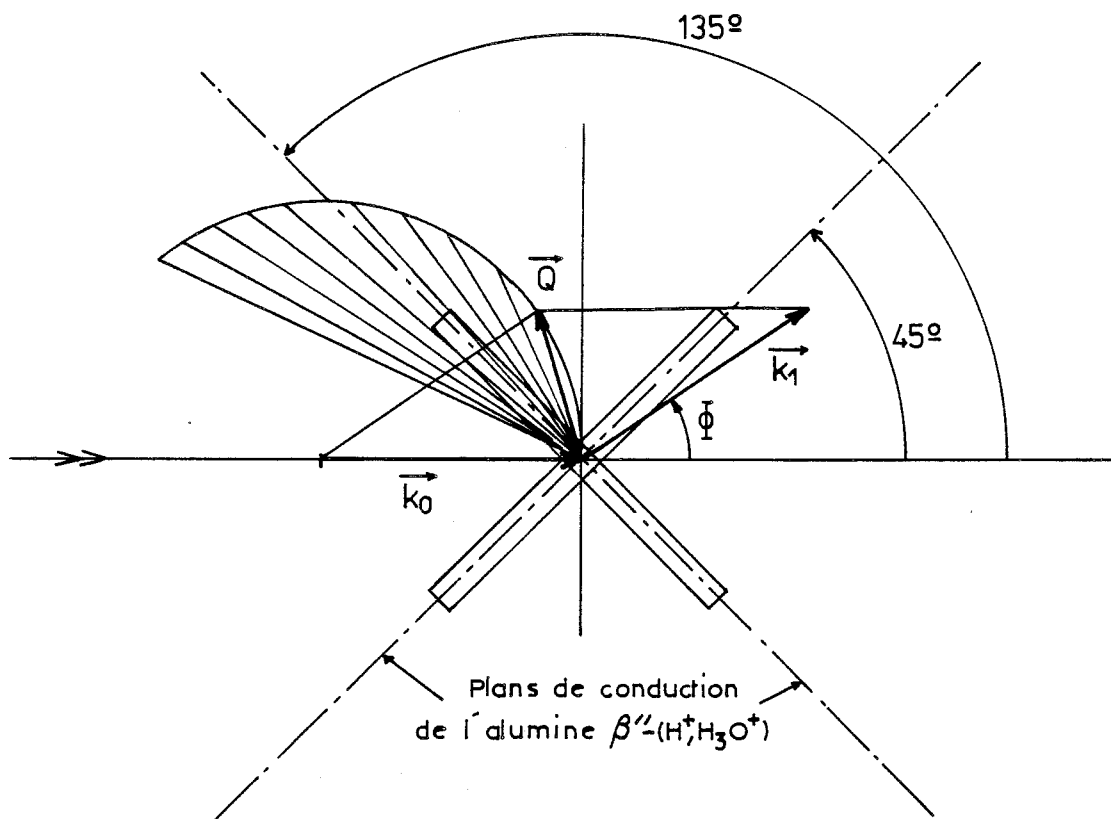
La haute résolution en énergie du spectromètre IN10 (environ 1  $\mu$ eV) le rend particulièrement bien adapté à la détection de faibles élargissements du pic élastique, correspondant à des coefficients de diffusion D de l'ordre  $10^{-8}$  -  $10^{-9}$  cm $^2$ /s.

Par ailleurs, les limites de résolution du spectromètre en temps de vol IN5 ainsi que la possibilité d'accéder aux transferts d'énergie élevés permettent d'étudier aussi bien des rotations de molécules que des mouvements locaux comme des vibrations ou des oscillations autour d'une position d'équilibre.

#### II - 1 - 1 - Etude à haute résolution (IN10)

La fenêtre en transfert d'énergie utilisée était de  $\pm 8$   $\mu$ eV pour une résolution moyenne de 1  $\mu$ eV ; un des analyseurs était à surface polie afin d'accroître encore la résolution. Les analyseurs et détecteurs étaient placés de façon à ce que les angles de diffusion soient différents des angles de Bragg afin d'éviter la forte contribution élastique cohérente due à la diffraction. La longueur d'onde incidente

de  $6,27 \text{ \AA}$  (correspondant à une énergie de 2 meV) a permis l'enregistrement de spectres pour sept valeurs de transfert de moment comprises entre  $0,17 \text{ \AA}^{-1}$  et  $1,75 \text{ \AA}^{-1}$ .



Orientation de l'échantillon parallèlement et perpendiculairement au transfert de moment  $\hbar\vec{Q}$ .

Figure II-36

Les échantillons d'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) ont été préparés suivant la méthode décrite pour les cristaux utilisés en diffraction (chapitre I).

Le porte-échantillon était constitué de deux disques évidés, fixés l'un contre l'autre par des vis pour former une cavité cylindrique de 5 cm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur. Un ensemble de plaquettes d'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) monocristallines étaient disposées parallèlement aux faces constituées par les deux disques, l'axe  $\vec{c}$  des cristaux étant ainsi perpendiculaire aux faces du porte-échantillon. Cette géométrie autorise des mesures en ayant le vecteur transfert de moment  $\vec{hQ}$  soit parallèle au plan de conduction soit perpendiculaire, suivant l'orientation du porte-échantillon par rapport au faisceau incident (figure II-36).

Les études sur des cristaux orientés présentent ainsi l'avantage de vérifier l'anisotropie de la diffusion dans l'alumine  $\beta''$ .

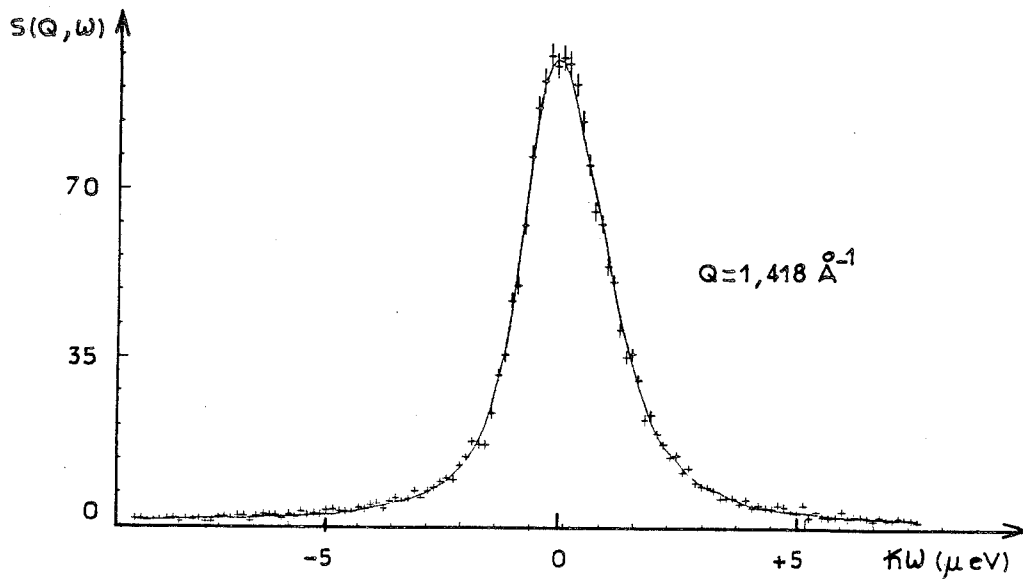
Des ensembles de spectres ont ainsi été collectés pour deux orientations principales à  $45^\circ$  et  $135^\circ$  et à différentes températures : 90 K, 200 K, 300 K et 370 K. La superposition des spectres normalisés à 370 K et des spectres à 90 K où les protons sont tous immobiles fait apparaître de manière simple toute déformation même faible du pic élastique, due au mouvement des protons à 370 K.

La diffusion par le porte-échantillon était ensuite retranchée et la résolution expérimentale (dont la forme s'assimile à une lorentzienne) était obtenue grâce à des spectres d'un échantillon de vanadium dont la diffusion est purement élastique incohérente.

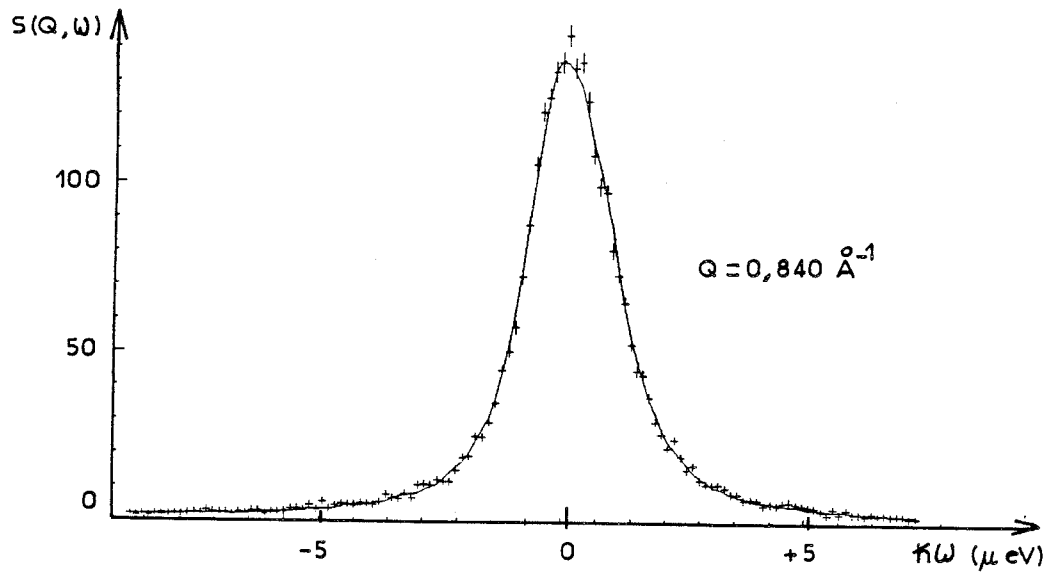
Enfin, les données étaient traitées à l'aide de programmes de correction d'efficacité des détecteurs, d'absorption et d'auto-atténuation. La figure II-37 présente des exemples de spectres ainsi obtenus à 370 K.

## II - 1 - 2 - Etude par spectrométrie en temps de vol (IN5)

Deux séries d'expériences ont été effectuées sur IN5 à l'I.L.L.. L'une avec une longueur d'onde  $\lambda_0 = 10 \text{ \AA}$  et une résolution de 20  $\mu\text{eV}$  et l'autre avec  $\lambda = 5 \text{ \AA}$  correspondant à une résolution de 140  $\mu\text{eV}$ . Les valeurs du transfert de moment  $Q$  varient de  $0,11 \text{ \AA}^{-1}$  à  $1,135 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $\lambda = 10 \text{ \AA}$  et de  $0,22 \text{ \AA}^{-1}$  à  $2,275 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $\lambda = 5 \text{ \AA}$ , les angles de diffusion étant choisis, comme sur IN10, afin d'éviter les angles de Bragg.



$\lambda = 6.27 \text{ \AA}$  ,  $T = 370 \text{ K}$



Exemples de spectres de diffusion à haute résolution (IN10) :

Figure II-37

Les échantillons et porte-échantillons étaient les mêmes que pour le spectromètre à diffusion en retour.

La collecte des spectres était effectuée pour 10 valeurs du transfert de moment et pour les températures de 300 K, 370 K, 470 K, 570 K et 670 K avec une orientation du porte-échantillon de  $135^\circ$  par rapport au faisceau incident. Une seule collecte a été faite à 670 K avec l'orientation perpendiculaire de  $45^\circ$  afin de vérifier l'anisotropie de la diffusion. La succession des températures tous les 100 K a été dictée par l'allure des courbes thermogravimétriques qui indique une forte désorption d'eau entre 570 K et 640 K ; ces collectes vont aussi permettre d'apprécier l'influence de la température sur la diffusion.

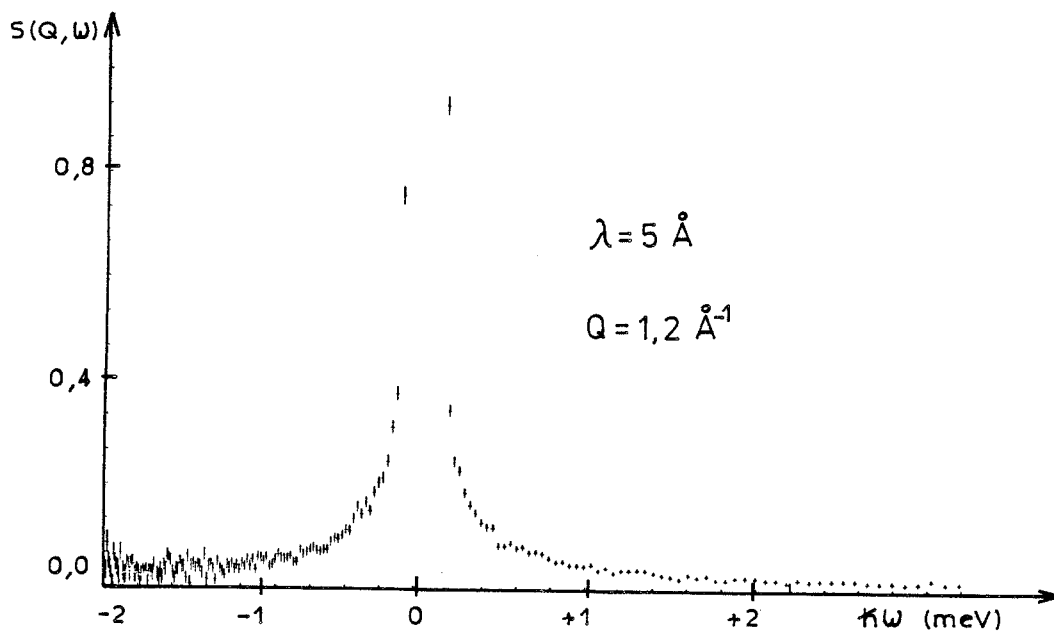
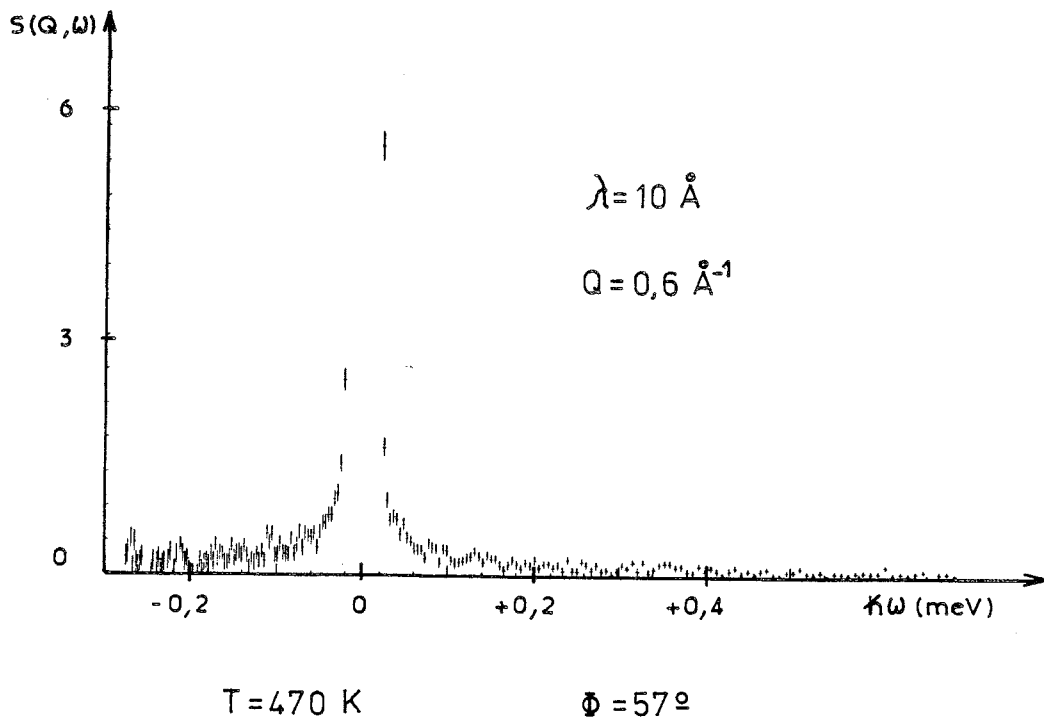
La figure II-38 montre deux exemples de spectres à  $\lambda_0 = 10 \text{ \AA}$  et  $\lambda_0 = 5 \text{ \AA}$ .

La forme de la résolution instrumentale, déduite des spectres de diffusion élastique incohérente du vanadium, est gaussienne à  $\lambda_0 = 5 \text{ \AA}$  et presque triangulaire à  $\lambda_0 = 10 \text{ \AA}$ , ce qui permet aisément de détecter de petits effets dans les ailes des spectres produits par les échantillons.

Tous les spectres sont corrigés comme précédemment et les coefficients de transmission mesurés expérimentalement sont de 93 % à  $\lambda_0 = 10 \text{ \AA}$  et de 95 % à  $\lambda_0 = 5 \text{ \AA}$ , ce qui diminue beaucoup l'importance de la diffusion multiple.

## II - 2 - Interprétation qualitative des données

Les spectres obtenus,  $S_{\text{exp}}(Q, \omega)$ , ne représentent pas directement la section efficace différentielle ou la loi de diffusion  $S(Q, \omega)$ , mais plutôt la convolution de celle-ci avec la fonction de résolution de l'instrument,  $R_{\text{exp}}(\phi, \omega)$ , dont la forme dépend de la géométrie de l'expérience :  $S_{\text{exp}}(Q, \omega) = S(Q, \omega) \otimes R_{\text{exp}}(\phi, \omega)$ . Ceci se traduit par un élargissement en énergie de  $S(Q, \omega)$ . Il est donc nécessaire d'utiliser des programmes de calcul permettant d'extraire la loi de diffusion à partir des données. Nous avons vu que le modèle théorique de diffusion était souvent une combinaison de fonctions simples comme la somme d'une fonction de Dirac et d'une ou de plusieurs lorentziennes. Dans un premier temps, il est donc facile de voir s'il existe un élargissement du pic élastique de diffusion, soit par superposition des spectres de résolution et d'échantillons normalisés (surtout si la résolution a une allure simple comme un pic triangulaire), soit en utilisant un programme.



Exemples de spectres de diffusion en temps de vol (IN5).

Figure II-38

### II - 2 - 1 - Données de diffusion à haute résolution

Nous n'avons pu mettre en évidence aucun effet, c'est-à-dire aucun élargissement des spectres de données provenant d'IN10, que ce soit par comparaison avec la résolution expérimentale ou par programme : une fonction de Dirac convoluée de la résolution s'ajuste parfaitement bien aux données quelles que soient la température et l'orientation de l'échantillon. Ceci veut dire qu'à l'échelle de temps considérée, les neutrons diffusés se comportent comme si les protons de la structure étaient immobiles, ne donnant lieu qu'à un pic de diffusion élastique incohérente.

Ces résultats peuvent s'interpréter de plusieurs manières : ou bien les protons sont effectivement liés au réseau et ne diffusent pas, ce qui est en contradiction avec les mesures de conductivité, ou bien la diffusion est encore plus faible que prévue ( $D < 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) et la résolution n'est pas suffisante pour observer le phénomène, ou bien encore la diffusion est beaucoup plus élevée et la fenêtre en transfert d'énergie de IN10 est trop petite. Dans ce dernier cas, la loi de diffusion serait constituée du pic élastique visible avec IN10, traduisant par exemple qu'une partie des protons sont immobiles, et qui se superposerait à un pic quasiélastique beaucoup plus large et de faible amplitude. Ce large pic serait alors, à haute résolution, assimilé à une droite et correspondrait soit à une diffusion à travers le réseau des protons restants, soit à des mouvements de rotation.

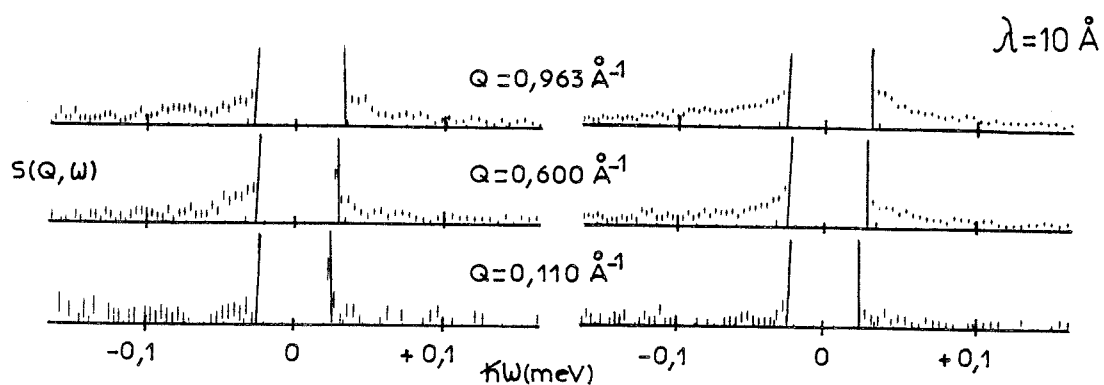
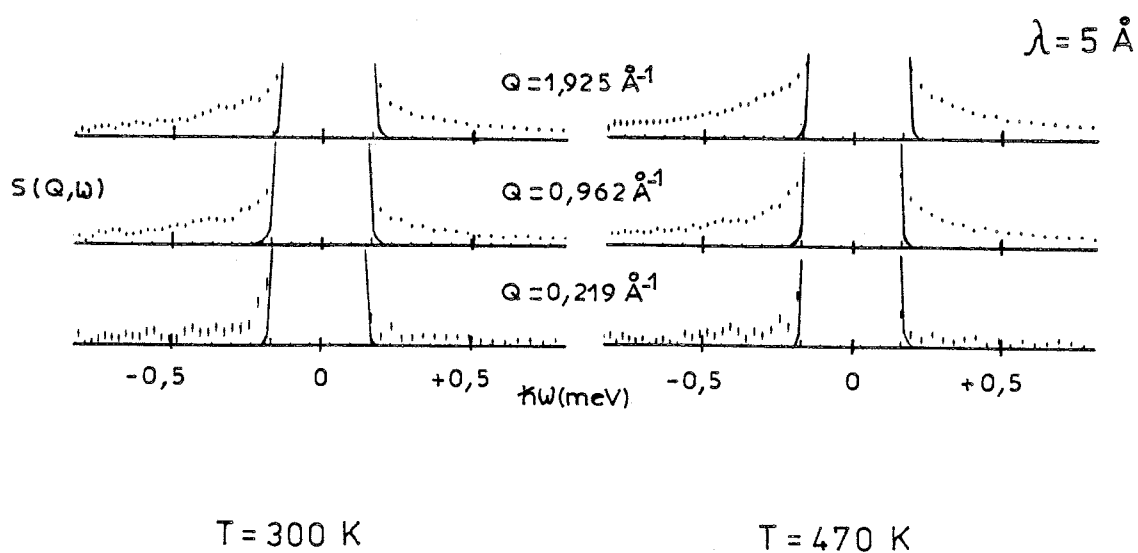
C'est la raison pour laquelle d'autres échelles de temps ont été explorées sur IN5.

### II - 2 - 2 - Données de diffusion en temps de vol

Contrairement à ce qui précède, on observe des élargissements significatifs, bien que de faible amplitude au pied des pics élastiques, que ce soit avec une résolution de 20  $\mu\text{eV}$  pour  $\lambda = 10 \text{ \AA}$  ou bien de 140  $\mu\text{eV}$  pour  $\lambda = 5 \text{ \AA}$ .

Les élargissements varient avec la température et l'orientation de l'échantillon. La figure II-39 présente des spectres de diffusion pour quelques transferts de moment choisis et pour deux températures. Les spectres ont été très agrandis en échelle relative afin de rendre plus visible la partie quasiélastique dont l'importance augmente avec la température et le transfert de moment.





Importance de la contribution quasiélastique des spectres de diffusion et son évolution en fonction du transfert de moment et de la température.

Figure II-39

L'examen de la figure II-40 montre que la contribution quasiélastique est la plus forte lorsque l'échantillon est orienté à 135 degrés par rapport au faisceau de neutrons incidents, c'est-à-dire lorsque le transfert de moment  $\hbar\vec{Q}$  s'écarte peu d'une direction moyenne parallèle aux plans de conduction de l'alumine  $\beta''$ , perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$  (figure II-36). Par contre, lorsque l'échantillon est orienté à 45 degrés, c'est-à-dire lorsque  $\hbar\vec{Q}$  est presque perpendiculaire aux plans de conduction, la composante quasiélastique devient très faible.

En fait, dans le cas de l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) où les protons sont supposés ne se déplacer que parallèlement aux plans de conduction, la composante quasiélastique devrait être nulle pour une orientation de 45° et un angle de diffusion  $\Phi = 90^\circ$ .

En effet, dans ces conditions  $\vec{Q}$  est perpendiculaire à  $\vec{r}$ , vecteur représentant le déplacement d'un proton dans le plan, s'il était à l'origine au temps  $t = 0$ . Et, si :  $\vec{Q} \cdot \vec{r} = 0$ ,

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \iint G_S(\vec{r}, t) \exp[i(\vec{Q}, \vec{r} - \omega t)] d\vec{r} dt$$

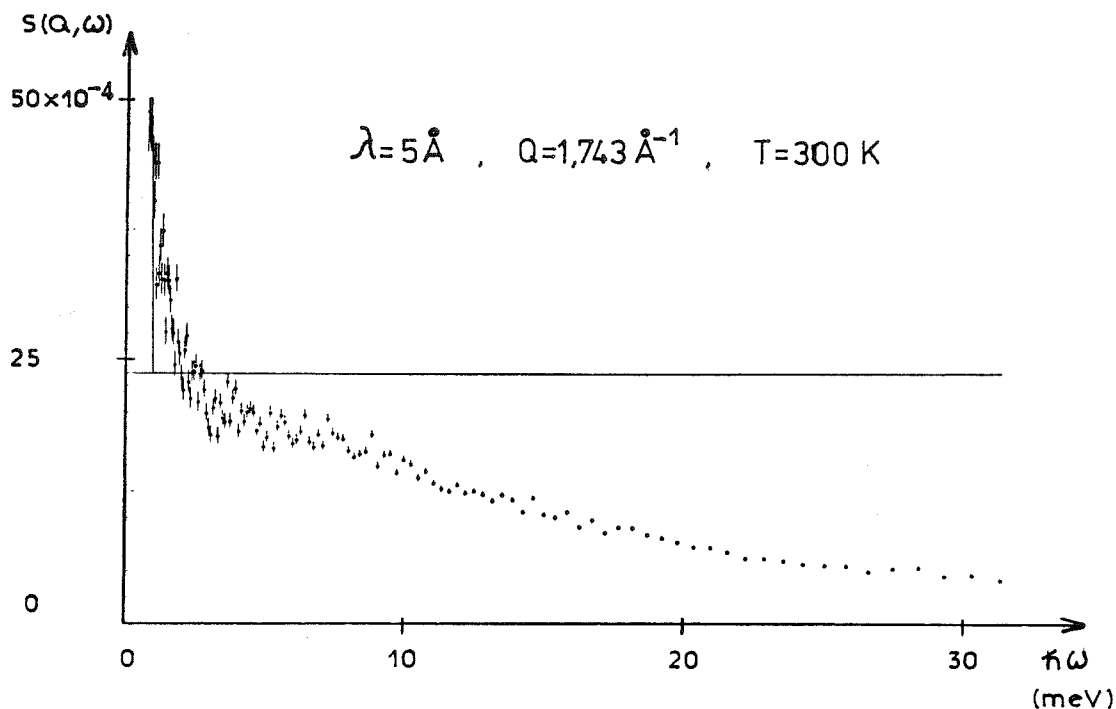
se réduit à une fonction de Dirac, ce qui correspond à un simple pic élastique (car, par définition  $\int G_S(\vec{r}, t) d\vec{r} = 1$ ).

La diffusion quasiélastique résiduelle observée à  $\Phi = 88^\circ$  peut avoir deux origines : les plaquettes cristallines sont légèrement désorientées les unes par rapport aux autres et, d'autre part, les plans de conduction sont en réalité des zones d'une certaine épaisseur, à l'intérieur desquelles le vecteur  $\vec{r}$  peut avoir une faible composante selon l'axe  $\vec{c}$ .

Néanmoins, l'amplitude des mouvements du proton, dans le cas de l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) est bien visible et la diffusion des protons se fait essentiellement parallèlement aux plans de conduction.

Nous avons essayé de déterminer l'importance de la contribution élastique par rapport à l'intensité totale ; mais toutes les tentatives pour ajuster les paramètres d'un modèle composé d'une fonction de Dirac et d'une Lorentzienne, décrivant approximativement la diffusion quasiélastique, ont échoué. Le seul modèle pouvant être optimisé à l'aide des programmes d'affinement existants est la simple fonction de Dirac ; un exemple d'optimisation est montré sur la figure II-41 où le modèle théorique





Spectre de diffusion provenant de IN5. Le modèle ajusté (en trait plein) est une simple fonction de Dirac.

(Seule la base du spectre est représentée).

Figure II-41

convolué par la résolution est en trait plein. Il est visible qu'une seule fonction de Dirac n'est pas suffisante pour décrire la loi de diffusion incohérente dans le cas de l'alumine  $\beta$ "-( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ). La figure a été très agrandie, pour permettre de voir clairement la partie inférieure du spectre où se situent les plus grands écarts avec le modèle.

La difficulté principale qui empêche tout affinement d'un modèle plus précis est la très faible contribution quasiélastique qui ne représente que 10 à 15 % de l'intensité diffusée totale. Le pic élastique très important, dû probablement à une grande proportion de protons liés au réseau cristallin, occulte presque totalement la composante quasiélastique située à la base des spectres.

Néanmoins, l'allure à peu près triangulaire de la résolution a permis d'estimer la valeur des élargissements en superposant la résolution expérimentale aux spectres de diffusion des échantillons [34].

A  $\lambda = 5 \text{ \AA}$ , les largeurs en énergie semblent approximativement constantes lorsque  $Q$  varie, ce qui fait penser à un mouvement de rotation en première analyse ; la largeur à mi-hauteur est en moyenne de  $400 \text{ \mu eV}$  à température ambiante.

En fait, ce premier examen de données a été limité par la faiblesse des programmes d'affinement de modèles utilisés ; très efficaces et rapides pour des phénomènes importants, comme souvent c'est le cas en dynamique moléculaire, ils deviennent impuissants lorsqu'il s'agit d'interpréter de petits effets souvent situés dans les ailes des spectres de diffusion. La raison est liée à la procédure de minimisation des erreurs employée par ces programmes. Ces difficultés nous ont amenés à proposer une méthode d'optimisation plus performante, qui convient particulièrement au cas où le pic élastique est très important par rapport aux autres composantes.

### III - ANALYSE DES RESULTATS ET MODELES DE DIFFUSION

#### III - 1 - Programme d'optimisation "WLI" (Weighted, Least squares, Interactive)

Le programme "WLI", que nous avons conçu [84] et qui est maintenant utilisé quotidiennement à l'Institut Laue-Langevin, a pour but d'ajuster aux données un modèle théorique de diffusion, convolué par la résolution expérimentale. Ce modèle comprend jusqu'à dix composantes pouvant être chacune une fonction de Dirac, une lorentzienne, une gaussienne ou un oscillateur amorti. L'originalité du programme réside dans la procédure de minimisation utilisée, dans laquelle les données de l'échantillon comme celles de la résolution sont pondérées en tenant compte de leurs incertitudes, c'est-à-dire de leurs écarts-types  $\sigma$ .

Il s'agit d'affiner les paramètres variables du modèle de diffusion afin de minimiser les erreurs sur les mesures. Ceci peut être obtenu par plusieurs méthodes (moindres carrés, gradient, parabole des résidus... ) plus ou moins rapides et efficaces ; certaines ont l'inconvénient de ne pas tenir compte de l'erreur statistique des mesures, ce qui fausse les résultats pour de petits effets noyés dans l'imprécision des données, d'autres convergent plus ou moins bien.

Une procédure particulièrement bien adaptée dans le cas présent est la méthode des moindres carrés, appliquée au cas général de mesures indirectes avec équations de contraintes [85].

La généralisation de cette méthode est bien connue mais son application nécessite un grand nombre d'opérations, ce qui se traduit par des temps de calcul prohibitifs.

En introduisant la méthode des éléments, nous avons pu diminuer considérablement le nombre d'opérations, tout en aboutissant à des résultats absolument identiques. Les développements du cas général de la méthode des moindres carrés et de sa modification sont présentés en annexe II.

### III - 2 - Analyse des résultats expérimentaux

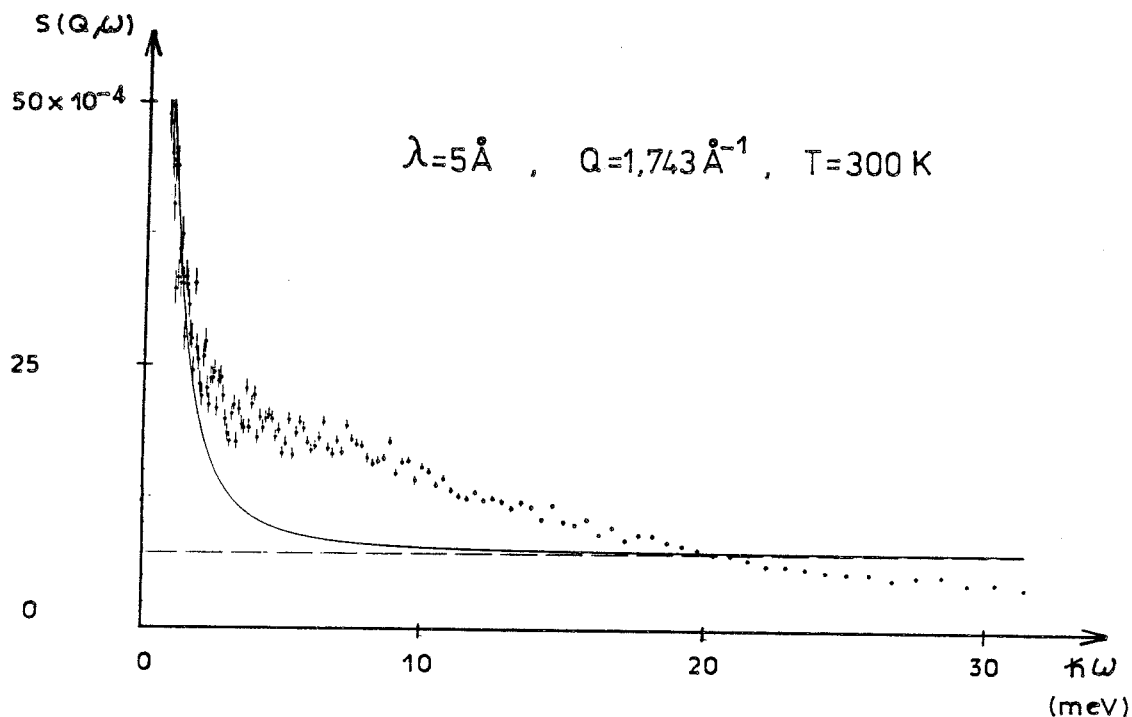
L'emploi du programme d'optimisation WLI présenté au paragraphe précédent permet maintenant d'extraire l'essentiel de ce qui compose la partie inférieure des spectres de diffusion, en ajoutant progressivement plusieurs lorentziennes au modèle composé initialement d'une fonction de Dirac, jusqu'à ce que les spectres expérimentaux et théoriques se superposent.

Les résultats de cette analyse nous orientent ensuite vers le choix d'un modèle plus "physique", adapté à la diffusion des protons dans l'alumine  $\beta$ .

La figure II-41 montrait l'imperfection d'un modèle constitué de la seule fonction de Dirac à  $\lambda = 5 \text{ \AA}$ . L'accord apparaît meilleur entre la courbe théorique et les points expérimentaux en ajoutant une lorentzienne centrée en  $\hbar\omega = 0$  dans la région quasiélastique (figure II-42). Il subsiste néanmoins des écarts assez prononcés lorsque la valeur du transfert d'énergie augmente et qui semblent provoqués par une contribution inélastique très large en énergie.

Les combinaisons de fonctions qui s'ajustent le mieux aux points expérimentaux sont :

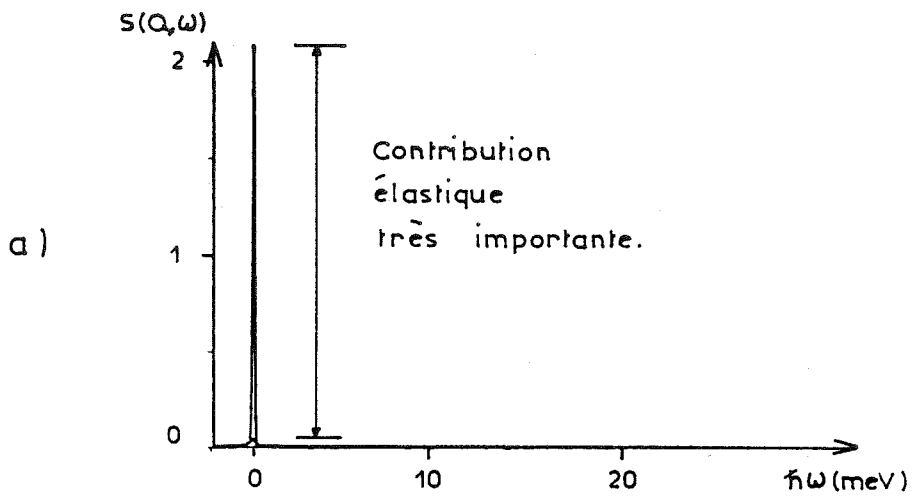
$\lambda = 10 \text{ \AA}$ . (Transfert d'énergie entre -0,252 meV et 1,313 meV) une fonction de Dirac ( $\Delta$ ) + une lorentzienne étroite ( $L_1$ ) + une lorentzienne plus large ( $L_2$ ).



L'accord d'un modèle (en trait plein) composé de la somme d'une fonction de Dirac et d'une lorentzienne est nettement meilleur que celui observé sur la figure II-41 .

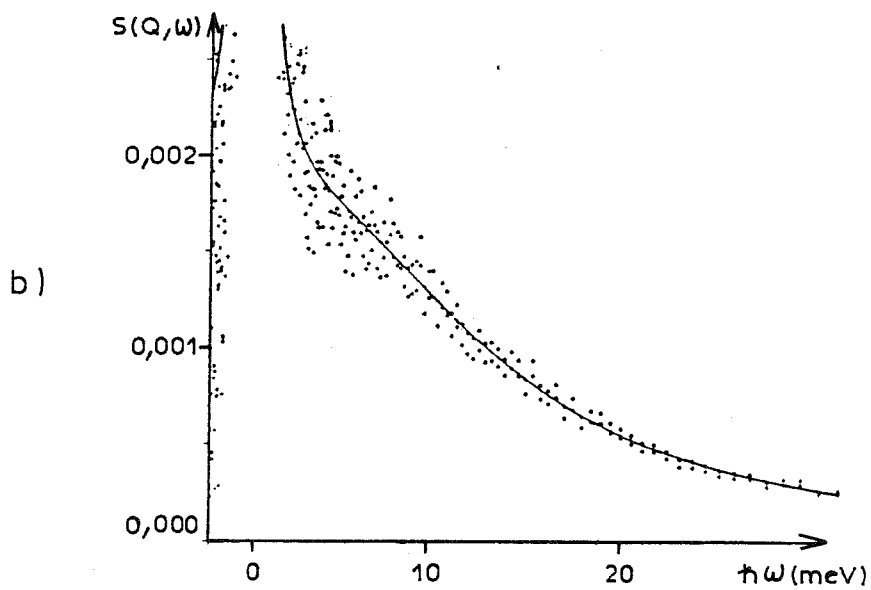
Figure II-42

$\lambda = 5 \text{ \AA}$ . (Transfert d'énergie entre  $-2 \text{ meV}$  et  $33 \text{ meV}$ ) une fonction de Dirac ( $\Delta$ ) + une lorentzienne ( $L_1$ ) ; ceci constitue la contribution quasiélastique. Elle se superpose à la diffusion inélastique qui peut être décrite de façon approximative soit par une large lorentzienne ( $L_2$ ) centrée en  $\hbar\omega = 0$  (largeur à mi-hauteur en moyenne égale à  $30 \text{ meV}$ ) soit par deux fonctions lorentziennes symétriques centrées en  $\hbar\omega_0 \approx \pm 5 \text{ meV}$  et de largeur à mi-hauteur égale à  $20 \text{ meV}$ . Ces fonctions vont permettre essentiellement de retrancher la partie inélastique de l'intensité totale diffusée pour en extraire la part quasiélastique.



IN5

$$\lambda = 5 \text{ \AA} , \quad Q = 1,743 \text{ \AA}^{-1} , \quad T = 300 \text{ K}$$



a) - Spectre de diffusion complet. Le modèle (en trait plein) se compose de la somme d'une fonction de Dirac et de trois lorentziennes.

b) - L'échelle de  $S(Q, \omega)$ , multipliée par 1000, permet d'apprécier la qualité de l'ajustement obtenu.

Figure II-43



La qualité des ajustements obtenus à l'aide du programme d'optimisation WLI est illustrée par l'exemple de la figure II-43. Un spectre à  $\lambda = 5 \text{ \AA}$  est représenté en a) pour tout le domaine en énergie considéré ; le pic élastique est très important et ne permet que de deviner les autres contributions situées à sa base. L'échelle des ordonnées est multipliée par 1000 en b) où seules n'apparaissent que la région inélastique ainsi qu'une partie du pic quasiélastique. Cette figure montre le très bon accord entre le modèle affiné et les points expérimentaux.

L'ensemble des spectres collectés a été traité comme l'exemple précédent en choisissant une lorentzienne centrée en  $\hbar\omega = 0$  pour simuler la diffusion inélastique ; ce choix facilite la convergence de l'affinement sans modifier de manière sensible l'importance de la contribution inélastique par rapport à l'intensité totale.

Bien que les propriétés entre les différentes composantes  $(\Delta, L_j)$  et les largeurs en transfert d'énergie évoluent avec la température, le modèle reste toujours applicable ; ceci va permettre de comparer les résultats lorsque le transfert de moment  $\hbar Q$  varie.

Le tableau II-25 rassemble par exemple toutes les valeurs des affinements à  $T = 570 \text{ K}$ .  $P_i(\Delta)$  et  $P_i(L_j)$  sont les fractions d'intensité des composantes du spectre en énergie.  $S_{0i}$  est l'aire sous le spectre, c'est-à-dire l'intensité expérimentale totale.  $r_i(L_j)$  sont les largeurs à mi-hauteur des lorentziennes. L'évolution en fonction de  $Q$  des paramètres suggère plusieurs remarques :

$\lambda = 10 \text{ \AA}$ . Lorsque  $Q$  augmente  $P_1(\Delta)$  décroît légèrement,  $P_1(L_1)$  reste approximativement constant et  $P_1(L_2)$  croît.

De même, les largeurs à mi-hauteur  $r_1(L_1)$  et  $r_1(L_2)$  augmentent plus ou moins rapidement.

$\lambda = 5 \text{ \AA}$ . Pour une variation toujours croissante de  $Q$ ,  $P_2(\Delta)$  décroît tandis que  $P_2(L_1)$  et  $P_2(L_2)$  croissent. Les largeurs à mi-hauteur  $r_2(L_1)$  et  $r_2(L_2)$  sont constantes ou augmentent légèrement.

Les composantes paraissent ne pas être les mêmes aux deux longueurs d'onde ; ceci est dû au fait que les spectres de diffusion ont été obtenus avec des largeurs de la résolution expérimentale et des domaines de transferts d'énergie différents.

$\lambda = 10 \text{ \AA}$

$Q(\text{\AA}^{-1})$	$\Delta$	$L_1$		$L_2$		$S_{01}$
	$P_1(\Delta)$	$P_1(L_1)$	$\frac{\Gamma_1(L_1)}{2} \text{ (meV)}$	$P_1(L_2)$	$\frac{\Gamma_1(L_1)}{2} \text{ (meV)}$	
0,377	0,85(4)	0,08(4)	0,007(5)	0,071(7)	0,21(4)	1,524(8)
0,479	0,85(2)	0,09(2)	0,011(4)	0,081(7)	0,25(4)	1,622(8)
0,598	0,84(2)	0,08(1)	0,018(6)	0,09(1)	0,26(5)	1,575(8)
0,709	0,82(1)	0,067(6)	0,028(8)	0,11(1)	0,33(5)	1,637(8)
0,870	0,82(1)	0,095(6)	0,028(4)	0,11(1)	0,38(6)	1,433(7)
0,959	0,82(1)	0,087(8)	0,035(7)	0,15(2)	0,48(9)	1,414(7)
1,007	0,80(1)	0,108(8)	0,037(6)	0,14(3)	0,55(15)	1,372(8)
1,056	0,82(1)	0,070(9)	0,03(1)	0,11(1)	0,32(7)	1,230(8)

$\lambda = 5 \text{ \AA}$

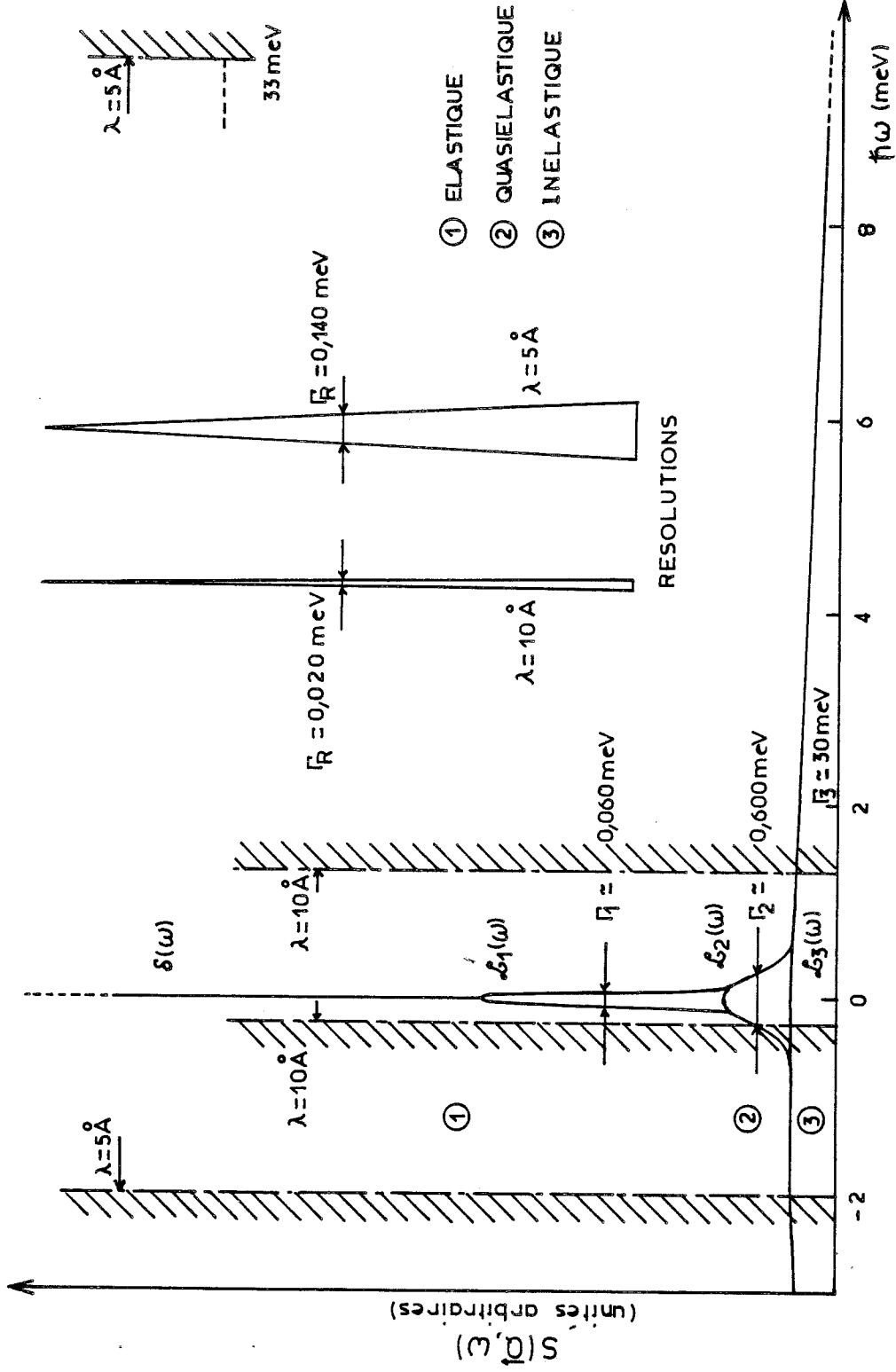
$Q(\text{\AA}^{-1})$	$\Delta$	$L_1$		$L_2$		$S_{02}$
	$P_2(\Delta)$	$P_2(L_1)$	$\frac{\Gamma_2(L_1)}{2} \text{ (meV)}$	$P_2(L_2)$	$\frac{\Gamma_2(L_2)}{2} \text{ (meV)}$	
0,219	0,88(1)	0,029(6)	0,66(20)	0,160(20)	20(3)	1,549(10)
0,755	0,823(7)	0,096(4)	0,36(3)	0,137(7)	11,3(9)	1,516(5)
0,960	0,764(6)	0,125(3)	0,42(2)	0,191(6)	10,5(5)	1,514(5)
1,198	0,729(6)	0,133(3)	0,49(2)	0,263(9)	12,1(6)	1,459(5)
1,422	0,707(7)	0,140(3)	0,51(2)	0,340(15)	14,6(7)	1,388(5)
1,743	0,661(7)	0,138(4)	0,43(2)	0,385(16)	14,4(7)	1,268(4)
1,923	0,656(6)	0,142(3)	0,54(2)	0,400(20)	16,6(9)	1,223(4)
2,018	0,666(6)	0,136(4)	0,47(2)	0,395(20)	15,6(9)	1,233(4)
2,117	0,668(7)	0,140(4)	0,61(3)	0,577(50)	22(2)	1,212(5)

$$\Delta = P_i(\Delta) \cdot \delta(\omega) \text{ et } L_j = P_i(L_j) \cdot \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_i(L_j)/2}{[\Gamma_i(L_j)/2]^2 + \omega^2}$$

T = 570 K

Orientation de l'échantillon : 135°

Tableau II-25



Influence de la résolution instrumentale sur IN5, en fonction de la longueur d'onde.

Figure II-44

La figure II-44 permet de mieux comprendre pourquoi les mêmes phénomènes de diffusion sont perçus autrement lorsque la longueur d'onde change. En plus d'un spectre de diffusion, sont schématisées les limites des fenêtres de transfert en énergie ainsi que les largeurs des résolutions.

Ainsi, à  $\lambda = 5 \text{ \AA}$ , la lorentzienne  $L_2$  du tableau II-25 décrit la composante  $\mathcal{L}_3(\omega)$  représentée sur la figure. A  $\lambda = 10 \text{ \AA}$ , la largeur de la fenêtre de transfert est de 1,6 meV ;  $\mathcal{L}_3(\omega)$ , dont la largeur à mi-hauteur est d'environ 30 meV, est alors assimilée à une droite dans le domaine d'énergie considéré et s'ajoute au fond continu. Les lorentziennes  $L_1$  à  $\lambda = 5 \text{ \AA}$  et  $L_2$  à  $\lambda = 10 \text{ \AA}$  ont des largeurs à mi-hauteur voisines et doivent décrire la composante  $\mathcal{L}_2(\omega)$  ; les écarts observés à  $\lambda = 10 \text{ \AA}$  sont probablement dus à la fenêtre de transfert plus étroite, limitée en particulier vers les pertes en énergie.

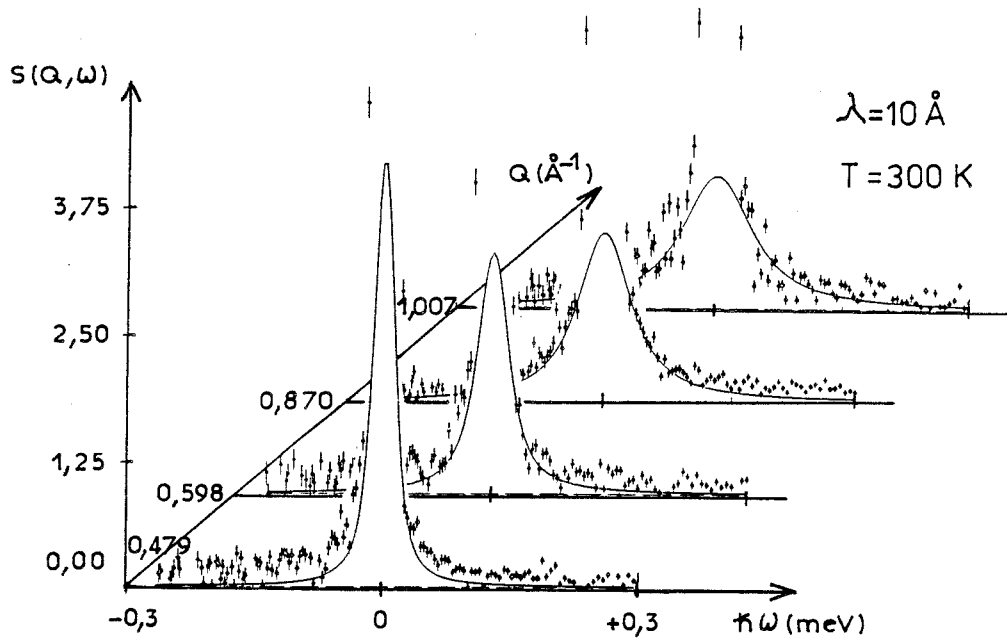
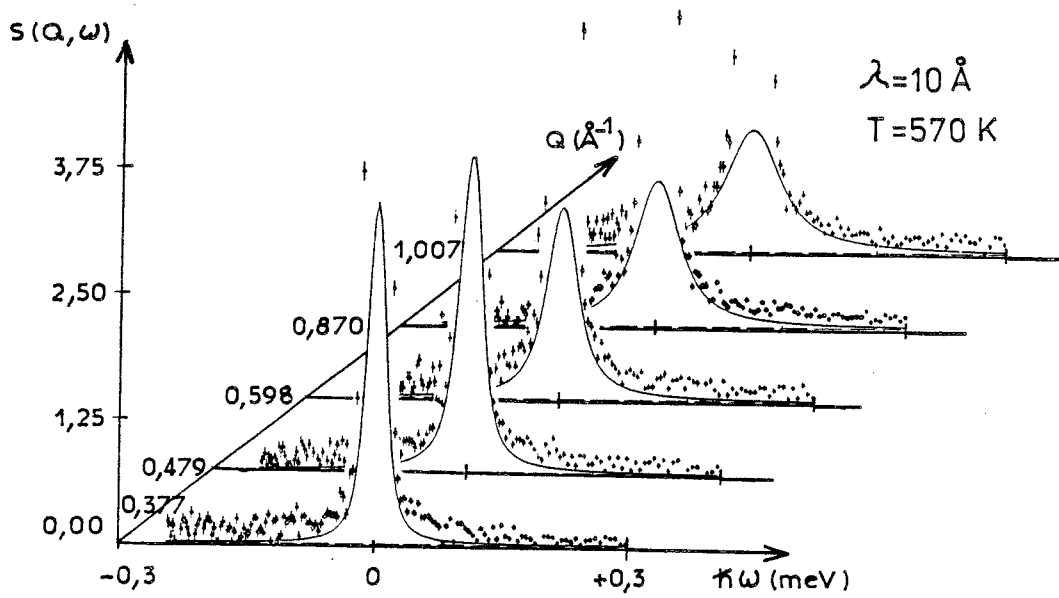
Enfin, la composante  $\mathcal{L}_1(\omega)$ , décrite à  $\lambda = 10 \text{ \AA}$  par la lorentzienne  $L_1$ , n'est pas visible à  $\lambda = 5 \text{ \AA}$ . La largeur de la résolution expérimentale est trop grande et ne permet pas de séparer cette composante du pic élastique auquel elle est assimilée.

En résumé, l'analyse des données de diffusion quasiélastique, provenant du spectromètre en temps de vol IN5 nous oriente vers un type de loi de diffusion qui comportera, outre un pic élastique de grande intensité, une composante étroite dont la largeur augmente avec  $Q$  et dont l'intensité reste constante (figure II-45), puis une deuxième composante dont la largeur reste à peu près constante mais dont l'intensité augmente avec  $Q$  (figure II-46). Cette contribution (élastique plus quasiélastique) se superposera à une très large composante probablement d'origine inélastique.

Ces résultats plus précis vont plus loin que ceux de l'étude qualitative qui ne prévoyaient qu'un simple mouvement de rotation alors que l'élargissement en fonction de  $Q$  de la largeur à mi-hauteur de  $\mathcal{L}_1(\omega)$ , observé à  $\lambda = 10 \text{ \AA}$ , laisse plutôt envisager une diffusion translationnelle et une rotation [86].

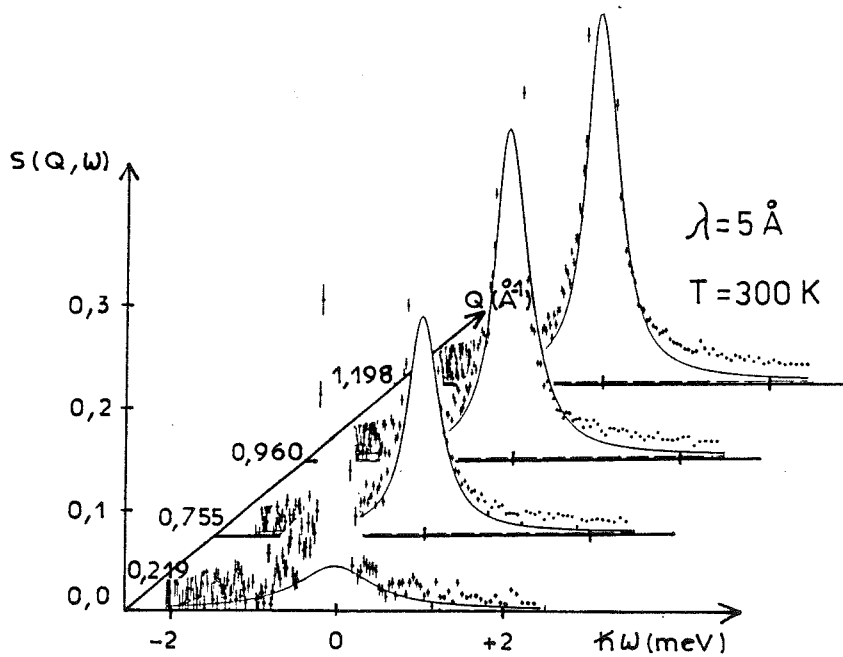
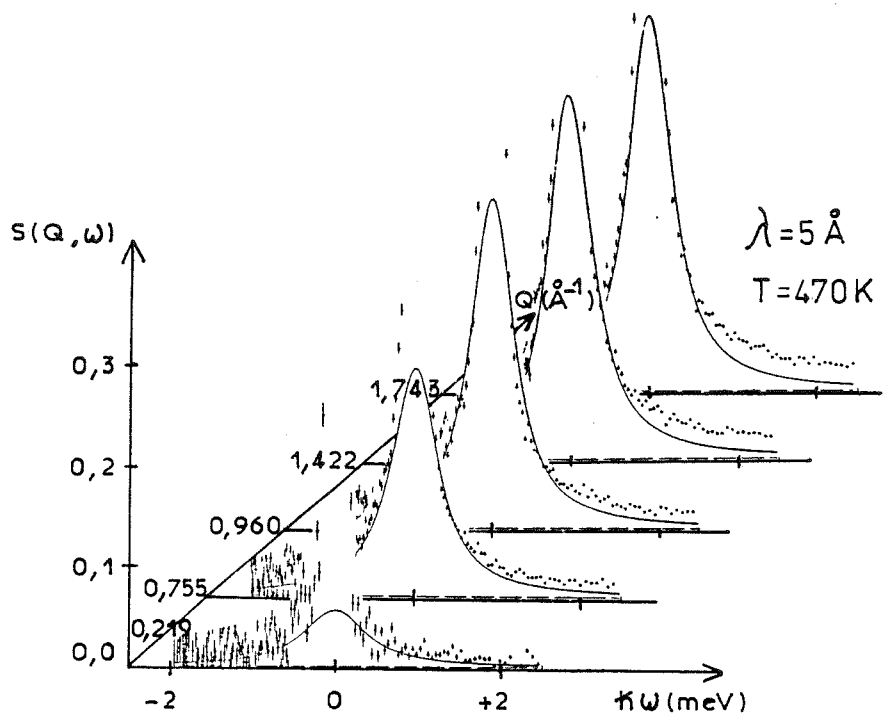
#### . Données à haute résolution

Plusieurs tentatives ont été faites pour extraire, à l'aide du programme WLI, une composante quasiélastique des spectres de diffusion provenant du spectromètre à haute résolution IN10. Mais, contrairement aux données du spectromètre en temps de vol, aucun affinement n'a pu converger malgré les différentes valeurs d'essais attribuées au paramètre définissant la largeur à mi-hauteur en énergie de la composante quasiélastique.



Composante quasiélastique étroite obtenue à  $T=300\text{K}$  et  $T=570\text{K}$ .  
La largeur à mi-hauteur varie avec  $Q$ .

Figure II-45



Composante quasiélastique large obtenue à  $T=300 \text{ K}$  et  $T=470 \text{ K}$ .  
L'intensité varie avec  $Q$ .

Figure II-46

### II - 3 - Modèle de loi de diffusion

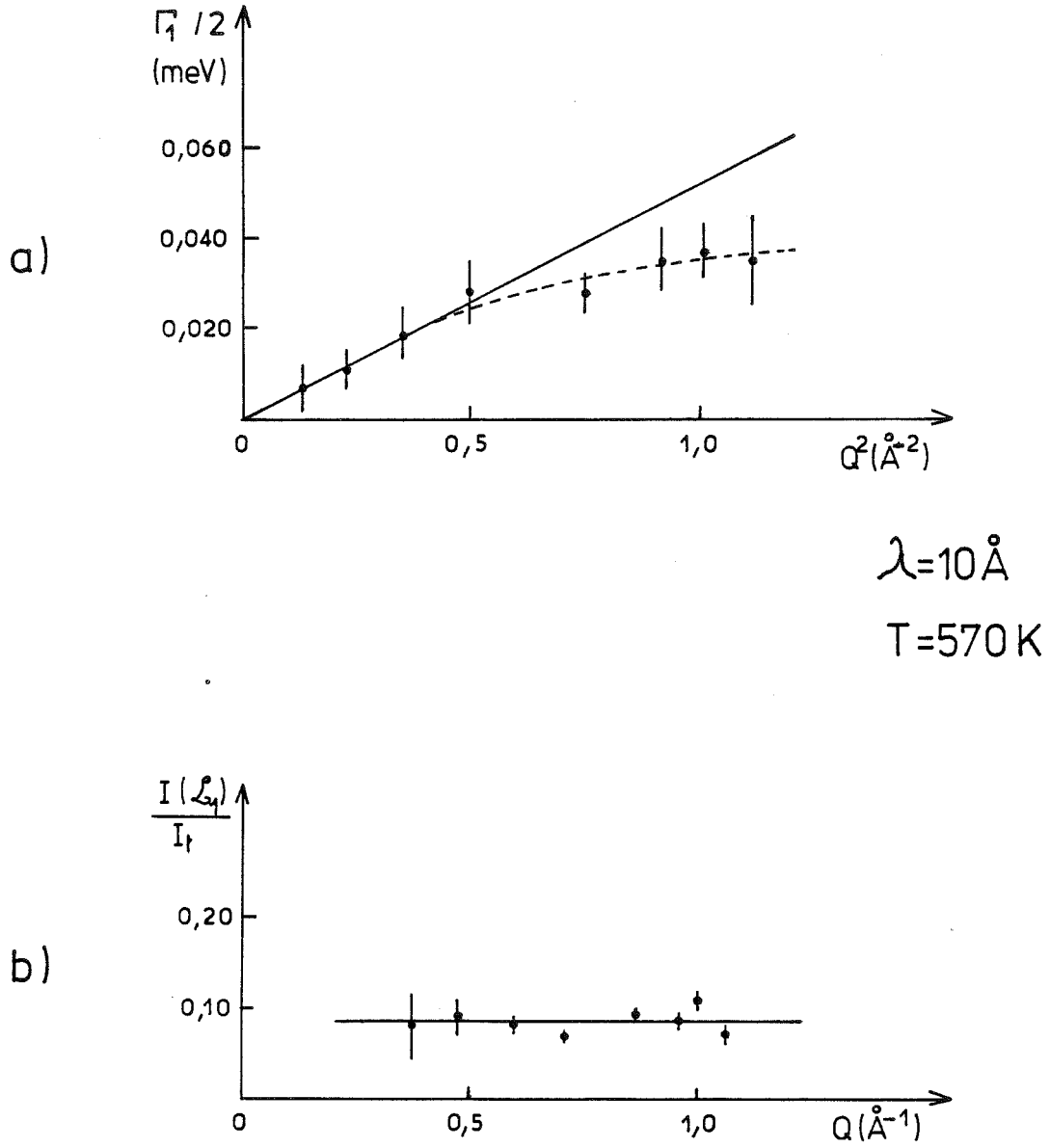
La discussion des résultats de diffraction neutronique (2ème partie, chapitre IV) conduit à l'existence de plusieurs sites cristallographiques occupés par l'atome d'hydrogène. Ils correspondent à plusieurs types de protons ; certains sont très liés (liaisons courtes) à des atomes d'oxygène du bloc spinelle et peuvent être considérés comme fixés à l'armature cristalline, d'autres sont moins liés et constituent des groupements protoniques comme des molécules d'eau ou des ions  $H_3O^+$ . Du point de vue dynamique, ces groupements ont la possibilité d'entreprendre des mouvements de rotation autour d'un axe. Les protons peu liés peuvent aussi diffuser par sauts de site à site à travers le réseau cristallin.

En diffusion quasiélastique incohérente, la situation se présente différemment selon qu'un même proton participe à plusieurs mouvements indépendants entre eux ou bien que ces mouvements soient effectués chacun par un type de proton particulier.

Dans le premier cas, il y a convolution des lois de diffusion correspondant à chaque mouvement, dans le deuxième il y a superposition des différentes lois (chapitre V, paragraphe I-1-2-3).

L'analyse faite au paragraphe précédent à  $T = 570^\circ K$  permet de discerner (dans la limite des échelles de temps considérées) trois catégories différentes de protons diffuseurs, ayant chacune un comportement dynamique propre. En effet, l'évolution des paramètres de la composante  $\mathcal{L}_1(\omega)$  en fonction de  $Q^2$  (c'est-à-dire de la lorentzienne  $L_1$  à  $\lambda = 10 \text{ \AA}$ ) est celle obtenue dans le cas de protons animés d'un seul mouvement diffusif (chapitre V, paragraphe I-1-2-1). La part de l'intensité due à cette composante par rapport à l'intensité totale diffusée reste constante et la largeur à mi-hauteur est proportionnelle à  $Q^2$  pour de faibles valeurs de  $Q$  (figure II-47).

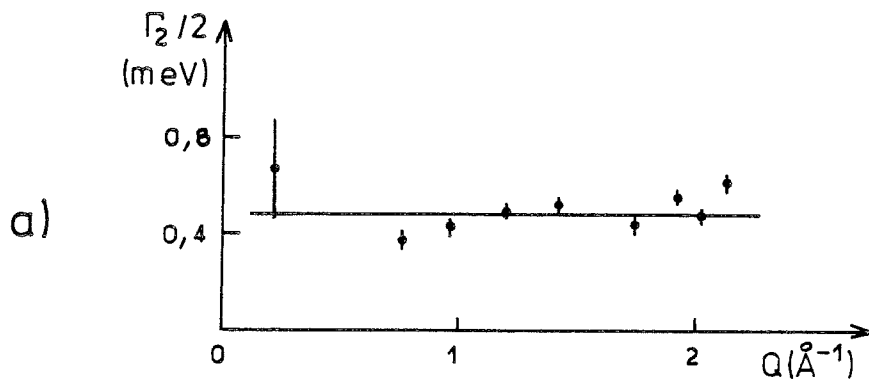
Par ailleurs, l'intensité du pic élastique, décroît alors que l'intensité de la composante  $\mathcal{L}_2$  croît avec  $Q$  et que sa largeur à mi-hauteur reste à peu près constante (figure II-48). Ce comportement est caractéristique d'un mouvement localisé de protons (chapitre V, paragraphe I-1-2-2). Cette deuxième catégorie de protons ne participe à aucune diffusion translationnelle visible ; dans le cas contraire, il y aurait convolution des lois de diffusion correspondant aux différents mouvements, ce qui se traduirait par un élargissement du pic élastique augmentant avec  $Q$ .



**Figure II-47**

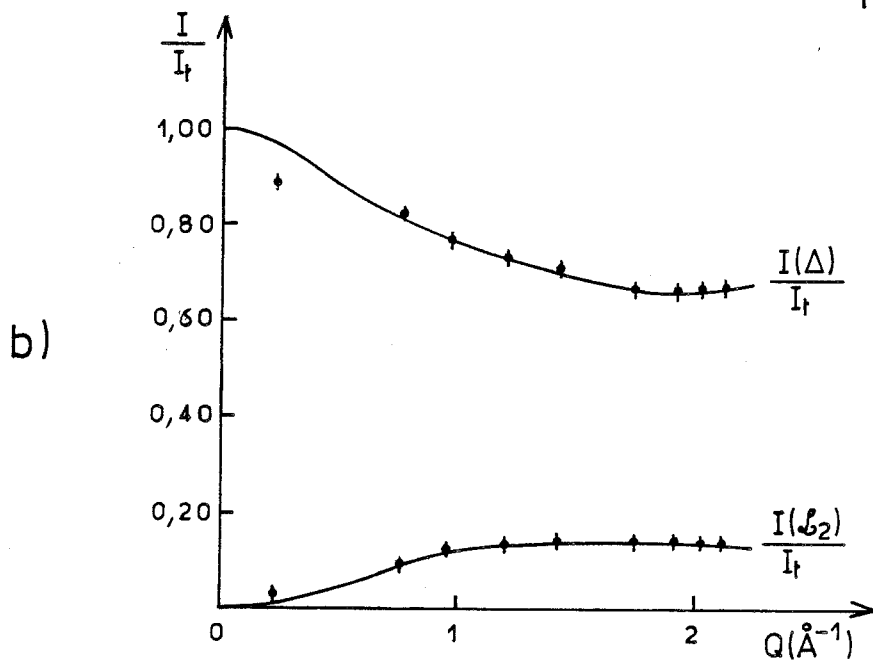
- a) demi-largeur à mi-hauteur de la lorentzienne  $L_1$  en fonction de  $Q^2$   
 b) intensité de la composante  $L_1$ , fraction de l'intensité totale en fonction de  $Q$





$\lambda = 5 \text{ Å}$

$T = 570 \text{ K}$



**Figure II-48**

- a) demi-largeur à mi-hauteur de la composante  $\mathcal{L}_2$  en fonction de  $Q$
- b) évolution en fonction de  $Q$ , des intensités relatives des composantes  $\Delta$  (élastique) et  $\mathcal{L}_2$  par rapport à l'intensité totale

Enfin, la lente décroissance de l'intensité du pic élastique suggère une troisième catégorie de protons qui seraient immobiles, c'est-à-dire très liés à l'armature cristalline, comme l'indique l'étude par diffraction.

Ces trois types de protons paraissent avoir des comportements bien séparés, tout au moins à l'intérieur des limites imposées par les résolutions expérimentales utilisées et par la précision des mesures.

La loi de diffusion totale sera la somme des contributions dues à ces trois catégories de protons.

### III - 3 - 1 - Diffusion translationnelle

Le choix du modèle de diffusion translationnelle des protons dans l'alumine  $\beta$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) est influencé par plusieurs hypothèses et par des constatations provenant de l'expérience :

- les protons diffuseurs sont supposés faire partie de ceux localisés par diffraction neutronique sur des sites bien définis. Ceci implique que le temps de résidence sur un site soit très grand, comparé au temps mis pour sauter d'un site à l'autre. C'est la situation la plus courante dans les solides cristallins,

- l'incertitude sur les types de sites concernés par la diffusion et l'exploration en  $Q$  limitée à  $1,1 \text{ \AA}^{-1}$  rendent inutile un modèle faisant intervenir la géométrie précise des sites comme celui de Chudley et Elliott [76].

Le modèle employé sera celui à deux états décrit notamment par Singwi et Sjölander [77]. Si le temps  $\tau'_0$  durant lequel la particule oscille est très grand par rapport au temps  $\tau'_1$  où elle diffuse, la loi de diffusion incohérente s'écrit :

$$S^I(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{(\Gamma/2)}{\omega^2 + (\Gamma/2)^2}$$

avec

$$\Gamma/2 = \frac{DQ^2 + (1 - e^{-2W})/\tau'_0}{1 + \tau'_0 DQ^2}$$

$D$  est la constante d'auto-diffusion et  $\tau'_0$  est en fait le temps séparant deux sauts consécutifs du proton (car  $\tau'_0 \gg \tau'_1$ ).

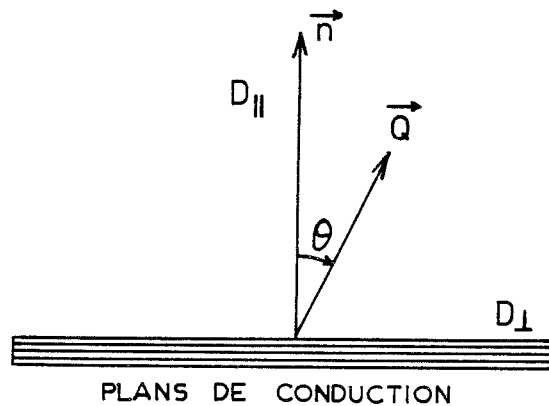
$2W = Q^2 \langle u^2 \rangle$  est le facteur de Debye-Waller.

Nous supposons que les distances de saut des protons sont grandes par rapport à l'amplitude de leurs vibrations autour des positions d'équilibre :  $\langle l^2 \rangle \gg \langle u^2 \rangle$  ;  $\langle l^2 \rangle$  est la moyenne quadratique des distances de saut. La largeur à mi-hauteur devient

$$\Gamma = \frac{2DQ^2}{1 + \tau_0' DQ^2}$$

Lorsque la diffusion est anisotrope, il est nécessaire d'introduire un tenseur d'auto-diffusion [87]. Si  $D_{||}$  et  $D_{\perp}$  sont les coefficients de diffusion parallèlement et perpendiculairement à la normale aux plans de conduction de l'alumine  $\beta''$ ,  $D$  doit être remplacé par  $(D_{||} \cos^2 \theta + D_{\perp} \sin^2 \theta)$ .

$\theta$  est l'angle entre  $\vec{Q}$  et la normale aux plans (figure II-49).



Composantes de la diffusion.

Figure II-49

Comme les protons sont supposés ne diffuser que dans les plans de conduction,  $D_{||} = 0$ .

Dans le cas d'un échantillon composé d'un ensemble de cristaux ayant leurs normales aux plans de conduction orientées dans la même direction, la largeur à mi-hauteur de la loi de diffusion translationnelle s'écrira donc :

$$\Gamma_T = 2 \cdot \frac{D_{\perp} Q^2 \sin^2 \theta}{1 + \tau_0' D_{\perp} Q^2 \sin^2 \theta}$$

Ce modèle est plus particulièrement adapté à la diffusion par sauts dans des liquides où les atomes sont fortement associés à leurs proches voisins. Il constitue néanmoins une bonne approximation dans le cas de structures désordonnées comme celle de l'alumine  $\beta''$ .

Lorsque  $Q \rightarrow 0$ ,  $\Gamma_T \rightarrow 2 D_{\perp} Q^2 \sin^2 \theta$  ; ce comportement est le même pour toutes les lois de diffusion translationnelle. Enfin ce modèle de diffusion permet d'obtenir de manière simple une évaluation de la distance moyenne des sauts ( $\langle l^2 \rangle^{1/2}$ ) et du temps  $\tau_0'$  les séparant. En effet, Einstein [88] a relié la constante de diffusion macroscopique au chemin suivi par les particules diffusantes :

$$D_{\perp} = \frac{\langle l^2 \rangle}{2n\tau_0'}$$

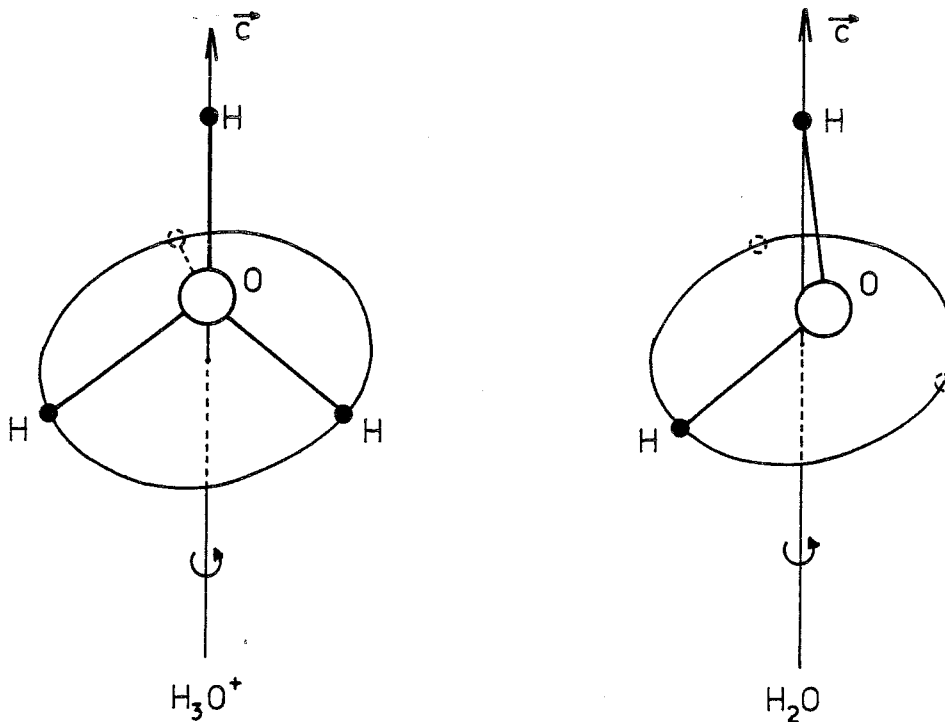
$n$  est la dimension de la diffusion. Dans le cas des échantillons d'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) où la diffusion est bidimensionnelle :

$$D_{\perp} = \frac{\langle l^2 \rangle}{4\tau_0'}$$

### III - 3 - 2 - Diffusion rotationnelle

La figure II-50 schématise l'orientation des molécules d'eau et des cations  $H_3O^+$  telle qu'elle a été décrite d'après les résultats de la diffraction neutronique.

L'atome d'hydrogène de la liaison O-H parallèle à l'axe  $\vec{c}$  est lui-même lié à un atome d'oxygène appartenant au bloc spinelle situé au-dessus de la zone de conduction.



Orientations de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  par rapport à l'axe  $\vec{c}$  de la structure cristalline.

Figure II-50

La présence de cet atome d'hydrogène de liaison conduit à une distance  $\text{O} \dots \text{O}$  très courte (2,51 Å) ; il y a donc très peu de chance pour qu'il participe à de la diffusion rotationnelle. S'il y a rotation de  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou de  $\text{H}_2\text{O}$ , elle se fera autour de l'axe  $\vec{c}$  et les protons se déplaceront sur un cercle perpendiculaire à  $\vec{c}$  entre trois sites équidistants (générés par l'axe ternaire de la structure).

De même des protons isolés peuvent aussi tourner autour de l'atome d'oxygène O(5) qui relie deux blocs spinelle entre eux (chapitre IV, paragraphe IV).

Barnes [83] puis Dianoux [82] ont développé le formalisme correspondant à la diffusion uniaxiale entre  $N$  sites équidistants. Lorsque les cristaux sont orientés dans une direction, comme c'est le cas pour notre échantillon (axe  $\vec{c}$ ), la loi de diffusion s'écrit :

$$S^R(\vec{Q}, \omega) = A_0(QR \sin \theta) \delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{N-1} A_n(QR \sin \theta) \frac{\tau_n}{1 + (\omega \tau_n)^2}$$

$$A_n(QR \sin \theta) = \frac{1}{N} \sum_{p=1}^N J_0(2QR \sin \theta \sin \frac{\pi p}{N}) \cos(n \frac{2\pi p}{N})$$

$$\tau_n = \tau_1 \frac{\sin^2 \frac{\pi n}{N}}{\sin^2 \frac{\pi}{N}} \text{ et } \tau_1 = \frac{\tau_0}{1 - (\cos 2\pi/N)}$$

$J_0$  est la fonction de Bessel d'ordre zéro  
 $\theta$  est l'angle entre l'axe  $\vec{c}$  et  $\vec{Q}$  (figure II-51) et  
 $R$  est le rayon du cercle de la rotation.

Lorsque la rotation s'effectue par sauts entre trois sites, la loi de diffusion est simplement la somme d'une fonction de Dirac et d'une lorentzienne :

$$S^R(\vec{Q}, \omega) = A_0(QR \sin \theta) \delta(\omega) + \frac{1}{\pi} [1 - A_0(QR \sin \theta)] \frac{\frac{3}{2\tau_0}}{\omega^2 + \left(\frac{3}{2\tau_0}\right)^2}$$

avec

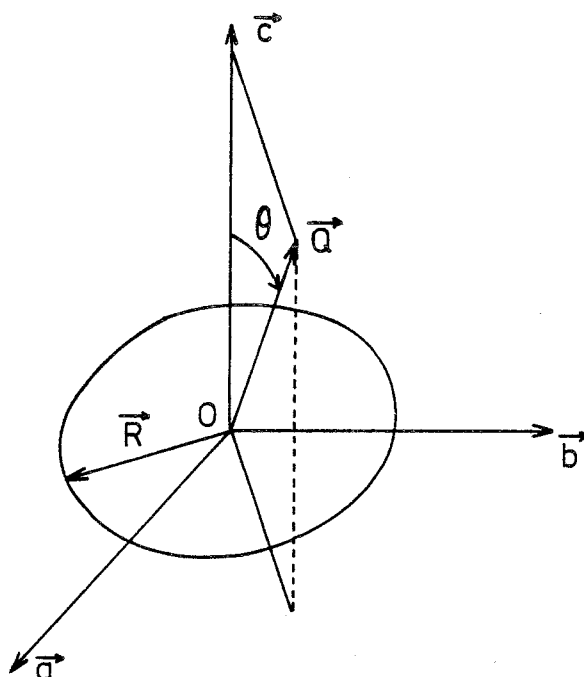
$$A_0(QR \sin \theta) = \frac{1}{3} [1 + 2J_0(QR \sqrt{3} \sin \theta)]$$

La forme de cette loi permet d'accéder facilement à la constante  $R$  et au temps caractéristique de la rotation,  $\tau_0$ .

Il peut être considéré comme le temps passé sur chaque site, c'est aussi le temps séparant deux sauts car ceux-ci sont supposés instantanés.

### III - 3 - 3 - Loi de diffusion totale

Chaque catégorie de protons correspond à une fraction du nombre total de protons de l'échantillon :



Diffusion uniaxiale dans le cas de cristaux orientés selon l'axe  $\vec{c}$ .

Figure II-51

$P_0$  = fraction de protons fixes, fortement liés à l'armature cristalline. Ils contribuent à la diffusion élastique

$P_R$  = fraction de protons animés d'un mouvement local de rotation

$P_T$  = fraction de protons participant à la diffusion translationnelle.

Et, par définition :  $P_0 + P_R + P_T = 1$

La loi de diffusion totale, décrivant la diffusion des protons dans l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ), pourra s'écrire :

$$S(\vec{Q}, \omega) = M e^{-2W} \left[ (P_0 + A_0 P_R) \delta(\omega) + P_T \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{\omega^2 + (\Gamma/2)^2} + P_R (1 - A_0) \frac{1}{\pi} \frac{\frac{3}{2\tau_0}}{\omega^2 + \left(\frac{3}{2\tau_0}\right)^2} \right] + K f(\omega) \cdot Q^2 + B \quad (1)$$

avec :

$$r/2 = \frac{D_{\perp} Q^2 \sin^2 \theta}{1 + \tau_0' D_{\perp} Q^2 \sin^2 \theta}$$

$$2W = Q^2 \langle u^2 \rangle$$

$\langle u^2 \rangle$  représente la somme des contributions provenant des vibrations en translation et torsion et des vibrations intramoléculaires.

En fait, la loi de diffusion correspondant aux vibrations, a la forme générale :

$$S^V(\vec{Q}, \omega) \approx e^{-Q^2 \langle u^2 \rangle} [\delta(\omega) + h(\vec{Q}, \omega)]$$

qui doit obéir à la condition de normalisation :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S^V(\vec{Q}, \omega) d\omega = 1$$

La convolution de  $S^V(\vec{Q}, \omega)$  avec les autres composantes de mouvement se traduira dans la région quasiélastique par la somme d'un terme ayant  $e^{-Q^2 \langle u^2 \rangle}$  en facteur et d'un terme faiblement variable avec  $\omega$  et proportionnel à  $Q^2$  [70,75] :  $f(\omega) \cdot Q^2$ .

Le terme B peut être dû à d'autres contributions inélastiques apparaissant comme un fond continu dans la région quasiélastique et les facteurs d'échelle M et K permettent de normaliser l'intensité calculée à celle mesurée.

Enfin, l'expression symétrique en Q et  $\omega$  de  $S(\vec{Q}, \omega)$  a été établie dans l'approximation classique ; dans la région des basses températures ou des énergies élevées, elle doit en toute rigueur être multipliée par le facteur " $\exp(\hbar\omega/2k_B T)$ ", afin de satisfaire au principe du bilan détaillé [89,90,91].

### III - 4 - Détermination des constantes physiques

Les paramètres de la loi de diffusion (1) sont ajustés par moindres carrés aux coefficients affinés des composantes, observées expérimentalement (tableau II-25) à l'aide du spectromètre en temps de vol IN5 :



Tableau II-26

T (K)	P <sub>0</sub>	P <sub>R</sub>	P <sub>T</sub>	$\frac{D_{\perp}}{2}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\tau'_0$ (s)	$\tau_0$ (s)	R (Å)	$\langle u^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ (Å)	M	K	B	$\langle l^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ (Å)
300	0,870(8)	0,082(2)	0,048(8)	$9(7) \times 10^{-6}$	$2(1) \times 10^{-12}$	$4,0(5) \times 10^{-12}$	1,06(6)	0,274(7)	3,87(4)	0,154(5)	0,388(13)	0,8(5)
370	0,812(17)	0,130(2)	0,058(17)	$25(9) \times 10^{-6}$	$9(2) \times 10^{-12}$	$3,7(5) \times 10^{-12}$	1,01(3)	0,291(9)	3,36(5)	0,159(2)	0,301(6)	3,0(7)
470	0,747(17)	0,188(2)	0,065(17)	$22(7) \times 10^{-6}$	$10(2) \times 10^{-12}$	$3,2(1) \times 10^{-12}$	1,03(6)	0,298(7)	2,79(4)	0,161(5)	0,302(11)	2,9(6)
570	0,733(11)	0,185(3)	0,082(11)	$11(3) \times 10^{-6}$	$9(2) \times 10^{-12}$	$2,1(3) \times 10^{-12}$	1,17(5)	0,341(6)	1,47(1)	0,174(14)	0,142(18)	2,0(5)
670	0,798(7)	0,181(5)	0,021(5)	-	-	$1,6(3) \times 10^{-12}$	1,25(8)	0,374(10)	1,06(1)	0,179(12)	0,102(15)	-

P<sub>0</sub> = Fraction de protons fixes

P<sub>R</sub> = fraction de protons animés d'un mouvement de réorientation

P<sub>T</sub> = fraction de protons animés d'un mouvement diffusif translationnel

D<sub>⊥</sub> = coefficient d'auto-diffusion (mouvement diffusif perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$ )

$\tau'_0$  = temps caractéristique du mouvement diffusif (sépare deux sauts consécutifs)

$\tau_0$  = temps caractéristique, sépare deux réorientations

R = Rayon du cercle sur lequel se réorientent les protons

$\langle u^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  = Vibration quadratique moyenne des protons

$\langle l^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  = Distance quadratique moyenne de diffusion translationnelle entre deux sauts consécutifs

B = Fond continu inélastique

M, K = Constantes de normalisation, reliées au nombre de diffuseurs

$$P_R(1-A_0) = \frac{P_2(L_1)}{P_2(\Delta) + P_2(L_1)} = \frac{P_1(L_2)}{P_1(\Delta) + P_1(L_1) + P_1(L_2)}$$

$$P_T = \frac{P_1(L_1)}{P_1(\Delta) + P_1(L_1) + P_1(L_2)}$$

$$\frac{D_{\perp} Q^2 \sin^2 \theta}{1 + \tau_0' D_{\perp} Q^2 \sin^2 \theta} = \frac{\Gamma_1(L_1)}{2}$$

$$\frac{3}{2\tau_0} = \frac{\Gamma_2(L_1)}{2}$$

$$Me^{-2W} = [P_2(\Delta) + P_2(L_1)] \times S_{02}$$

$$KQ^2 + B = P_2(L_2) \times S_{02}$$

La première expression permet de déterminer les paramètres R et  $P_R$  par affinement des coordonnées du premier maximum de la fonction :  $P_R [1-A_0(QR \sin \theta)]$ .

$P_T$  est déduit aisément de la deuxième relation et la part des protons fixes est égale à :  $P_0 = 1 - (P_R + P_T)$ , par définition.

Les deux dernières expressions sont obtenues après intégration par rapport à  $\hbar\omega$  des spectres de diffusion et de leurs composantes.

Tous ces paramètres définissant le modèle de diffusion ont été optimisés et sont réunis dans le tableau II-26.

La figure II-47 montre l'accord entre le modèle affiné et les points expérimentaux à  $T = 570$  K pour  $P_T = \frac{I(L_1)}{I_{\text{totale}}}$  et  $\Gamma_1(L_1)$ , qui caractérisent la composante de diffusion translationnelle.

Le facteur de structure élastique incohérent (E.I.S.F.) de la loi de diffusion totale est égal à  $(P_0 + A_0 P_R)$  et contient les informations concernant la géométrie du mouvement. Il est la somme d'un terme constant dû aux protons fixes et d'un terme contenant  $A_0$  dont la variation en fonction de  $Q$  traduit la géométrie de la rotation des protons.

L'accord entre le modèle (rotation à 3 sites) et les valeurs expérimentales n'apparaît pas excellent (figure II-52a). En fait, la fraction  $P_R$  de protons en rotation est faible par rapport à la fraction  $P_O$  de protons fixes et l'extraction du terme  $A_O$  devient imprécis, ce qui ne veut pas dire que le modèle à 3 sites soit faux car l'accord global est très bon. En extrapolant à  $Q = 0$ , on obtient par exemple, à  $T = 470 \text{ K}$  :

$$\begin{aligned} A_O \text{ calculé} &= 1 \\ A_O \text{ observé} &\approx 0,85 \end{aligned}$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned} (P_O + A_O P_R) \text{ calculé} &= 0,93 \\ (P_O + A_O P_R) \text{ observé} &= 0,91 \end{aligned}$$

L'essai d'autres modèles possibles n'a pas conduit à un meilleur accord.

Il faut néanmoins remarquer que les écarts observés sur la figure II-52a sont caractéristiques d'effets provoqués par de la diffusion multiple [92]. Ainsi, un neutron qui a été diffusé une première fois peut subir d'autres diffusions ultérieures avant de ressortir de l'échantillon, ce qui va modifier l'allure des spectres de diffusion. Une des conséquences sera, par exemple, la diminution de la valeur expérimentale de l'E.I.S.F. aux faibles valeurs de  $Q$ , accompagnée d'une largeur quasi-élastique plus grande. Le problème de la diffusion multiple a été étudié en détail et plusieurs types de corrections sont proposés [93 à 96]. Par ailleurs, l'importance de la diffusion multiple diminue lorsque le coefficient de transmission de l'échantillon augmente ; elle devient très faible au-dessus de 90 %, ce qui est notre cas. Aucune correction n'a donc été effectuée et c'est certainement un effet résiduel qui est observé sur nos résultats.

La valeur quadratique moyenne des vibrations du proton sur son site ( $\langle u^2 \rangle$ ) est obtenue pour chaque température, à partir des courbes de la figure II-52b.

Les constantes physiques du modèle de diffusion ont été déterminées à partir de composantes quasiélastiques qui représentent une faible partie du spectre expérimental, la contribution essentielle étant celle du pic élastique très important. Il est donc normal que les erreurs sur les valeurs de ces constantes soient quelquefois

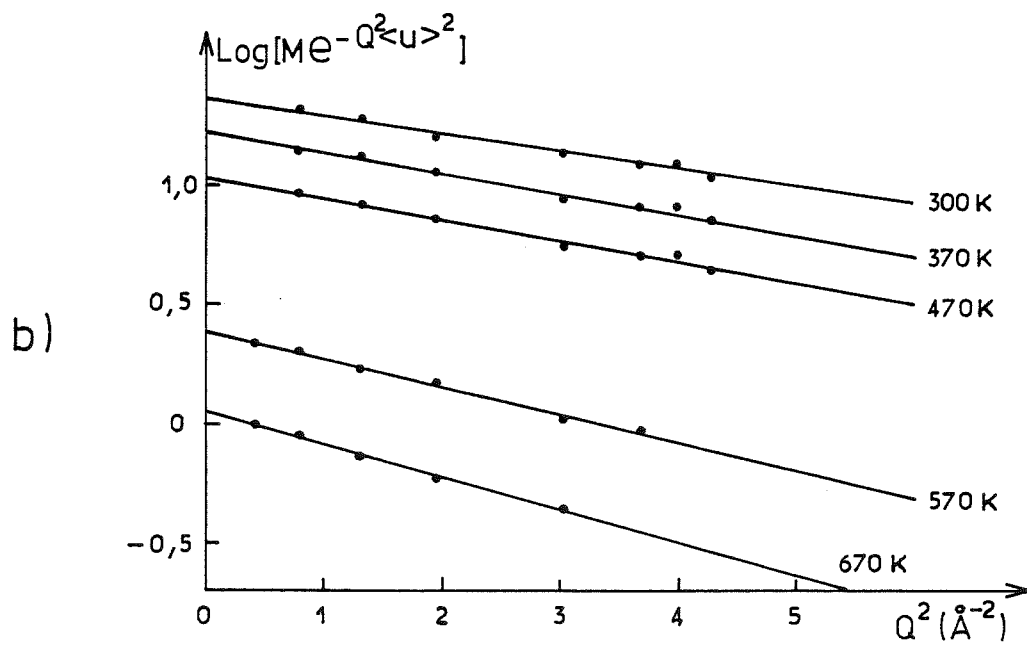
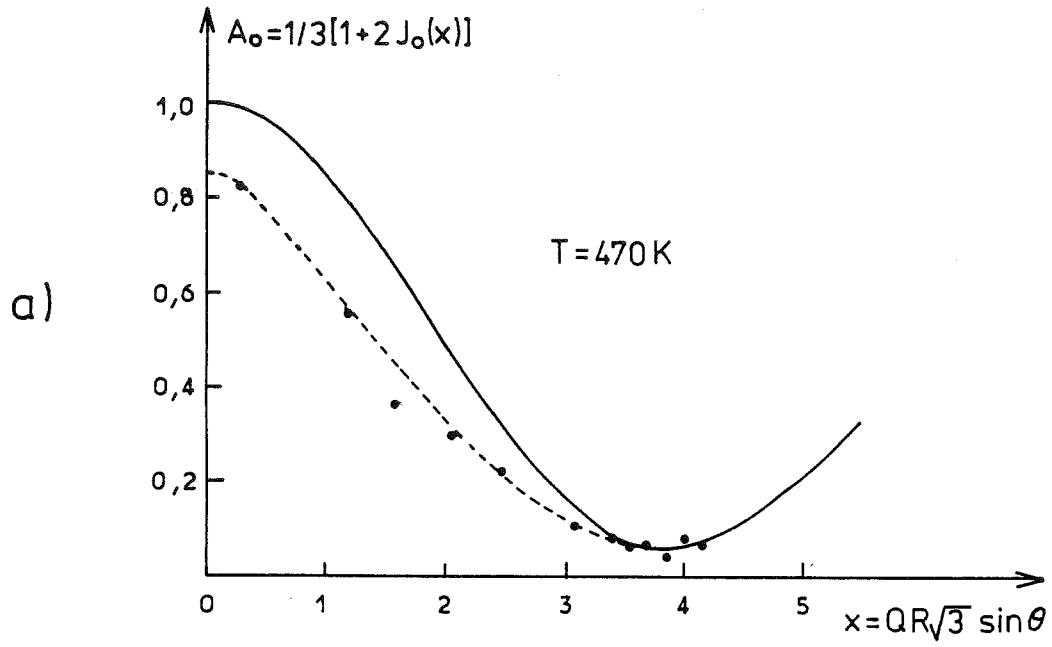


Figure II-52

élevées. Celles-ci vont cependant nous permettre de mieux comprendre comment les protons peuvent se mouvoir à l'intérieur des régions de conduction de l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ).

. Loi de diffusion à haute résolution

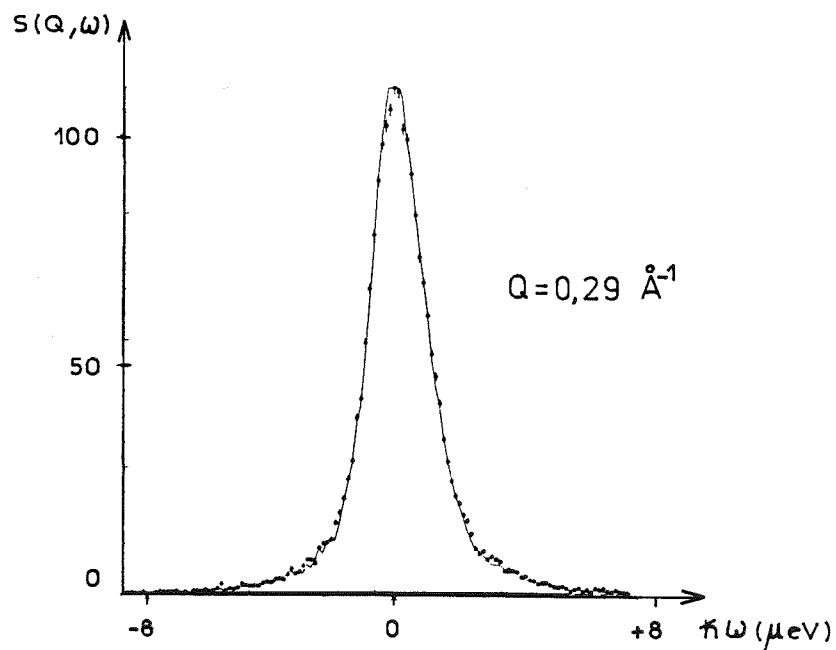
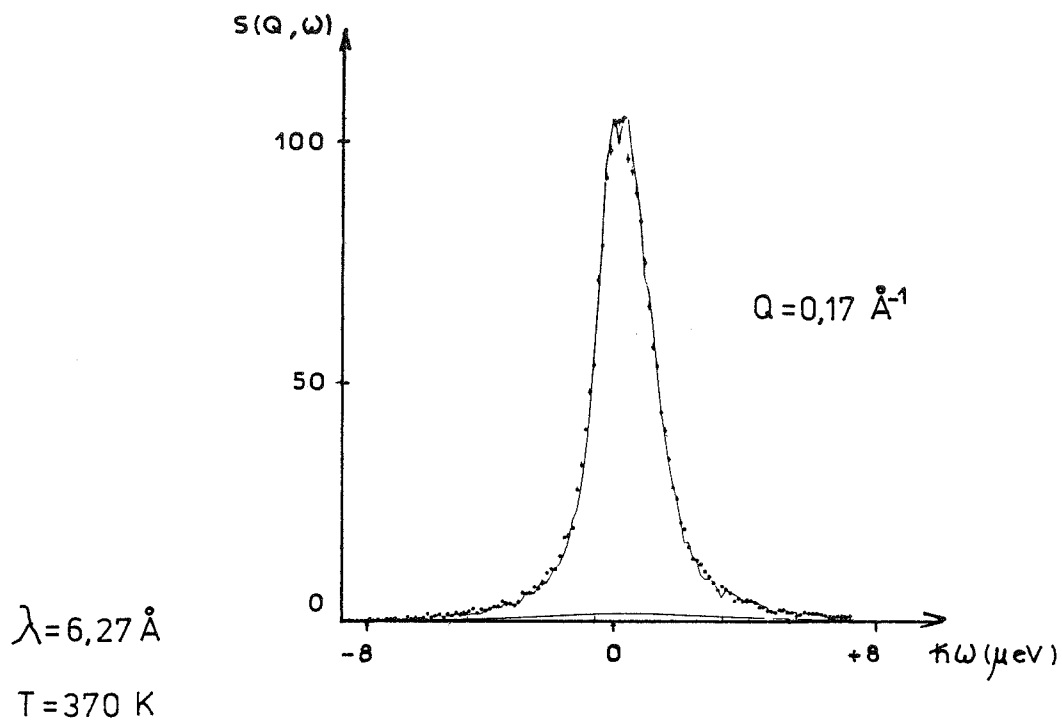
Contrairement à ce qui précède, le traitement des données provenant du spectromètre IN10 n'a donné lieu à aucun résultat tangible. Néanmoins, il est intéressant de comparer les spectres de diffusion à haute résolution de ce spectromètre avec la loi de diffusion totale, calculée à partir des constantes physiques, elles-mêmes déduites des résultats à moyenne résolution du spectromètre IN5. Ceci permet de vérifier à posteriori que la loi de diffusion trouvée est aussi compatible avec les données obtenues à haute résolution.

Les caractéristiques expérimentales du spectromètre IN10 étant une résolution de  $1 \mu\text{eV}$ , et une fenêtre en transfert d'énergie de  $\pm 8 \mu\text{eV}$ , la loi de diffusion apparaît artificiellement simplifiée : la composante due aux mouvements de réorientation est trop large ( $\sim 500 \mu\text{eV}$ ) et sa contribution est confondue avec le fond continu. Le modèle de diffusion se résume ainsi, à la somme d'une composante élastique (pic de Dirac) et d'une composante quasiélastique (lorentzienne) induite par le mouvement diffusif.

La figure II-52' montre le bon accord entre les spectres expérimentaux et le modèle théorique (où seul le paramètre de la contribution élastique a été ajusté) pour deux valeurs faibles du transfert de moment ; cet accord ne peut que confirmer la validité du modèle de diffusion.

Les contributions quasiélastiques du modèle sont aussi représentées sur la figure, et si, à  $Q = 0,17 \text{ \AA}^{-1}$  la composante due au mouvement diffusif est encore visible bien que très faible, elle est presque confondue avec le fond continu dès  $Q = 0,29 \text{ \AA}^{-1}$ . Les largeurs à mi-hauteur en énergie sont respectivement de  $2,8 \mu\text{eV}$  et de  $8,9 \mu\text{eV}$  ; la composante la plus étroite devrait donc être facilement détectable et seule la faible proportion de protons mis en jeu (6 %) l'en empêche.

Une autre raison probable qui rend impossible l'extraction de la composante quasiélastique d'après les données de IN10, alors qu'elle était possible à partir des spectres de IN5, est l'allure de la résolution instrumentale, proche d'une



Loi de diffusion totale (en trait plein) comparée aux données expérimentales à haute résolution. La contribution quasiélastique est à peine visible au-dessus du fond continu.

Figure II-52'

lorentzienne. Cette fonction de résolution décroît très lentement et est tronquée par les limites de la fenêtre en transfert d'énergie ; il en résulte une imprécision lorsque la loi de diffusion est convoluée avec cette résolution expérimentale. Imprécision d'autant plus sensible que la composante à extraire est faible.

#### IV - DISCUSSION. RELATION ENTRE LES ETUDES STATIQUES ET DYNAMIQUES

##### IV - 1 - Anisotropie du mouvement localisé

La différence marquée entre les intensités quasiélastiques correspondant aux deux orientations perpendiculaires de l'échantillon, et l'existence de liaisons O-H, plus fortes au voisinage des blocs spinelle, nous ont fait choisir un modèle où seuls les protons du plan de conduction participent à la diffusion rotationnelle autour de l'axe  $\vec{c}$ .

Afin de confirmer le choix de ce modèle de rotation anisotrope, nous avons comparé la loi de diffusion avec le spectre expérimental en orientant successivement l'échantillon à 135 et à 45 degrés par rapport au faisceau incident. L'angle  $\theta$  que fait le vecteur  $\vec{Q}$  avec la normale à l'échantillon dépend de l'orientation  $\alpha$  et de l'angle de diffusion  $\phi$  suivant la relation :

$$\theta = 180^\circ - \alpha + \phi/2$$

Par exemple, si  $\phi = 90^\circ$  et  $Q = 1,777 \text{ \AA}^{-1}$ , les valeurs de :

$$A_0(QR \sin \theta) = 1/3 [1 + 2 J_0(QR \sqrt{3} \sin \theta)]$$

correspondant aux deux orientations perpendiculaires seront respectivement :

$$1/3 [1 + 2 J_0(QR \sqrt{3})] \text{ et } 1$$

Les deux spectres étaient obtenus à  $T = 670 \text{ K}$  et  $\lambda = 5 \text{ \AA}$ , avec un angle de diffusion  $\phi = 88^\circ$  (pour des raisons expérimentales pratiques).

Nous avons vu qu'à cette longueur d'onde, la composante translationnelle est beaucoup moins large que la résolution expérimentale et est assimilée à une fonction de Dirac. L'E.I.S.F. apparent est donc, d'après la loi de diffusion (1), égal à

$$P_0 + A_0 P_R + P_T$$

Tableau II-27

Orientation de l'échantillon	135°	45°
E.I.S.F. théorique (d'après la loi de diffusion)	0,831	~ 1
E.I.S.F. expérimental (d'après l'extraction des composantes)	0,836(7)	0,98(1)

Le tableau II-27 permet de comparer l'E.I.S.F. calculé à partir des paramètres affinés du modèle, à celui obtenu en faisant le rapport des intensités des composantes expérimentales. On constate que la loi de diffusion anisotrope, établie d'après les données provenant d'un échantillon orienté à 135°, reste toujours très bien vérifiée à 45° (mais un accord aussi bon entre valeurs expérimentales et théoriques est probablement fortuit). La diffusion rotationnelle s'effectue bien, essentiellement, sur un cercle à l'intérieur de la région de conduction et perpendiculairement à l'axe  $\vec{c}$ .

#### IV - 2 - Importance relative des mouvements

Comme l'indiquait qualitativement l'expérience, la part des protons fixes par rapport à l'armature cristalline de l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) est très importante : entre 87 % à température ambiante et 73,3 % à 570 K. Cette proportion est plus faible dans le cas de l'alumine  $\beta$ -( $H_3O^+$ ) où seulement 74 % de protons sont fixes à 291 K et 56 % entre 395 K et 485 K [29].

A 670 K, cette part remonte à 80 % pour la phase  $\beta''$  ; ceci s'explique par le départ de la structure des protons les moins liés. En effet, les résultats de l'analyse thermogravimétrique (chapitre II) indiquait une première désorption d'eau entre 470 K et 570 K ; le nombre d'atomes d'hydrogène localisés par diffraction neutronique, lui aussi, est plus faible à 620 K. De même, l'intensité totale mesurée en diffusion quasiélastique des neutrons diminue fortement entre 470 K et 570 K ; or, elle est obtenue par intégration du spectre en  $\omega$  et est directement proportionnelle au nombre de protons diffuseurs. Ceci se traduit par la nette diminution des coefficients M et B du tableau II-26.



Il est difficile de comparer les proportions des différents types de protons trouvées par diffusion quasiélastique avec les résultats obtenus par diffraction ; d'une part, il n'est pas possible d'affirmer que tous les protons ont été localisés dans la structure ne serait-ce qu'à cause de leurs mouvements, et d'autre part, la diffraction ne considère que les protons durant leur temps de résidence sur un site et seules des considérations d'environnement et l'allure des densités nucléaires peuvent laisser présager de la mobilité d'un proton dans le cadre d'une étude structurale.

Le nombre de protons qui tournent localement est approximativement deux fois plus grand que le nombre de protons qui diffusent à travers le réseau. La diffusion translationnelle ne concerne donc qu'une fraction très faible de protons (entre 5 et 8 %). A 670 K, le signal quasiélastique correspondant était trop faible pour en tirer des paramètres de diffusion et la très petite fraction indiquée ( $\sim 2\%$ ) est déduite d'après la part des autres protons. Ces faibles proportions expliquent pourquoi la diffusion du proton dans l'alumine  $\beta$  ou  $\beta''$  n'a pu être mise en évidence dans d'autres expériences quasiélastiques [28,29,97,98].

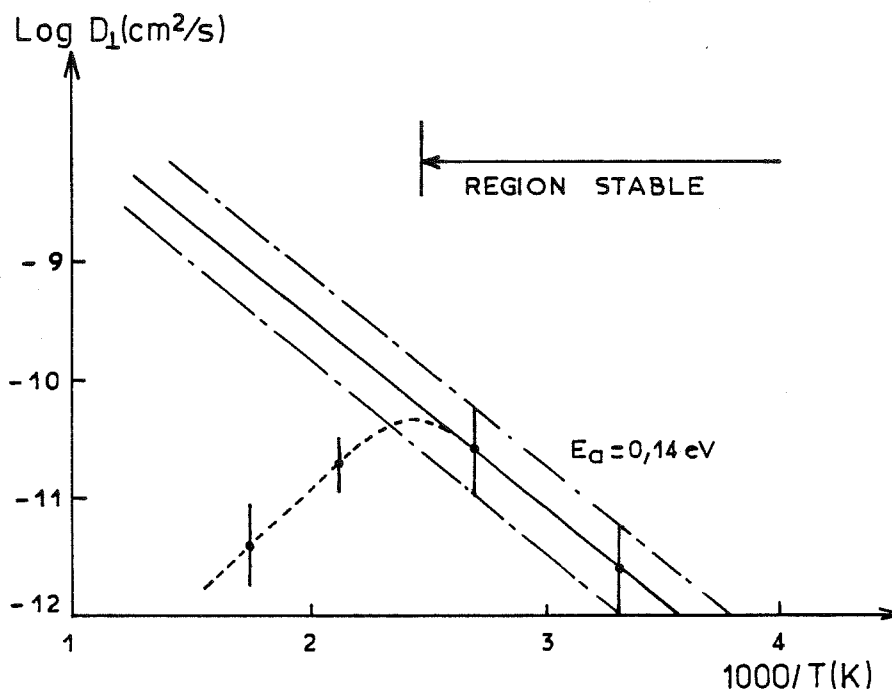
#### IV - 3 - Diffusions translationnelle et rotationnelle

##### IV - 3 - 1 - Mouvement de translation

A partir de la composante due à la diffusion translationnelle, un coefficient d'autodiffusion  $D_{\perp}$  a pu être déduit pour quatre températures entre 300 K et 570 K. (A 670 K, le phénomène de diffusion devient négligeable à cause du manque de protons). Les valeurs de  $D_{\perp}$  varient entre 0,9 et  $2,5 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s et sont comparables à celles trouvées habituellement pour la diffusion de l'hydrogène dans les métaux [99]. Il en est de même pour les valeurs des temps de résidence sur chaque site  $\tau_0'$ . Contrairement à  $D_{\perp}$  (lié directement à la pente à l'origine de la longueur à mi-hauteur en fonction de  $Q^2$ ), les valeurs de  $\tau_0'$  dépendent du modèle choisi ; elles évoluent dans notre cas de 2 à  $10 \times 10^{-12}$  s. Par ailleurs, la dépendance en température de  $D_{\perp}$  ne suit pas une loi d'Arrhenius pour l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ). La figure II-53 montre la non linéarité de  $\text{Log } D_{\perp}$  qui est essentiellement liée à l'instabilité du composé à partir de 450 K ; la désorption d'une partie de l'eau après cette température modifie profondément l'environnement des protons restants ainsi que les forces locales agissant sur eux.

Il est toutefois possible d'estimer l'énergie d'activation du processus de diffusion translationnelle en supposant que, dans la région stable entre 300 K et 450 K,  $D_{\perp}$  vérifie l'équation :

$$D_{\perp} = D_{\perp 0} \exp(- E_{aT} / kT)$$



Variation du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

Figure II-53

La pente de la droite, obtenue à partir de deux valeurs expérimentales seulement, conduit à une énergie d'activation approximative :  $E_{aT} \approx 0,14 \text{ eV}$ . Cette valeur est faible (du même ordre que celles déterminées dans le cas des hydrures métalliques). Elle paraît plus en accord avec un mécanisme de conduction par sauts de protons individuels plutôt que par diffusion d'un cation plus gros comme  $\text{H}_3\text{O}^+$ , qui doit surmonter une barrière d'énergie potentielle plus élevée pour pouvoir se déplacer. Les dimensions des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{K}^+$  sont semblables et à titre de comparaison, les énergies d'activation sont  $E_a = 0,30 \text{ eV}$  pour l'alumine  $\beta\text{-K}^+ [100]$  et  $E_a = 0,20 \text{ eV}$  pour l'alumine  $\beta''\text{-K}^+ [101]$ .

La longueur moyenne des sauts est calculée à partir de la relation :

$$\langle l^2 \rangle = 4 \tau'_0 D_{\perp}$$

A 300 K, les protons ne parcourent en moyenne que 0,8 Å entre deux positions de repos. Cette distance est relativement faible et signifie que dans l'alumine  $\beta$ -(H<sup>+</sup>,H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), les protons n'ont pas assez d'énergie thermique à température ambiante pour atteindre des sites plus éloignés sans être captés par les plus proches voisins. Ils peuvent néanmoins diffuser grâce à une énergie d'activation peu élevée.

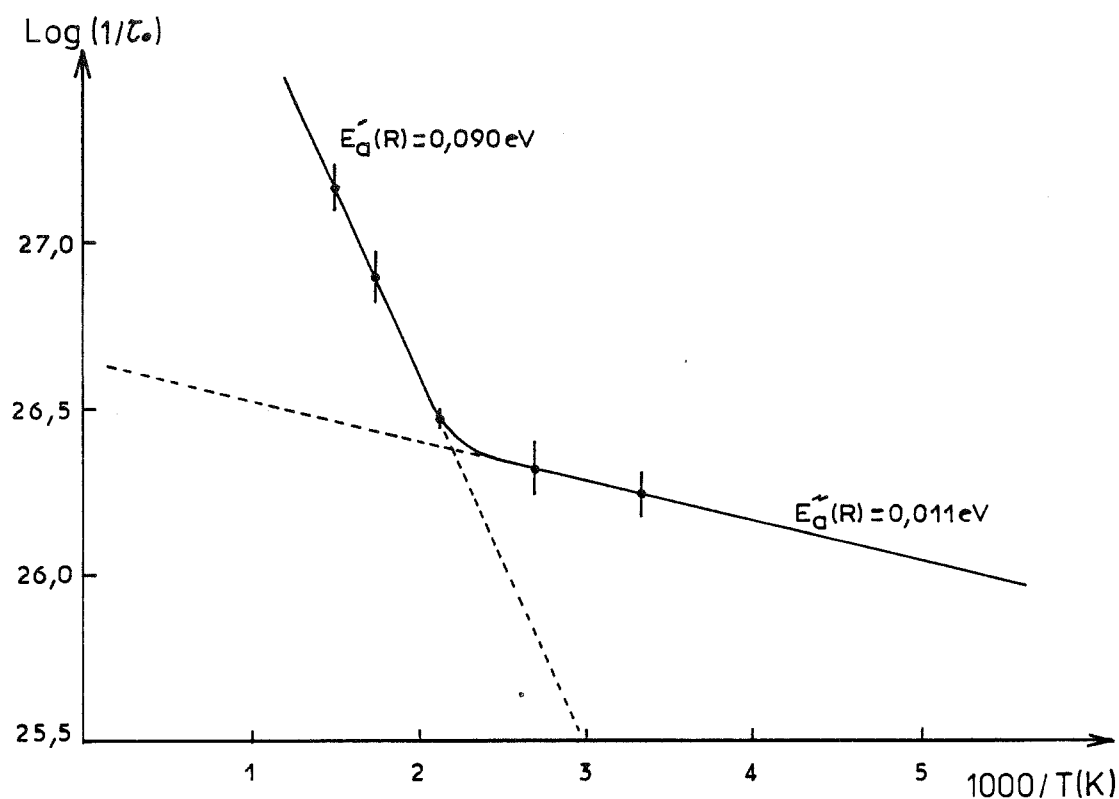
Ensuite, à 370 K et 470 K, les protons acquièrent une énergie thermique suffisante pour franchir les premières barrières de potentiel plus faibles ; la distance de saut devient à peu près constante et est d'environ 3 Å. Enfin, à 570 K, lorsque la première désorption d'eau débute, la longueur moyenne des sauts diminue malgré l'augmentation de l'énergie thermique et atteint 2 Å ; nous verrons que ceci est probablement lié à la désorption.

#### IV - 3 - 2 - Mouvement de rotation

L'application du modèle de diffusion rotationnelle, par sauts au hasard entre trois sites équidistants, conduit à des valeurs de  $\tau_0$  (temps moyen de résidence sur chaque site), variant entre  $4 \times 10^{-12}$  s à 300 K et  $1,6 \times 10^{-12}$  s à 670 K. Ces valeurs sont très voisines de celles trouvées par Lassègues et al. [29] dans leur étude par diffusion quasiélastique de l'alumine  $\beta$ -(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) et qui varient entre  $5 \times 10^{-12}$  s à 291 K et  $2,04 \times 10^{-12}$  s à 485 K. Par contre, Axe et al. [28] ont obtenu des temps de résidence un peu plus courts dans le cas de la réorientation des cations NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de l'alumine  $\beta$ -(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), entre  $10^{-12}$  s à 300 K et  $6,3 \times 10^{-13}$  s à 473 K.

Comme pour la diffusion translationnelle par sauts discrets, la possibilité de réorientation dépend de la barrière de potentiel à franchir pour aller d'un site à l'autre. Il est donc généralement vérifié que les fréquences de sauts évoluent en fonction de la température suivant une loi d'Arrhénius :

$$\left(\frac{1}{\tau_0}\right) = \left(\frac{1}{\tau_{00}}\right) \exp(-E_{aR}/kT)$$



Variation de la fréquence des sauts en fonction de l'inverse de la température.

**Figure II-54**

La courbe de la figure II-54 indique que cela n'est pas vrai dans le cas de l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) ; comme pour le coefficient d'auto-diffusion, il y a un changement de pente très marqué vers 450 K, où commence la première désorption d'eau. Le modèle de diffusion ne décrit qu'un type de mouvement de rotation à trois sites ; en fait, les résultats concernant la structure cristallographique laissent supposer qu'il peut y avoir dans la région de conduction, des rotations de protons autour de l'atome d'oxygène O(5), qui relie les blocs spinelle, et autour des sites tétraédriques

"Tétra" (figure II-21c, page II-56). Les sites sont différents et les protons forment probablement des molécules d'eau ou des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  avec l'atome d'oxygène du site tétraédrique. Les résultats de l'étude par diffraction ont aussi indiqué qu'à 620 K, après désorption de ces molécules d'eau, perpendiculaires au plan de conduction, seuls ne subsistaient que des protons pouvant tourner autour de l'atome O(5).

Il est donc probable qu'il y ait en réalité, à température ambiante, une superposition de deux mouvements de rotation dus à des protons différents : un mouvement lent autour du site O(5) et un mouvement de rotation rapide des molécules d'eau autour des sites tétraédriques. Ce dernier mouvement disparaît avec la désorption d'eau, à plus haute température. La faiblesse du signal quasiélastique n'a pas permis de séparer ces deux mouvements grâce à un modèle plus précis. Par contre, cette superposition de mouvements peut expliquer la légère variation en fonction de Q de la largeur à mi-hauteur de la composante rotationnelle expérimentale à certaines températures.

Suivant l'hypothèse précédente, il est alors possible d'extrapoler deux droites pour en déduire les énergies d'activation correspondantes :  $E'_{aR} = 0,090$  eV pour le mouvement lent autour du site O(5) et  $E''_{aR} = 0,011$  eV pour le mouvement plus rapide des molécules d'eau ou de  $\text{H}_3\text{O}^+$  autour du site "Tétra". Les valeurs habituellement rencontrées dans le cas de réorientations de protons par sauts s'échelonnent entre 0,12 eV et 0,02 eV [89,102,103,104].

L'énergie d'activation du processus rapide de diffusion rotationnelle par sauts est donc très faible et le proton mobile de la molécule d'eau peut sauter très facilement de son site à l'un des deux autres sites équivalents. La barrière de potentiel entre deux sites est peu élevée et ainsi, chaque réorientation de la molécule d'eau ne nécessite qu'une faible énergie thermique.

La comparaison des distances obtenues par diffraction et des valeurs du rayon de rotation (R) du modèle de diffusion confirme l'idée de deux rotations.

A 620 K, la distance entre les protons localisés autour du site O(5) et l'axe ternaire, qui est le centre de rotation, est de  $1,32(7)$  Å ; à 670 K, le rayon de rotation trouvé par diffusion quasiélastique est  $R = 1,25(8)$  Å. Ceci est en accord avec le fait que la seule rotation présente à cette température est celle autour du site O(5).

A 300 K, les protons formant  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$  au voisinage des sites "Tétra" sont trois fois plus nombreux qu'autour du site O(5) ; ce sont eux qui dominent la composante quasiélastique due à la rotation. Le rayon de rotation, optimisé d'après le modèle de diffusion est  $R = 1,06(6) \text{ \AA}$ , alors que la distance entre l'axe ternaire, centre de rotation, et les protons formant  $\text{H}_3\text{O}^+$  est égale, d'après l'étude cristallographique, à  $1,03(5) \text{ \AA}$ .

#### IV - 4 - Mécanisme de transport protonique

Plusieurs résultats importants, obtenus à partir des études de diffraction et de diffusion des neutrons, vont permettre de mieux cerner comment se fait le transport protonique dans l'alumine  $\beta''$ -( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

Les déplacements des protons (rotation et translation) s'effectuent par sauts discrets sur des sites cristallographiques. Ces sites respectent la symétrie d'axe d'ordre trois et peuvent tous être utilisés dans la description d'une rotation de protons autour d'un atome d'oxygène (les distances des sites à l'axe ternaire correspondant sont compatibles avec les rayons de rotation observés par diffusion).

La diffusion translationnelle s'effectuera entre ces sites, parmi ceux momentanément non occupés par des protons en rotation. Les fréquences de sauts des deux mouvements ( $1/\tau_0$  et  $1/\tau'_0$ ) sont voisines ce qui signifie qu'un type de protons ne pourra gêner le déplacement de l'autre, comme cela se produirait si les temps de résidence n'étaient pas du même ordre de grandeur ; il y a aussi possibilité de couplage entre rotation et translation.

Nous supposons qu'un proton en mouvement ne pourra se diriger que vers un site autour de l'atome d'oxygène O(5), ou bien vers un site "Tétra" si son centre est occupé par un atome d'oxygène. En effet, la présence des atomes d'oxygène (donc des molécules d'eau) joue un rôle important dans le mécanisme de conduction ; ils forment en quelque sorte un support ou une trame à l'intérieur de laquelle le proton conserve des distances normales entre lui et les atomes d'oxygène proches voisins. De plus, les sites protoniques autour des atomes d'oxygène de la région de conduction n'existent que par la présence de ces derniers.

Le mécanisme de transport protonique sera discuté suivant la température, donc suivant l'occupation moyenne des sites et les distances quadratiques moyennes des sauts.

T = 300 K

La figure II-55a) schématise la région de conduction de l'alumine  $\beta''$ -( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) sur quatre mailles élémentaires. Les sites occupés par l'atome d'oxygène O(5) sont indiqués et les sites "Tétra" ont été approximativement remplis par  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  suivant les résultats de la diffraction (une des liaisons O-H n'est pas représentée car elle est perpendiculaire à la région de conduction, c'est-à-dire parallèle à l'axe ternaire). A 300 K, la distance quadratique moyenne de saut est  $\langle l^2 \rangle^{1/2} = 0,8(5) \text{ \AA}$ . C'est une distance "efficace" reliée au coefficient d'autodiffusion et dont on s'approchera en supposant qu'un proton doit effectuer environ cinq sauts pour se déplacer d'une translation élémentaire du réseau ( $a = 5,625 \text{ \AA}$ ).

Un trajet possible du proton est indiqué par les flèches et passe alternativement par les sites autour de l'atome O(5) et par les sites "Tétra". Un proton appartenant à une molécule d'eau en rotation doit se réorienter de A vers B afin de laisser le site A disponible pour le proton en translation.

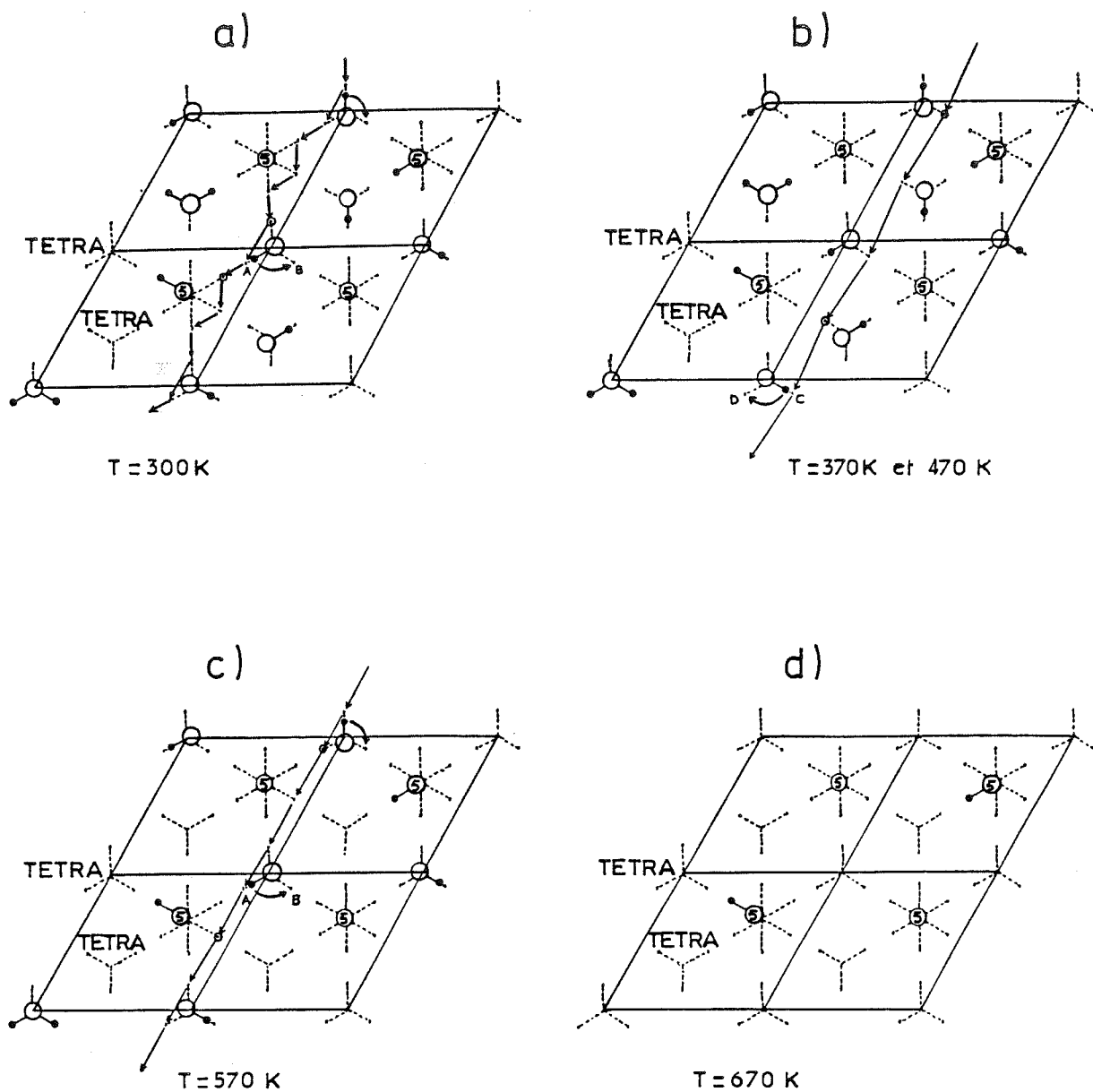
T = 370 K et 470 K

L'agitation thermique est plus élevée et le proton peut maintenant franchir des distances plus grandes, de l'ordre de  $3 \text{ \AA}$ . La figure II-55b indique un chemin facile correspondant à cette distance et permettant un déplacement d'une période du réseau en deux sauts.

Le trajet du proton s'effectuera entre l'arrangement en zig-zag des molécules liées aux sites "Tétra" ; il y a toujours nécessité de réorientation d'un proton de la molécules d'eau de C en D afin de laisser libre passage au proton diffusif.

T = 570 K

A cette température, la désorption des molécules d'eau est commencée et une grande partie des sites "Tétra" deviennent vacants. La figure II-55c montre que la distance entre molécules d'eau est probablement trop grande pour être franchie directement, malgré l'augmentation de la température. Supposant que le trajet du proton doit passer intermédiairement par un site autour de l'atome d'oxygène O(5), une période élémentaire du réseau pourra correspondre cette fois à trois sauts, ce qui est en accord avec la distance quadratique moyenne plus faible ( $\sim 2 \text{ \AA}$ ) obtenue par diffusion quasiélastique.



- Atome d'oxygène
- Proton en rotation ( $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O}^+, \dots$ )
- Proton animé d'un mouvement diffusif.

Figure II-55



T = 670 K

Il n'y a plus de molécules d'eau sur les sites "Tétra" et il ne subsiste dans la région de conduction que quelques protons autour de l'atome d'oxygène O(5). Le réseau d'atomes d'oxygène a disparu (figure II-55d) et les protons restants ne peuvent plus diffuser d'une maille à l'autre. Seul reste le mouvement de rotation autour du site O(5).

Le mécanisme de transport protonique qui vient d'être décrit est simple et s'apparente au mécanisme de Grotthus déjà cité ([58] par exemple). La faiblesse relative des données expérimentales ne permet pas de proposer un modèle plus précis, tenant compte par exemple des corrélations possibles entre les mouvements diffusifs et rotationnels.

Enfin, il ne faut pas exclure d'autres mécanismes de diffusion qui seraient trop lents pour être observés par diffusion quasiélastique des neutrons, aux échelles de temps utilisées. Par exemple, les cations  $\text{H}_3\text{O}^+$ , qui sont animés d'un mouvement de rotation, peuvent aussi indépendamment diffuser de manière globale à travers le réseau mais beaucoup plus lentement que des protons.

. Différence des mécanismes entre les phases  $\beta$  et  $\beta''$ -( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ )

Les sites "Tétra", occupés par  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans l'alumine  $\beta''$ -( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), ne sont plus équivalents dans la phase  $\beta$  ; ce sont les sites BR et aBR décrits dans l'étude cristallographique (figure II-21a, page II-56). Le fait que le plan de conduction soit plan miroir de symétrie dans la phase  $\beta$  modifie considérablement les types de liaisons entre les espèces protoniques et le reste de la structure. Les résultats, obtenus par diffraction neutronique sur des échantillons polycristallins, montrent que les atomes d'hydrogène formant les molécules d'eau paraissent beaucoup plus liés aux atomes d'oxygène environnants, notamment à proximité du site aBR où les atomes d'oxygène sont plus proches que dans la phase  $\beta''$ .

Seul, l'atome d'hydrogène (ou de deutérium) entourant le site O(5) semble pouvoir tourner facilement mais sans possibilité évidente de diffusion. Le mécanisme de transport protonique développé pour l'alumine  $\beta''$ -( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) paraît mal fonctionner dans le cas de la phase  $\beta$ , et ceci est cohérent avec une conductivité ionique inférieure de plusieurs décades.

#### IV - 5 - Vibrations localisées

Nous avons vu que le facteur de Debye-Waller  $e^{-2W}$  contribue à l'intensité quasiélastique en fonction de  $Q^2$ . L'expression  $W = \frac{1}{2} Q^2 \langle u^2 \rangle$  contient  $\langle u^2 \rangle$  qui représente l'amplitude quadratique moyenne du déplacement du proton autour de son site. Ce déplacement est provoqué principalement par deux sortes de vibrations du proton ; d'une part celles imposées par la molécule d'eau (ou  $H_3O^+$ ) à laquelle il appartient et d'autre part celles correspondant à des modes localisés du proton lui-même.

Si on suppose que, d'une part, les vibrations des molécules dominent les autres effets pour des températures suffisamment élevées et que, d'autre part, elles peuvent être décrites correctement par un spectre de Debye [59,105], la dépendance en température de ces vibrations s'écrira :

$$\langle u^2 \rangle = 3 kT / m_p \omega_D^2$$

$m_p$  est la masse du proton et  $\nu_D = \omega_D / 2\pi$  est la fréquence de Debye.

Les valeurs de  $\langle u^2 \rangle$  (tableau II-26) sont représentées sur la figure II-56, en fonction de la température. Une droite s'ajuste facilement aux points expérimentaux et sa pente permet d'en déduire la fréquence caractéristique des vibrations :

$$\nu_D = 1,9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

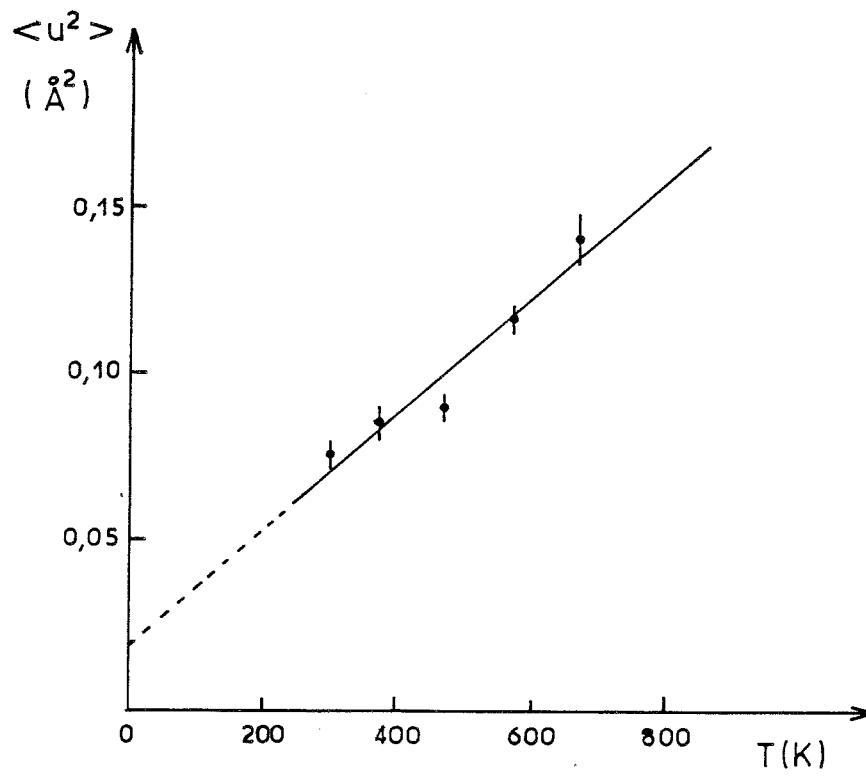
ainsi que la température de Debye ( $\theta = \hbar \omega_D / k$ ) :

$$\theta = 915 \text{ K}$$

Par ailleurs, ces vibrations périodiques localisées des molécules doivent correspondre, dans la région inélastique des transferts d'énergie, à un pic centré en  $\hbar \omega_D = 79 \text{ meV}$ .

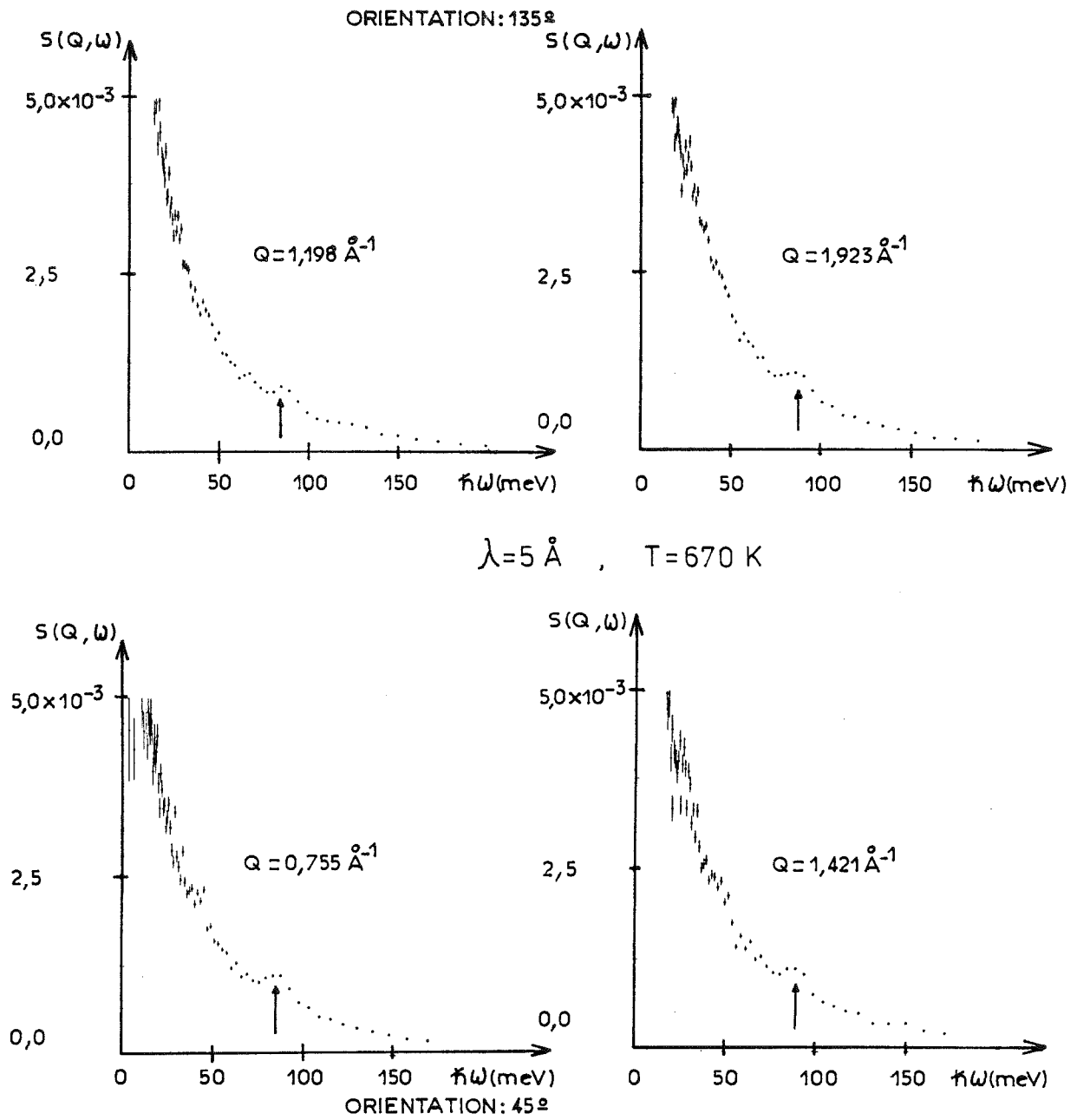
La figure II-57 représente des spectres de diffusion inélastique à  $\lambda = 5 \text{ \AA}$  pour différents transferts de moment et pour deux orientations perpendiculaires de l'échantillon.

Sur chaque spectre un pic est nettement visible et la position de son maximum correspond à une énergie moyenne de  $\hbar \omega = 85 \text{ meV}$ , ce qui est proche de la



Amplitude des vibrations en fonction de la température.

Figure II-56



Spectres de diffusion inélastique correspondant à deux orientations perpendiculaires de l'échantillon.

Figure II-57

valeur de  $\hbar\omega_D$  prévue par le modèle. Si ce pic est bien la traduction du même phénomène, il faut en conclure que les vibrations des atomes d'hydrogène, provoquées par les molécules auxquelles ils appartiennent, sont bien décrites par le modèle de Debye.

Par contre, la droite de la figure II-56 devrait normalement passer par l'origine. L'ordonnée à l'origine non nulle qui est observée provient certainement des vibrations des protons dues à des modes localisés. Ces vibrations sont souvent décrites à l'aide du simple modèle d'oscillateur harmonique d'Einstein :

$$\langle u^2 \rangle = \hbar/2m_p\omega_0 \coth(\hbar\omega_0/2kT)$$

La fréquence de ces modes est beaucoup plus élevée et l'amplitude des vibrations correspondante varie peu avec la température ; la contribution de ces vibrations n'a donc que peu d'effet sur les résultats qui précèdent.

Lorsque  $T \rightarrow 0$ ,  $\langle u^2 \rangle \rightarrow \hbar/2m_p\omega_0$ , ce qui permet d'estimer la fréquence angulaire des modes localisés des vibrations du proton à :  $\omega_0 = 1,7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ .

Enfin, au moment du premier examen des données, deux larges composantes inélastiques, centrées en  $\hbar\omega = \pm 5 \text{ meV}$ , avaient été mises en évidence. Sans aller plus loin, on peut envisager qu'elles correspondent à un mode de vibrations particulier de la molécule d'eau, comme par exemple des vibrations des protons qui la composent.

#### IV - 6 - Diffusion et conductivité. Comparaison avec les résultats de R.M.N. et les mesures de conductivité

Les valeurs de la constante d'auto-diffusion, déduites par diffusion quasiélastique des neutrons sont beaucoup plus élevées dans le cas de l'alumine  $\beta$  ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), que celles déduites par d'autres méthodes comme la résonance magnétique nucléaire ou les mesures de conductivité.

A 300 K, par diffusion quasiélastique, nous avons obtenu :

$$D_{\perp} = 9(7) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

La résonance magnétique nucléaire, par la méthode de "Spin-écho" utilisant un gradient de champ [108], permet d'accéder directement à la constante de diffusion, comme c'est le cas en diffusion quasiélastique. Récemment, Tsai et al. [109] ont étudié par cette méthode la diffusion dans l'alumine  $\beta$ "-( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), réputée pour être un bon conducteur protonique. A 300 K, ils obtiennent  $D = 2,73 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  avec une énergie d'activation du proton  $E_a = 0,202 \text{ eV}$ .

Cette valeur du coefficient de diffusion est donc très différente de la nôtre, même si des impuretés paramagnétiques ont pu modifier les résultats de R.M.N..

Par contre, notre estimation de l'énergie d'activation ( $E_{aT} \approx 0,14 \text{ eV}$ ) est très voisine de la valeur  $E_a = 0,15 \text{ eV}$  trouvée par Ochadlick et al. [24] lors de premières mesures effectuées sur l'alumine  $\beta$ "-( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

Il est possible de donner une valeur de la conductivité ionique correspondant à un coefficient de diffusion, en utilisant la relation de Nernst Einstein :

$$\sigma = n q^2 D/kT$$

$n$  est le nombre de diffuseurs par unité de volume.

D'après notre étude, le nombre total d'atomes d'hydrogène localisés par diffraction neutronique est 3,53(33) par bloc spinelle ; le pourcentage de protons qui diffusent, déterminé par diffusion quasiélastique des neutrons, est 4,8 %. Il y a donc 0,17 proton qui participe à la conduction protonique par bloc spinelle ou encore un proton toutes les six mailles dans une région de conduction, ce qui est très faible.

La valeur de la conductivité, déduite à  $T = 300 \text{ K}$  d'après la valeur du coefficient  $D_{\perp}$  que nous avons trouvée est  $\sigma_{\perp} = 0,030(7) \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . La conductivité la plus élevée parmi toutes les mesures effectuées par G.C. Farrington et al. [35] était :

$$\sigma = 0,025 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

D'autres mesures faites sur des échantillons polycristallins (à partir d'un mélange des phases  $\beta$  et  $\beta''$ ) s'approchent de  $10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [106]. Mais depuis, ces résultats paraissent surestimés et la moyenne des conductivités électriques mesurées s'établit autour de  $10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [107].

Comme nous l'avons déjà suggéré, il est possible qu'il y ait en fait deux mécanismes de transport protonique dans l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ). Un processus très rapide de diffusion du proton mais de très faible intensité à cause du petit nombre de protons qui y participent ; c'est le modèle de transport qui est décrit d'après les résultats de la diffusion quasiélastique.

Un processus très lent et de plus forte intensité engendré par la diffusion de l'ion  $H_3O^+$ , plus lourd et davantage lié à l'armature cristalline que le proton.

A cause de la faiblesse du signal, on ne verrait que le mouvement lent par résonance magnétique nucléaire tandis que les limites de la résolution instrumentale ne permettent de voir que le mouvement rapide par diffusion quasiélastique.

En ce qui concerne les mesures de conductivité, il y a peut-être aussi une autre explication à la différence des résultats. L'énergie d'activation très faible (0,011 eV) du mouvement de rotation le plus rapide à température ambiante, peut permettre aux molécules d'eau de s'orienter facilement en présence d'un champ électrique. L'influence du champ faussera alors les mesures de conductivité électrique en empêchant la réorientation des molécules d'eau, ce qui est la clef du mécanisme de transport protonique proposé précédemment.

## CONCLUSION

Les alumines  $\beta$  et  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) s'obtiennent aisément par échange des cations  $Na^+$  dans de l'acide sulfurique en solution, mais leur degré d'hydratation est très différent suivant le mode de préparation et le taux d'humidité de l'atmosphère. Ceci explique probablement la grande dispersion des mesures de conductivité sur monocristaux, à température ambiante ( $10^{-3}$  à  $10^{-7}$  ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ ).

Les analyses thermogravimétriques nous ont permis d'observer que ces formes hydratées étaient stables à température ambiante et jusqu'à environ 450 K, pour un taux d'humidité constant. Au-delà de cette température, les échantillons perdent progressivement leur eau par paliers de désorption successifs, réversibles à basse température ; la dernière désorption, irréversible, se produit après 970 K. Ces paliers reflètent l'existence de plusieurs liaisons de l'hydrogène avec le reste de l'armature cristalline : une liaison O-H très forte, probablement courte, et d'autres plus ou moins liées, les moins liées étant certainement les plus concernées par la diffusion des protons.

L'étude de la cinétique d'échange de l'hydrogène en deutérium nous conduit à penser que le processus d'échange (très lent) est différent du processus réglant la conductivité protonique. La deutérotation s'effectue probablement par l'intermédiaire d'un cation plus lourd comme  $D_3O^+$  alors que la conductivité doit être liée à un mécanisme plus compliqué.

Les études par diffraction des neutrons sur des échantillons polycristallins ont montré, malgré la difficulté à résoudre des structures complexes à partir de poudres, qu'il y a une certaine analogie dans la localisation des atomes de deutérium des deux phases  $\beta$  et  $\beta''$ . La différence principale entre les deux structures est l'orientation relative des blocs spinelle, modifiant l'environnement des atomes d'hydrogène (ou de deutérium) ainsi que leurs liaisons O-H.

Les résultats de la diffraction des neutrons sur des monocristaux d'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) sont compatibles avec la présence dans les régions de conduction de molécules  $H_2O$  et de cations  $H_3O^+$ . Ils sont désorbés vers 620 K et sont donc moins liés à l'armature cristalline que d'autres liaisons O-H encore visibles à cette



température ; ceci est favorable à leur participation au mécanisme de transport protonique aux températures voisines de l'ambiante.

La diffusion quasiélastique incohérente des neutrons nous a permis de montrer que dans l'alumine  $\beta''$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) une très forte proportion de protons étaient fixes (tout au moins aux échelles de temps considérées) et que seuls quelques protons étaient animés de mouvements stochastiques de réorientations (8 % à  $T = 300$  K) ou de diffusion rapide à longue distance (5 % à 300 K).

La combinaison de ces résultats avec ceux de la diffraction neutronique nous a conduit à proposer un mécanisme de transport protonique voisin du mécanisme de Grotthus [58] : les protons sautent d'une molécule d'eau à une autre en formant momentanément, avec chacune, un groupe  $H_3O^+$  qui se réoriente par rapport à la structure cristalline.

Ce mécanisme de transport n'existerait pas dans le cas de l'alumine  $\beta$ -( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ), à cause de la différence de structure de la région de conduction, et la diffusion serait alors uniquement due au mouvement global d'un proton hydraté comme  $H_3O^+$ . Ceci expliquerait le grand écart observé entre les conductivités protoniques des deux phases  $\beta$  et  $\beta''$ .

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

---

- [ 1 ] L. GLASSER  
Chemical Reviews, 75, 1975, p. 21
- [ 2 ] A. POTIER et D. ROUSSELET  
J. Chim. Phys., 70, 1973, p. 873
- [ 3 ] A.T. HOWE and M.G. SHILTON  
J. Solid State Chem., 34, 1980, p. 149-155
- [ 4 ] G.C. FARRINGTON, J.L. BRIANT, M.W. BREITER and W.L. ROTH  
J. Solid State Chem., 24, 1978, p. 311
- [ 5 ] T. SPRINGER  
Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering (Eds. S.W. Lovesey,  
T. Springer), Springer-Verlag, Berlin, 1977
- [ 6 ] J.O.M. BOCKRIS and A.K.N. REDDY  
Modern Electrochemistry, 1, ch. 5, Macdonald Press, London, 1970
- [ 7 ] M. EIGEN and L. DE MAYER  
Proc. Roy. Soc., 247, 1959, p. 505
- [ 8 ] J.T. KUMMER  
Progress in Solid State Chemistry, 7 (Eds. H. Reiss and J.O. McCaldin)  
Pergamon Press, Oxford, 1972
- [ 9 ] G.C. FARRINGTON and J.L. BRIANT  
Fast Ion Transport in Solids (Eds. P. Vashishta, J.M. Mundy and G.K. Shenoy)  
North Holland, New-York, 1979
- [10] N. BAFFIER, J.C. BADOT and Ph. COLOMBAN  
Solid State Ionics, 2, 1980, p. 107-113
- [11] K. KATO and H. SAALFELD  
Acta Cryst., B33, 1977, p. 1596



- [12] Ph. COLOMBAN, J.P. BOILOT, A. KAHN and G. LUCAZEAU  
Nouv. J. Chim., 2, 1978, p. 21
- [13] B.C. TOFIELD, A.J. JACOBSON, W.A. ENGLAND, P.J. CLARKE and M.W. THOMAS  
J. Solid State Chem., 30, 1979, p. 1-22
- [14] J.M. NEWSAM, A.K. CHEETHAM and B.C. TOFIELD  
Solid State Ionics, 8, 1983, p. 133-139
- [15] J.O. THOMAS and G.C. FARRINGTON  
Acta Cryst., B39, 1983, p. 227-235
- [16] Ph. COLOMBAN, G. LUCAZEAU, R. MERCIER and A. NOVAK  
J. Chem. Phys., 67, 1977, p. 5244
- [17] Ph. COLOMBAN and A. NOVAK  
Solid State Comm., 32, 1979, p. 467-471
- [18] W. HAYES, L. HOLDEN and B.C. TOFIELD  
J. Phys. C, 13, 1980, p. 4217
- [19] D. GOURIER and B. SAPOVAL  
J. Phys. C, 12, 1979, p. 3587
- [20] R.C.T. SLADE, T.K. HALSTEAD and P. MCGEEHIN  
Solid State Comm., 31, 1979, p. 343-346
- [21] G.C. FARRINGTON, J.L. BRIANT, H.S. STORY and W.C. BAILEY  
Electrochimica Acta, 24, 1979, p. 769-774
- [22] R.C.T. SLADE, P.F. FRIDD, T.K. HALSTEAD and P. MCGEEHIN  
J. Solid State Chem., 32, 1980, p. 87-95
- [23] Y. FURUKAWA and S. KAWAI  
Solid State Comm., 36, 1980, p. 627-629
- [24] A.R. OCHADLICK Jr, H.S. STORY and G.C. FARRINGTON  
Solid State Ionics, 3/4, 1981, p. 79-84



- [25] Y. FURUKAWA, Y. NAKABAYASHI and S. KAWAI  
Solid State Ionics, 3/4, 1981, p. 85-88
- [26] Y. FURUKAWA, Y. NAKABAYASHI, S. KAWAI and O. NAKAMURA  
Solid State Ionics, 7, 1982, p. 219-223
- [27] H. ARRIBART and B. SAPOVAL  
Solid State Ionics, 9/10, 1983, 323-330
- [28] J.D. AXE, L.M. CORLISS, J.M. HASTINGS, W.L. ROTH and O. MULLER  
J. Phys. Chem. Solids, 39, 1978, p. 155
- [29] J.C. LASSEQUES, M. FOUASSIER, M. BAFFIER, P. COLOMBAN and A.J. DIANOUX  
J. Physique, 41, 1980, p. 273
- [30] Y.F.Y. YAO and J.T. KUMMER  
J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1967, p. 2453
- [31] G.C. FARRINGTON and B. DUNN  
Solid State Ionics, 7, 1982, p. 267
- [32] R. SEEVERS, J. DE NUZZIO, G.C. FARRINGTON and B. DUNN  
J. Solid State Chem., 50, 1983, p. 146
- [33] H. SAALFELD, H. MATTIES and S.K. DATTA  
Ber. Deut. Keram. Ges., 45, 1968, p. 212
- [34] W.L. ROTH, M. ANNE et D. TRAN QUI  
Rev. Chimie Miner., 17, 1980, p. 379
- [35] G.C. FARRINGTON and J.L. BRIANT  
Mat. Res. Bull., 13, 1978, p. 763
- [36] B.A. NEMETH  
Chemical Tables, Adam Hilger Limited, Budapest
- [37] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, p. E-46



- [38] W.L. ROTH, M. ANNE, D. TRAN QUI and A. HEIDEMANN  
Fast Ion Transport in Solids ; Washishta, Mundy, Shenoy (eds.) North-Holland,  
Amsterdam, 1979, p. 267.
- [39] R.M. BARRER  
Diffusion In and Through Solids, Macmillan, New-York (1941)
- [40] P.H. SUTTER  
Communication personnelle
- [41] V. SMIRNOV  
Cours de mathématiques supérieures, tome II, Editions MIR-MOSCOU, 1970
- [42] Ph. COLOMBAN, J.P. BOILOT, P. CHAGNON and G. GUILLOTEAU  
Bull. Soc. France Ceram., 119, 1978, p. 3
- [43] W.L. ROTH, M.W. BREITER and G.C. FARRINGTON  
J. Solid State Chem., 24, 1978, p. 321-330
- [44] A.W. HEWAT and I. BAILEY  
Nucl. Instrum. Meth., 137, 1976, p. 463
- [45] A.K. CHEETHAM and J.C. TAYLOR  
J. Solid State Chem., 21, 1977, p. 253-275
- [46] P. WOLFERS  
Communication personnelle
- [47] H.M. RIETVELD  
Acta Cryst., 22, 1967, p. 151
- [48] H.M. RIETVELD  
J. Appl. Cryst., 2, 1969, p. 65
- [49] A.W. HEWAT  
Harwell report AERE-R 7350, 1973
- [50] W.C. HAMILTON and J.A. IBERS  
Hydrogen bonding in solids. W.A. Benjamin, Inc. New-York, 1968



- [51] P. SCHUSTER, G. ZUNDEL and C. SANDORFY  
The Hydrogen Bond. II. Structure and spectroscopy. North-Holland publishing  
Company. New-York, 1976
- [52] J.M. STEWART, G. KRUGER, H. AMMON, C. DICKINSON and S.R. HALL  
Univ. Maryland Comput. Sci. Tech. Reports, TR. 192
- [53] M. ANNE, D. TRAN QUI, W.L. ROTH and M.S. LEHMANN  
XIIe Congrès International de Cristallographie, Ottawa, Canada, Août 1981, C-149
- [54] W.L. ROTH, F. REIDINGER and S. LAPLACA  
Proceedings of the international conference on superionic conductors : chemistry,  
physics and applications, Schenectady, New-York, 1976, p. 223
- [55] G. FERRARIS and M. FRANCHINI-ANGELA  
Acta Cryst., B28, 1972, p. 3572
- [56] A.N. FITCH and B.E.F. FENDER  
Acta Cryst., C39, 1983, p. 162
- [57] H. ARRIBART and Y. PIFFARD  
Solid State Comm., 45, 1983, p. 571
- [58] H. ARRIBART, Y. PIFFARD and C. DOREMIEUX-MORIN  
Solid State Ionics, 7, 1982, p. 91
- [59] B.T.M. WILLIS and A.W. PRYOR  
Thermal Vibrations in Crystallography. Cambridge Univ. Press, 1975
- [60] U.H. ZUCKER and H. SCHULZ  
Acta Cryst., A38, 1982, p. 563
- [61] U.H. ZUCKER and H. SCHULZ  
Acta Cryst., A38, 1982, p. 568
- [62] H. SCHULZ, E. PERENTHALER and U.H. ZUCKER  
Acta Cryst., A38, 1982, p. 729



- [63] R. BACHMANN, K.D. KREUER, A. RABENAU and H. SCHULZ  
Acta Cryst., B38, 1982, p. 2361
- [64] E. PERENTHALER and H. SCHULZ  
Solid State Ionics, 2, 1981, p. 43
- [65] O. BAUMGARTNER, A. PREISINGER, G. HEGER and H. GUTH  
Acta Cryst., A37, 1981, C187
- [66] T. YAMANAKA and Y. TAKEUCHI  
Zeit. Kristallogr., 165, 1983, p. 65
- [67] E.J.W. VERWEY and E.L. HEILMAN  
J. Chem. Phys., 15, 1947, p. 174
- [68] G. BLASSE  
Philips Res. Rept. Suppl., n° 3, 1964
- [69] J.O. LUNDGREN and I. OLOVSSON  
Dans référence [51], p. 471
- [70] L. VAN HOVE  
Phys. Rev., 95, 1954, p. 249
- [71] R.E. LECHNER  
Ecole sur l'utilisation des neutrons en métallurgie, Aussois, 1981  
"Diffusion inélastique incohérente de neutrons"
- [72] E.F. BERTAUT  
Ecole sur l'utilisation des neutrons en métallurgie, Aussois, 1981  
"Diffusion cohérente et incohérente", Appendice D
- [73] C. LARTIGUE  
Thèse de Doctorat ès-sciences physique, Paris 6, 1984
- [74] T. SPRINGER  
Quasielastic Neutron Scattering for the Investigation of Diffusive Motions in  
Solids and Liquids  
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New-York, 1972



- [75] G.H. VINEYARD  
Phys. Rev., 110, 1958, p. 999
- [76] C.T. CHUDLEY and R.J. ELLIOT  
Proc. Phys. Soc., 77, 1961, p. 353
- [77] K.S. SINGWI and A. SJOLANDER  
Phys. Rev., 119, 1960, p. 863
- [78] V.F. SEARS  
Can. J. Phys., 44, 1966, p. 1299
- [79] F. VOLINO and A.J. DIANOUX  
Molecular Phys., 41, 1980, p. 271
- [80] R. STOCKMEYER and H. STILLER  
Phys. Stat. Sol., 27, 1968, p. 269
- [81] K. SKOLD  
J. Chem. Phys., 49, 1968, p. 2443
- [82] A.J. DIANOUX, F. VOLINO and H. HERVET  
Molecular Phys., 30, 1975, p. 1181
- [83] J.D. BARNES  
J. Chem. Phys., 58, 1973, p. 5193
- [84] M. ANNE and I.S. ANDERSON  
WLI, a data fitting program. ILL internal report n° 85 AN7T
- [85] S. BRANDT  
Statistical and Computational Methods in Data Analysis  
North-Holland publishing Company, Amsterdam, 1970
- [86] M. BEE  
Comparison of Physical models with Time-of-Flight and Back scattering  
experimental results, ILL internal report n° 84 BE 05T



- [ 87] K. ROSCISZEWSKI  
Acta Phys. Polon., A, 41, 1972, p. 549
- [ 88] A. EINSTEIN  
Ann. Physik., 17, 1905, p. 549
- [ 89] A.J. LEADBETTER and R.E. LECHNER  
"The plastic crystalline state"  
Ed. J.N. Sherwood, John Wiley and Sons, 1979
- [ 90] P.A. EGELSTAFF  
"Thermal Neutron Scattering", Academic Press, 1965
- [ 91] W. MARSHALL and S.W. LOVESEY  
"Theory of thermal neutron scattering", (O.U.P., 1971)
- [ 92] M. BEE  
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille, 1980
- [ 93] G.H. VINEYARD  
Phys. Rev., 91, 1953, p. 239
- [ 94] G.H. VINEYARD  
Phys. Rev., 96, 1954, p. 93
- [ 95] V.F. SEARS  
Adv. Phys., 24, 1975, p. 1
- [ 96] M. BEE and J.P. AMOUREUX  
Mol. Phys., 41, 1980, p. 287
- [ 97] N. BAFFIER, Ph. COLOMBAN and J.C. LASSEGUES  
I.L.L. Report 07-07-023, 1980
- [ 98] Ph. COLOMBAN, J.C. LASSEGUES and N. BAFFIER  
I.L.L. Report 07-07-046, 1982



- [ 99] T. SPRINGER  
p. 56, Table 3, in Ref. [74]
- [100] R.A. HUGGINS  
Mat. Sci. Res., 9, 1975, p. 155
- [101] N. BAFFIER, J.C. BADOT and Ph. COLOMBAN  
Mat. Res. Bull., 16, 1981, p. 259
- [102] H.J. PRASK, S.F. TREVINO and J.J. RUSH  
The J. of Chem. Phys., 62, 1975, p. 4156
- [103] H.J. KIM, P.S. GOYAL, G. VENKATARAMAN, B.A. DASANNACHARYA and C.L. THAPER  
Solid State Comm., 8, 1970, p. 889
- [104] H. HERVET, A.J. DIANOUX, R.E. LECHNER and F. VOLINO  
Le journal de Phys., 37, 1976, p. 587
- [105] K. SKOLD and G. NELIN  
J. Phys. Chem. Solids, 28, 1967, p. 2369
- [106] A. TEITSMA, M. SAYER, S.L. SEGEL and P.S. NICHOLSON  
Mat. Res. Bull., 15, 1980, p. 1611
- [107] N. BAFFIER, J.C. BADOT and Ph. COLOMBAN  
Solid State Ionics, 13, 1984, p. 233
- [108] E.O. STEJSKAL and J.E. TANNER  
J. Chem. Phys., 42, 1965, p. 288
- [109] Y.T. TSAI, S. SMOOT, D.H. WHITMORE, J.C. TARCZON and W.P. HALPERIN  
Solid State Ionics, 9 et 10, 1983, p. 1033





CONCLUSION GENERALE



L'étude cristallographique détaillée de l'aluminat de sodium  $\beta''$ , stabilisé soit par le magnésium soit par un mélange de magnésium et de lithium, nous a fait progresser dans la compréhension des mécanismes de stabilisation et de compensation de charge.

L'utilisation conjointe de l'analyse thermogravimétrique, de la diffraction des rayons X et des neutrons, a permis de montrer que l'introduction de lithium au centre des blocs spinelle, comme élément stabilisateur, entraîne la présence de molécules d'eau dans la région de conduction. Ces molécules d'eau sont en nombre suffisant pour remplir tous les sites laissés vacants par les cations  $\text{Na}^+$ , ce qui a directement une influence sur la conductivité.

En fait, une des directions intéressantes d'étude sera justement d'essayer de définir quel est le bon équilibre, entre sites vacants et sites occupés, permettant la meilleure conductivité d'un superconducteur ionique.

En ce qui concerne l'alumine  $\beta''$ - $(\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+)$ , les études de thermogravimétrie, de diffraction et de diffusion quasiélastique incohérente des neutrons, ont abouti à la proposition d'un modèle de transport protonique mettant en jeu la diffusion à longue distance et la réorientation locale des protons.

La valeur élevée du coefficient d'auto-diffusion, qui a été déterminée par diffusion quasiélastique, devra être confirmée par des mesures avec d'autres échelles de temps et pour des transferts de moment très faibles, tout en s'affranchissant de la diffusion multiple.

Une des conditions d'un bon conducteur protonique paraît être un maillage suffisamment dense de sites d'accueil, à l'intérieur duquel les protons se déplacent par sauts successifs, allant d'un support ( $\text{H}_2\text{O}$  par exemple) à un autre.

La cristallographie et la diffusion des neutrons sont deux très bons outils complémentaires, parfaitement adaptés à l'étude des superconducteurs ioniques. Un moyen, peut-être, d'améliorer encore leur efficacité est d'introduire dans les modèles de diffusion quasiélastique, des fonctions de potentiel, liées aux fonctions de probabilités de présence des protons (p.d.f.) qui sont déduites des résultats de la diffraction.



## ANNEXES





## ANNEXE I

# LA METHODE D'ANALYSE DES PROFILS DE RIETVELD ET SES LIMITES

### I - PRINCIPE ET DOMAINES D'UTILISATION [1]

Cette méthode permet d'analyser des données de diffraction neutronique sur poudre.

Au lieu d'utiliser les intensités intégrées des pics de diffraction, la méthode de Rietveld [2,3] consiste à ajuster les paramètres structuraux du modèle cristallographique par rapport au profil total du diagramme de poudre. On suppose que l'intensité en chaque point du diagramme est la somme des contributions dues aux réflexions de Bragg de forme gaussienne, centrées chacune sur leur propre angle de Bragg. C'est donc directement ces intensités, correspondant chacune à un pas du diagramme de diffraction, qui constituent les données employées dans la procédure d'affinement par moindres carrés.

La méthode de Rietveld est utile à chaque fois qu'il n'est pas possible d'obtenir des monocristaux assez gros pour être utilisés en diffraction neutronique. Elle est indispensable lorsque l'échantillon n'existe qu'à l'état de poudre et que le composé est de basse symétrie, c'est-à-dire lorsque l'enchevêtrement des réflexions rend difficile le calcul séparé de chaque intensité intégrée.

La méthode a été appliquée essentiellement à l'affinement de structures en chimie inorganique de l'état solide mais il existe des exemples d'utilisation dans le cas de cristaux organiques et moléculaires.

## II - FORMULATION [6]

Expérimentalement, les raies de Bragg subissent un élargissement angulaire en  $2\theta$  (à longueur d'onde fixe) et l'allure des pics en diffraction des neutrons sur poudre est très voisine d'une forme gaussienne.

Ainsi, la contribution de la réflexion de Bragg  $k$  à l'intensité mesurée à l'angle  $2\theta_i$  s'écrira :

$$y_{i,k} = I_k \exp - b_k (2\theta_i - 2\theta_k)^2$$

avec  $b_k = 4 \text{ Log } 2/H_k^2$

et  $I_k = t F_k^2 j_k L_k/H_k$

$t$  est une constante dépendant de l'échantillon et de la géométrie de la diffraction

$F_k$  est le facteur de structure

$j_k$  est la multiplicité de la réflexion  $k$

$L_k$  est le facteur de Lorentz

$2\theta_k$  est la position calculée du pic de Bragg

$H_k$  est la largeur à mi-hauteur du pic.

La méthode de Rietveld peut s'appliquer aussi à des structures magnétiques simples et dans ce cas  $F_k^2$  est remplacé par  $S_k^2 = F_k^2 + J_k^2$  qui représente la somme des contributions nucléaires et magnétique.

La largeur à mi-hauteur  $H_k$  dépend de  $\theta_k$  suivant la relation [5] :

$$H_k^2 = U \text{tg}^2 \theta_k + V \text{tg} \theta_k + W$$

où  $U, V, W$  sont des paramètres indépendants de  $\theta_k$ .

La contribution d'une réflexion est limitée à une largeur en  $2\theta$  de  $\pm 1,5 H_k$  par rapport à son centre car la fonction gaussienne décroît rapidement en s'éloignant de son maximum.

L'affinement du modèle par moindres carrés est obtenu en minimisant la fonction :

$$M = \sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - 1/c y_i(\text{cal})]^2$$

$y_i(\text{obs})$  est l'ordonnée d'un point du profil expérimental

$y_i(\text{cal})$  est la somme en ce même point de toutes les contributions  $y_{i,k}$  des raies de Bragg avoisinantes.

La sommation est effectuée sur tous les points du profil.

Les paramètres ajustables par moindres carrés sont de deux sortes : les paramètres structuraux habituels comme les coordonnées des positions atomiques, les facteurs de température et les paramètres définissant le profil, c'est-à-dire  $U$ ,  $V$ ,  $W$  pour la largeur à mi-hauteur des pics, le décalage  $2\theta_0$  du détecteur par rapport à l'origine, ainsi que les paramètres de maille.

L'intensité observée est en fait égale à :

$$y_i(\text{obs}) = Y_i - B_i$$

qui représente la différence entre l'intensité totale  $Y_i$  en un point du profil et l'intensité  $B_i$  provenant du fond continu pour la même position  $2\theta_i$ .

Normalement, le poids attaché à chaque observation est défini par :

$$w_i = 1/[\sigma^2(Y_i) + \sigma^2(B_i)]$$

$B_i$  étant souvent déterminé graphiquement, sa variance est inconnue et égalée arbitrairement à zéro (certains programmes permettent néanmoins d'introduire une estimation de cette valeur [7]).

Le plus souvent, le poids se réduit à :

$$w_i = 1/Y_i$$

si  $Y_i$  est réellement le nombre de coups observés.

La qualité de l'affinement, obtenu après minimisation des erreurs, est jugée d'après trois facteurs de véracité :

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - 1/c y_i(\text{cal})]^2}{\sum_i w_i |y_i(\text{obs})|^2}}$$

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i(\text{obs}) - 1/c y_i(\text{cal})|}{\sum_i y_i(\text{obs})}$$

$$R_I = 100 \frac{\sum |I(\text{obs}) - 1/c I(\text{cal})|}{\sum I(\text{obs})}$$

$R_{wp}$  est directement relié à la fonction à minimiser  $M$ , c'est celui qui traduit la convergence de l'affinement.

$R_p$  est équivalent au "Résidu cristallographique".

$R_I$  permet de comparer les résultats obtenus par la méthode de Rietveld à ceux provenant de l'intégration individuelle des intensités.

Le facteur de véracité pondéré du profil  $R_{wp}$  doit tendre vers une valeur limite due à l'erreur statistique sur les observations :

$$R_E = 100 \sqrt{\frac{(N-P+C)}{\sum_i |y_i(\text{obs})|^2}}$$

$(N-P+C)$  est le nombre de degrés de liberté, où  $N$  est le nombre des observations indépendantes,  $P$  est le nombre de paramètres à affiner, et  $C$  est le nombre de relations de contraintes entre ces paramètres.

En pratique, les facteurs de véracité  $R_{wp}$  et  $R_p$  descendent rarement en-dessous de 10 % car ils sont liés à la statistique de chaque point du profil total et non pas à celles des intensités intégrées ou des facteurs de structure.

### III - DEVELOPPEMENTS ET ADAPTATIONS

De nombreuses améliorations ou prolongements ont été apportés à la méthode décrite originalement par Rietveld. Les principaux développements de cette méthode sont présentés ci-dessous :

#### . Détermination du fond continu

Habituellement, le fond continu est déterminé graphiquement avec interpolation entre les points et une bonne estimation est difficile lorsque beaucoup de pics se chevauchent. Afin de pallier à cet inconvénient, deux nouvelles possibilités sont proposées :

1) Le fond continu est défini par un polynôme de la forme [8] :

$$y_B = \sum_{m=0}^M B_m (2\theta)^m$$

m est souvent limité à 5 et les coefficients  $B_m$  sont affinés par moindres carrés avec les autres paramètres,

2) le fond continu est calculé en additionnant la contribution instrumentale, la diffusion incohérente due au désordre isotopique et aux effets de spin nucléaire, la diffusion paramagnétique ainsi que toute diffusion provenant de défauts de substitution atomique désordonnée [9].

L'affinement par moindres carrés compare ainsi le diffractogramme total observé avec le profil calculé, en ayant la possibilité d'ajuster le degré de désordre de substitution.

#### . Paramètres thermiques anisotropes

A 4,2 K, l'agitation thermique est presque inexistante et un seul facteur de température global est suffisant pour la décrire.

A température ambiante, il n'en est pas de même et un facteur isotrope est nécessaire pour chaque atome. Quelquefois, l'agitation thermique est fortement inégale suivant la direction cristalline ; Hewat [4] a modifié le programme d'origine afin de permettre l'affinement des facteurs de températures anisotropes. Néanmoins, la difficulté avec laquelle le fond continu est déterminé permet de douter de la véracité de ces facteurs optimisés.

#### . Analyse de Fourier

En général, un diagramme de poudre ne permet pas la détermination d'une structure complètement inconnue. Ainsi, par exemple, la transformation de Fourier à partir d'un diffractogramme ne conduit qu'à une fonction de distribution radiale plutôt qu'à une fonction de Patterson à trois dimensions comme c'est le cas avec les données provenant d'un monocristal.

Toutefois, il est possible d'obtenir, de manière approximative, des synthèses de différence de Fourier d'après les résultats de l'analyse de profil de Rietveld, si la plupart des atomes de la maille ont déjà été localisés.

L'intensité calculée  $I(h,k,l)$  de chaque réflexion individuelle est déterminée à partir du modèle affiné ; l'intensité observée correspondante est obtenue en multipliant  $I(h,k,l)$  par le rapport  $\frac{y_i(\text{obs})}{y_i(\text{cal})}$  pour tous les points  $i$  situés dans la zone d'influence de la réflexion  $(h,k,l)$ .

Cette détermination de l'intensité observée n'est pas rigoureuse mais elle permet de construire des cartes de Fourier à trois dimensions. Elle permet aussi de calculer le facteur de véracité conventionnel,  $R$ , basé sur  $I$  ou sur  $F$ .

#### . Système à plusieurs composantes

Il peut arriver, dans le cas des poudres, qu'il existe simultanément plusieurs phases ou bien qu'il subsiste des impuretés. Bendall et Thomas [7] ont modifié le programme afin de pouvoir affiner en même temps toutes les composantes superposées sur le même diagramme de diffraction et qui correspondent à plusieurs modèles structuraux.

#### . Adaptation aux méthodes expérimentales

Initialement, Rietveld avait conçu le programme pour des données de diffraction neutronique collectées à longueur d'onde fixe.

Il est maintenant possible d'appliquer la méthode de Rietveld dans de multiples conditions expérimentales qui peuvent se diviser en quatre catégories principales : diffraction des neutrons ou des rayons X, à longueur d'onde fixe ou à angle de diffusion fixe. Plusieurs sortes de radiations sont utilisées : source continue de neutrons, ou neutrons pulsés (source à spallation), faisceau de rayons X avec ou sans la composante  $K\alpha_2$ , radiation synchrotron.

La difficulté principale est de trouver dans chaque cas la fonction permettant de décrire correctement le profil des réflexions de Bragg ; Wiles et Young [8] ont proposé plusieurs fonctions possibles : gaussienne, lorentzienne et lorentziennes modifiées, fonction pseudo-Voigt [10].

### **IV - INCONVENIENTS ET LIMITES**

La comparaison de la méthode des profils de Rietveld, à celle utilisant directement les intensités intégrées des réflexions comme données de l'affinement par

moindres carrés, a conduit à une grande controverse sur la validité des résultats de chaque méthode [11 à 16]. L'origine de la polémique provient d'un article de Sakata et Cooper [11] dans lequel il est dit que les valeurs des paramètres structuraux obtenues par la méthode de Rietveld ne sont pas exactement les mêmes que celles provenant d'autres méthodes d'affinement et que les déviations standard correspondantes sont déterminées de manière incorrecte (elles sont sous estimées d'au-moins un facteur deux).

Ces critiques s'appuient principalement sur deux faits :

- le test du  $\chi^2$  correspondant aux paramètres structuraux peut quelquefois être très différent de celui des paramètres définissant le profil, alors que l'analyse de Rietveld n'en considère qu'un seul, identique dans les deux cas,

- les écarts [ $Y_i(\text{obs}) - Y_i(\text{cal})$ ] associés aux différents points d'un même pic de Bragg sont corrélés entre eux, corrélation qui est ignorée dans la méthode de Rietveld.

Sans poursuivre plus avant dans cette controverse, le point de vue le plus général, concernant les résultats de cette méthode, peut se résumer ainsi [6] :

- les coordonnées atomiques sont en bon accord avec les valeurs obtenues à partir d'un monocristal à chaque fois que le test a été fait et l'estimation de leurs déviations standard est raisonnable,

- les paramètres thermiques n'auront de sens que si les pics ou les groupes de pics se séparent nettement d'un fond continu bien défini. Il y a en effet une forte corrélation entre les paramètres thermiques et le fond continu, de telle sorte que les déviations standard de ces paramètres seront sous estimées si le fond continu n'est pas inclus dans l'affinement.





## ANNEXE II

### PROCEDURE DE MINIMISATION DES ERREURS DU PROGRAMME

#### "WLI". APPLICATION DE LA METHODE DES ELEMENTS

La loi de diffusion quasiélastique théorique doit être convoluée par la résolution instrumentale avant d'être ajustée aux données expérimentales provenant de l'échantillon étudié ( page II-113 ). La fonction théorique de la résolution est souvent mal définie et il est alors préférable de la déterminer expérimentalement.

Le problème de la minimisation des erreurs entre les observations et le modèle se traduit par le système d'équations suivant :

$$F_k = D_k - \sum_{j=1}^{n_R} R_j S_{k-j+n_R} \quad (1 \leq k \leq n_D) \quad (1)$$

où

$D_k$  est l'intensité (ordonnée) en un point  $k$  (abscisse) du spectre de diffusion expérimentale de l'échantillon,  $S_{\text{exp}}(Q, \omega)$

$R_j$  est la valeur expérimentale, au point  $j$ , de la résolution instrumentale en énergie (ou en temps de vol),  $R_{\text{exp}}(Q, \omega)$

$n_D$  et  $n_R$  sont les nombres de points respectifs des spectres d'échantillon et de résolution.

$S_{k-j+n_R}$  est la valeur de la loi de diffusion théorique  $S(Q, \omega)$ , calculée pour le transfert d'énergie  $\hbar\omega$  correspondant au point  $(k-j+n_R)$ .

$\sum_{j=1}^{n_R} R_j S_{k-j+n_R}$  est le produit de convolution discret, au point  $k$ , de la loi de diffusion

théorique et de la loi de la résolution instrumentale. Chaque terme de la sommation doit, en fait, être multiplié aussi par la différence en énergie entre les points  $j$  et  $j + 1$  :  $\delta E_j = E_{j+1} - E_j$ .

$F_k$  est la différence entre le modèle convolué par la résolution instrumentale et les données provenant de l'échantillon ; ce terme doit tendre vers zéro à la fin des cycles d'affinement.  $\sigma_{D_k}$  et  $\sigma_{R_j}$  sont les écarts-types respectifs des mesures  $D_k$  et  $R_j$ .

Les équations (1), qui relient la loi de diffusion théorique et les données expérimentales, représentent des relations de contraintes entre les observables  $D_k$  et  $R_j$ . Ces quantités ne sont plus complètement indépendantes. Dans un but de simplification les  $R_j$  sont quelquefois supposés sans erreur de mesure et sont alors considérés comme des coefficients connus. Cette supposition conduit à des résultats moins précis et il est donc nécessaire, pour être rigoureux, de généraliser la méthode des moindres carrés en introduisant les équations de contraintes (1), tout en tenant compte des erreurs statistiques sur les  $D_k$  et les  $R_j$ .

La loi de diffusion théorique  $S_{k-j+n_R}$  dépend de paramètres variables  $X_p$  ( $1 \leq p \leq n_X$ ), qui seront ajustés afin de minimiser les écarts entre les valeurs mesurées et le modèle.

Supposant qu'une bonne approximation de  $F_k$  est la fonction linéaire obtenue par développement en série de Taylor du premier ordre, le système d'équations (1) peut s'écrire :

$$F_k(D, R, X) = F_k(D^\circ, R^\circ, X^\circ) + (D_k - D_k^\circ) - \sum_{j=1}^{n_R} S_{k-j+n_R} (R_j - R_j^\circ) - \sum_{p=1}^{n_X} \sum_{j=1}^{n_R} R_j \frac{\partial S_{k-j+n_R}}{\partial X_p} (X_p - X_p^\circ) \quad (2)$$

où :

$D^\circ$  et  $R^\circ$  représentent les valeurs mesurées des quantités mesurables  $D$  et  $R$ , et leurs différences définissent les erreurs  $\epsilon$ .

$X^\circ$  représente les premières approximations des paramètres inconnus  $X$ .

La notation matricielle est utilisée dans la suite du développement et il est nécessaire de définir les matrices suivantes :

$$A_1 = \{a_{kp}\} = \left\{ - \sum_{j=1}^{n_R} R_j \frac{\partial S_{k-j+n_R}}{\partial X_p} \right\} \quad (n_D, n_X)$$

$$\epsilon_1 = \{X_p - X_p^\circ\}, \text{ matrice unicolonne d'ordre } n_X \quad (n_X, 1)$$

$$B_1 = [B_I \ B_C], \text{ avec } B_I = I, \text{ matrice unité d'ordre } n_D \quad (n_D, n_D)$$

$$\text{et } B_C = \{b_{kj}\} = \{-s_{k-j+n_R}\} \quad (n_D, n_R)$$

$$\delta_1 = \begin{Bmatrix} \delta_D \\ \delta_R \end{Bmatrix} \quad \delta_D = D - D^0 = \{D_k - D_k^0\} \quad (n_D, 1)$$

$$\delta_R = R - R^0 = \{R_j - R_j^0\} \quad (n_R, 1)$$

$$C_1 = \{C_k\} = \{F_k(D^0, R^0, X^0)\} \quad (n_D, 1)$$

Les équations (2) s'écrivent alors sous la forme simple :

$$A_1 \xi_1 + B_1 \delta_1 + C_1 = 0 \quad (3)$$

Minimiser les erreurs  $\varepsilon$ , avec lesquelles sont mesurées les quantités  $D^0$  et  $R^0$ , revient à chercher le minimum de la fonction  $M_1 = \delta_1^T G \delta_1$ , tout en respectant les conditions de contraintes (3).

Une formulation équivalente consiste à introduire le lagrangien :

$$L = \delta_1^T G \delta_1 + 2\mu^T (A_1 \xi_1 + B_1 \delta_1 + C_1) \quad (4)$$

où  $\mu$  est une matrice unicolonne d'ordre  $n_D$ , formée de multiplicateurs de Lagrange.

L'ensemble des conditions précédentes seront remplies si le lagrangien  $L$  atteint un minimum, c'est-à-dire si sa différentielle totale par rapport à  $\delta_1$  et  $\xi_1$  est nulle :

$$dL = \frac{\partial L}{\partial \delta_1} d \delta_1 + \frac{\partial L}{\partial \xi_1} d \xi_1 = 0$$

ce qui impose les conditions :

$$\frac{\partial L}{\partial \delta_1} = 0 \text{ et } \frac{\partial L}{\partial \xi_1} = 0$$

Appliquées à (4), elles se traduisent par les relations :

$$\left. \begin{aligned} G\delta_1 + B_1^T \mu &= 0 \\ \mu^T A_1 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

La résolution des systèmes d'équations (3) et (5) conduit, après élimination de  $\mu$ , aux estimations  $\tilde{\xi}_1$  et  $\tilde{\delta}_1$  des déviations  $\xi_1$  et  $\delta_1$  :

$$\begin{aligned} \tilde{\xi}_1 &= -(A_1^T G_B A_1)^{-1} A_1^T G_B C_1 \\ \tilde{\delta}_1 &= -G^{-1} B_1^T G_B (A_1 \tilde{\xi}_1 + C_1) \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned} G_B &= (B_1 G^{-1} B_1^T)^{-1} \\ G^{-1} &= \begin{bmatrix} G_D^{-1} & 0 \\ 0 & G_R^{-1} \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} G_D^{-1} &= \{g_{Dkk}^{-1}\} = \{\sigma_{Dk}^2\} & (n_D, n_D) \\ G_R^{-1} &= \{g_{Rjj}^{-1}\} = \{\sigma_{Rj}^2\} & (n_R, n_R) \end{aligned} \end{aligned}$$

Les estimations par moindres carrés des paramètres  $X$  et des grandeurs mesurables deviennent :

$$\hat{X} = X^\circ + \tilde{\xi}_1 \quad \hat{D} = D^\circ + \tilde{\delta}_D \quad \hat{R} = R^\circ + \tilde{\delta}_R$$

Les premières valeurs ( $X^\circ, D^\circ$  et  $R^\circ$ ) sont ensuite remplacées par les nouvelles ( $\hat{X}, \hat{D}$  et  $\hat{R}$ ) et le processus d'itération est répété jusqu'à ce qu'une solution satisfaisante soit obtenue.

En pratique, ces résultats sont inutilisables sous cette forme car ils nécessitent un trop grand nombre d'opérations par itération.

L'application de la méthode des éléments permet de réduire considérablement ce nombre surtout si le nombre d'équations de contraintes est supérieur à la moitié du nombre des valeurs mesurées, ce qui est habituellement vérifié dans le cas des données de diffusion quasiélastique.

Application de la méthode des éléments

Le principe de la méthode des éléments consiste à utiliser les  $n_D$  équations de contraintes (3) pour éliminer  $n_D$  des  $(n_D + n_R)$  quantités mesurables. Les  $n_R$  restantes sont appelées éléments ; ils sont choisis soit parmi les  $(n_D + n_R)$  valeurs soit comme étant des combinaisons linéaires de celles-ci. La sélection des éléments, souvent difficile, est suggérée dans le cas présent par la forme des relations. Il est en effet possible de modifier le système d'équations (1) en considérant les  $R_j$  non plus comme des valeurs mesurées mais comme des éléments qui seront estimés par la méthode des moindres carrés. Ce choix implique l'introduction de nouvelles quantités mesurables  $D_{n_D+j}$  auxquelles seront identifiés les  $R_j$ . Un nouveau système d'équations est ainsi formé :

$$\begin{cases} F_k = D_k - \sum_{j=1}^{n_R} R_j S_{k-j+n_R} & (1 \leq k \leq n_D) \\ 0 = D_{n_D+j} - R_j & (1 \leq j \leq n_R) \end{cases} \quad (6)$$

Après linéarisation suivant (2) et en adoptant la notation matricielle, le système (6) s'écrit :

$$A\xi + \delta + C = 0 \quad (7)$$

où

$$A = \begin{bmatrix} A_1 & B_C \\ 0 & -I \end{bmatrix} \quad (n_D + n_R, n_X + n_R)$$

$$\xi = \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \delta_R \end{bmatrix} \quad (n_X + n_R)$$

$$\delta = \begin{bmatrix} \delta_D \\ \delta_2 \end{bmatrix} \quad (n_D + n_R), \text{ avec } \delta_2 = \{D_{n_D+j} - D_{n_D+j}^0\} (n_R)$$

$$C = \begin{bmatrix} C_1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (n_D + n_R)$$

La solution du système (7) s'obtient maintenant facilement en procédant comme dans le cas de mesures indépendantes, sans contraintes.

Chercher le minimum de la fonction  $M = \delta^T G \delta$  implique la condition :

$$\frac{\partial M}{\partial \xi} = 0$$

Comme d'après (7) :

$$\delta = - (A\xi + C)$$

la condition s'écrit :

$$\frac{\partial M}{\partial \xi} = 2 A^T G (A\xi + C) = 0$$

on en déduit directement les nouvelles estimations des écarts par rapport aux valeurs d'essai  $X^0$  des paramètres inconnus  $X$  :

$$\xi = - (A^T G A)^{-1} A^T G C$$

qui, substituées dans (7) donnent :

$$\delta = A (A^T G A)^{-1} A^T G C - C$$

et, comme précédemment :

$$\hat{X} = X^0 + \hat{\xi} \quad \hat{D} = D^0 + \hat{\delta}$$

Ces nouvelles estimations sont alors utilisées dans l'itération suivante et ainsi jusqu'à convergence de l'affinement.

La qualité de l'affinement peut être déterminée à partir de la fonction M à laquelle s'applique la loi du  $\chi^2$  à  $(n_D + n_R - n_X)$  degrés de liberté.

Deux autres critères de convergence sont pratiques :

la fonction minimum réduite :  $\frac{M}{n_D + n_R - n_X}$

le facteur de véracité pondéré :  $Rw = \sqrt{\frac{M}{D^{0T}GD^0}}$

Les écarts types ( $\sigma$ ) des estimations des paramètres inconnus X sont donnés par les racines carrées des termes diagonaux de :

$$G_X^{-1} = \frac{M}{n_D + n_R - n_X} (A^TGA)^{-1}$$

On peut démontrer que les deux formalismes (utilisant soit les multiplicateurs de Lagrange, soit les éléments) conduisent exactement au même résultat. Par contre, le second, utilisé dans notre programme d'optimisation nécessite beaucoup moins d'opérations pour chaque itération.

Le tableau suivant permet de comparer les deux méthodes et présente des exemples de temps de calcul sur l'ordinateur PDP 10 (KL10) de l'I.L.L. pour quelques données caractéristiques.

Nombre d'opérations par itération  
(sans les inversions de matrice)

Multiplicateurs de Lagrange :  $(n_R)^2 (n_D)^2 (n_X) (n_X+1)/2 + (n_D) (n_R) (n_R+1)/2$   
Méthode des éléments :  $(n_D) (n_X + n_R) (n_X + n_R+1)/2$



Exemples

$n_D$	$n_R$	$n_X$	Multiplicateurs de Lagrange		Méthode des éléments	
			Nb. opérations	Temps calcul (s)	Nb. opérations	temps calcul (s)
280	50	10	$10^{10}$	$1,7 \times 10^5$	$5 \times 10^5$	8
150	30	10	$10^9$	$1,7 \times 10^4$	$10^5$	1,9
124	124	10	$1,3 \times 10^{10}$	$2 \times 10^5$	$10^6$	17,4

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [ 1] A.K. CHEETHAM and J.C. TAYLOR  
J. Solid State Chem., 21, 1977, p. 253
  
- [ 2] H.M. RIETVELD  
Acta. Crystallogr., 22, 1967, p. 151
  
- [ 3] H.M. RIETVELD  
J. Appl. Cryst., 2, 1969, p. 65
  
- [ 4] A.W. HEWAT  
Harwell report AERE. R 7350, 1973
  
- [ 5] G. GAGLIOTI, A. PAOLETTI and F.P. RICCI  
Nucl. Instrum., 3, 1958, p. 223
  
- [ 6] A. ALBINATI and B.T.M. WILLIS  
J. Appl. Cryst., 15, 1982, p. 361
  
- [ 7] P.J. BENDALL and M.W. THOMAS  
AERE. Report, 1980, MPD/NBS/165
  
- [ 8] D.B. WILES and R.A. YOUNG  
J. Appl. Cryst., 14, 1981, p. 149
  
- [ 9] T.M. SABINE and P.J. CLARKE  
J. Appl. Cryst., 10, 1977, p. 277
  
- [10] A.M. HINDELEH and D.J. JOHNSON  
Polymer, 19, 1978, p. 27
  
- [11] M. SAKATA and M.J. COOPER  
J. Appl. Cryst., 12, 1979, p. 554



[12] M.J. COOPER, K.D. ROUSE and M. SAKATA  
Zeit. für Krist., 157, 1981, p. 101

[13] E. PRINCE  
J. Appl. Cryst., 14, 1981, p. 157

[14] M.J. COOPER  
Acta Cryst., A38, 1982, p. 264

[15] M.J. COOPER  
Zeit. für Krist., 164, 1983, p. 157

[16] R.J. HILL and I.C. MADSEN  
J. Appl. Cryst., 17, 1984, p. 297

UNIVERSITÉ  
SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE  
DE GRENOBLE



Saint-Martin-d'Hères, le

Domaine Universitaire, Bâtiment administratif Sciences

S. P. n° 68

38402 SAINT-MARTIN-D'HERES CEDEX

Président de l'Université :

M. TANCHE

Année Universitaire 1984-1985

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE SCIENCES

Ne figurent pas dans la liste les professeurs de Médecine-Pharmacie

\* PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

ARNAUD Paul	Chimie Organique
ARVIEU Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
AUBERT Guy	Physique C.N.R.S.
AYANT Yves	Physique Approfondie
BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
BARBIER Jean Claude	Physique Expérimentale C.N.R.S.
BARJON Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose-Biologie
BARRA Jean-René	Statistiques-Maths Appliquées
BELORISKY Elie	Physique C.E.N.G. - D.R.F.
BENZAÏEN Claude	Mathématiques Pures
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BILLET Jean	Géographie
BOEHLER Jean-Paul	Mécanique
BONNIER Jane Marie	Chimie Générale
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
BRAVARD Yves	Géographie
CARLIER Georges	Biologie végétale
CAUQUIS Georges	Chimie Organique
CHIBON Pierre	Biologie Animale
COHEN ADDAD Jean-Pierre	Physique
COLIN DE VERDIÈRE Yves	Mathématiques Pures

CYROT Michel	Physique du Solide
DAUMAS Max	Géographie
DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELOBEL Claude	M.I.A.G. Maths Appliquées
DEPORTES Charles	Chimie Minérale
DESRE Pierre	Electrochimie
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des Plasmas
DOUCE Rolland	Physiologie végétale
DUCROS Pierre	Cristallographie
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
GASTINEL Noël	Analyse Numérique Maths Appliquées
GERBER Robert	Mathématiques Pures
GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
IDELMAN Simon	Physiologie Animale
JANIN Bernard	Géographie
JOLY Jea-René	Mathématiques Pures
KAHANE André détaché	Physique
KAHANE Josette	Physique
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques Appliquées
KUPKA Yvon	Mathématiques Pures
LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
DE LEIRIS Joël	Biologie
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Jean-Marie	Sciences Nucléaires I.S.N.
MACHE Régis	Physiologie Végétale
MAYNARD Roger	Physique du Solide
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie (Géologie)
OMONT Alain	Astrophysique
OZENDA Paul	Botanique (Biologie végétale)
PAYAN J. Jacques détaché	Mathématiques Pures
PEBAY PEYROULA J. Claude	Physique
PERRIAUX Jacques	Géologie
PERRIER Guy	Géophysique

PIERRARD Jean Marie  
RASSAT André  
RENARD Michel  
RICHARD Lucien  
RINAUDO Marguerite  
SAKAROVITCH Michel  
SENGEL Philippe  
SERGERAERT François  
SOUTIF Michel  
VAILLANT François  
VALENTIN Jacques  
VAN CUTSEN Bernard  
VAUQUOIS Bernard  
VIALLOU Pierre

Mécanique  
Chimie systématique  
Thermodynamique  
Biologie végétale  
Chimie CERMAV  
Mathématiques appliquées  
Biologie Animale  
Mathématiques Pures  
Physique  
Zoologie  
Physique Nucléaire I.S.N.  
Mathématiques Appliquées  
Mathématiques Appliquées  
Géologie

\* PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

ADIBA Michel  
ANTOINE Pierre  
ARMAND Gilbert  
AURIAULT Jean-Louis  
BARET Paul  
BEGUIN Claude  
BLANCHI J. Pierre  
BOITET Christian  
BORNAREL Jean  
BRUANDET J. François  
BRUN Gilbert  
CASTAING Bernard  
CHARDON Michel  
CHIARAMELLA Yves  
COURT Jean  
DEMAILLY Jean Pierre  
DENEUVILLE Alain  
DEPASSEL Roger  
DERRIEN Jacques  
DUFRESNOY Alain  
GASPARD François  
GAUTRON René  
GENIES Eugène

Mathématiques Pures  
Géologie  
Géographie  
Mécanique  
Chimie  
Chimie Organique  
STAPS  
Mathématiques Appliquées  
Physique  
Physique  
Biologie  
Physique  
Géographie  
Mathématiques Appliquées  
Chimie  
Mathématiques Pures  
Physique  
Mécanique des fluides  
Physique  
Mathématiques Pures  
Physique  
Chimie  
Chimie

GIDON Maurice	Géologie
GIGNOUX Claude	Sciences Nucléaire
GUITTON Jacques	Chimie
HACQUES Gérard	Mathématiques Appliquées
HERBIN Jacky	Géographie
HICTER Pierre	Chimie
JOSELEAU Jean Paul	Biochimie
KERKOVE Claude	Géologie
LEBRETON Alain	Mathématiques Appliquées
LONGEQUEUE Nicole	Sciences Nucléaires I.S.N.
LUCAS Robert	Physique
LUNA Domingo	Mathématiques Pures
MANDARON Paul	Biologie
MASCLE Georges	Géologie
NEMOZ Alain	Thermodynamique CNRS - CRTBT
OUDET Bruno détaché	Mathématiques Appliquées
PELMONT Jean	Biochimie
PERRIN Claude	Sciences Nucléaires I.S.N.
PFISTER Jean-Claude détaché	Physique du Solide
PIBOULE Michel	Géologie
PIERRE Jean Louis	Chimie Organique
PIERY Yvette	Biologie
RAYNAUD Hervé	Mathématiques Appliquées
RIEDJMANN Christine	Mathématiques Pures
ROBERT Gilles	Mathématiques Pures
ROBERT Jean Bernard	Chimie Physique
ROSSI André	Physiologie végétale
SARROT REYNAUD Jean	Géologie
SAXOD Raymond	Biologie Animale
SERVE Denis	Chimie
SOUTIF Jeanne	Physique
SCHOOL Pierre Claude	Mathématiques Appliquées
STUTZ Pierre	Mécanique
SUBRA Robert	Chimie
VALLADE Marcel	Physique
VIDAL Michel	Chimie Organique
VIVIAN Robert	Géographie

**UNIVERSITÉ  
SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE  
DE GRENOBLE**



Saint-Martin-d'Hères, le

Domaine Universitaire, Bâtiment administratif Sciences  
B. P. n° 68  
38402 SAINT-MARTIN-D'HERES CEDEX

Président de l'Université :

M. TANCHE

Année Universitaire 1984-1985

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'IUT 1

\* PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

BUISSON Roger	Physique IUT 1
DODU Jacques	Mécanique Appliquée IUT 1
NEGRE Robert	Génie Civil IUT 1

\* PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

ARMAND Yves	Chimie IUT 1
BOUTHINON Michel	EEA. IUT 1
BRUGEL Lucien	Energétique IUT 1
CHECHIKIAN Alain	EEA IUT 1
CHENAVAS Jean	Physique IUT 1
CONTE René	Physique IUT 1
GOSSE Jean Pierre	EEA IUT 1
GROS Yves	Physique IUT 1
KUHN Gérard	Physique IUT 1
MARECHAL Jean	Mécanique IUT 1
MICHOULIER Jean	Physique IUT 1
MONLLOR Christian	EEA IUT 1
NOUGARET Marcel	automatique IUT1
PEFFEN René	Métallurgie IUT 1
PERARD Jacques	EEA IUT 1
PERRAUD Robert	Chimie IUT 1
TERRIEZ Jean Michel	Génie Mécanique IUT 1

\*\*\*\*\*

- 5 -

Téléphone (76) 51.46.00

Adresse télégraphique : EXACSCIENCES 38 GRENOBLE





INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président: Daniel BLOCH

Année universitaire 1984-1985

Vice-Présidents: B. BAUDELET  
H. CHERADAME  
R. CARRE  
J.M. PIERRARD

Professeur des Universités

ANCEAU	François	E.N.S.I.M.A.G	JOUBERT	Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
BARIBAUD	Michel	E.N.S.E.R.G	JOURDAIN	Geneviève	E.N.S.I.E.G
BARRAUD	Alain	E.N.S.I.E.G	LACOUME	Jean-Louis	E.N.S.I.E.G
BAUDELET	Bernard	E.N.S.I.E.G	LATOMBE	Jean-Claude	E.N.S.I.M.A.G
BESSON	Jean	E.N.S.E.E.G	LESIEUR	Marcel	E.N.S.H.G
BLIMAN	Samuel	E.N.S.E.R.G	LESPINARD	Georges	E.N.S.H.G
BLOCH	Daniel	E.N.S.I.E.G	LONGEQUEUE	Jean-Pierre	E.N.S.I.E.G
BOIS	Philippe	E.N.S.H.G	LOUCHET	François	E.N.S.E.E.G
BONNETAIN	Lucien	E.N.S.E.E.G	MASSELOT	Christian	E.N.S.I.E.G
BONNIER	Etienne	E.N.S.E.E.G	MAZARE	Guy	E.N.S.I.M.A.G
BOUVARD	Maurice	E.N.S.H.G	MOREAU	René	E.N.S.H.G
BRISSONNEAU	Pierre	E.N.S.I.E.G	MORET	Roger	E.N.S.I.E.G
BUYLE BODIN	Maurice	E.N.S.E.R.G	MOSSIERE	Jacques	E.N.S.I.M.A.G
CAVAIGNAC	Jean-François	E.N.S.I.E.G	PARIAUD	Jean-Charles	E.N.S.E.E.G
CHARTIER	Germain	E.N.S.I.E.G	PAUTHENET	René	E.N.S.I.E.G
CHENEVIER	Pierre	E.N.S.E.R.G	PERRET	René	E.N.S.I.E.G
CHERADAME	Hervé	U.E.R.M.C.P.P	PERRET	Robert	E.N.S.I.E.G
CHERUY	Arlette	E.N.S.I.E.G	PTAU	Jean-Michel	E.N.S.H.G
CHIAVERINA	Jean	U.E.R.M.C.P.P	POLOUJADOFF	Michel	E.N.S.I.E.G
COHEN	Joseph	E.N.S.E.R.G	POUPOT	Christian	E.N.S.E.R.G
COUMES	André	E.N.S.E.R.G	RAMEAU	Jean-Jacques	E.N.S.E.E.G
DURAND	Francis	E.N.S.E.E.G	RENAUD	Maurice	U.E.R.M.C.P.P
DURAND	Jean-louis	E.N.S.I.E.G	ROBERT	André	U.E.R.M.C.P.P
FELICI	Noël	E.N.S.I.E.G	ROBERT	François	E.N.S.I.M.A.G
FONLUPT	Jean	E.N.S.I.M.A.G	SABONNADIÈRE	Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
FOULARD	Claude	E.N.S.I.E.G	SAUCIER	Gabrielle	E.N.S.I.M.A.G
GANDINI	Alessandro	U.E.R.M.C.P.P	SCHLENKER	Claire	E.N.S.I.E.G
GAUBERT	Claude	E.N.S.I.E.G	SCHLENKER	Michel	E.N.S.I.E.G
GENTIL	Pierre	E.N.S.E.R.G	SERMET	Pierre	E.N.S.E.R.G
GUERIN	Bernard	E.N.S.E.R.G	SILVY	Jacques	U.E.R.M.C.P.P
GUYOT	Pierre	E.N.S.E.E.G	SOHM	Jean-Claude	E.N.S.E.E.G
IVANES	Marcel	E.N.S.I.E.G	SOUQUET	Jean-Louis	E.N.S.E.E.G
JALINIER	Jean-Michel	E.N.S.I.E.G	VEILLON	Gérard	E.N.S.I.M.A.G
JAUSSAUD	Pierre	E.N.S.I.E.G	ZADWORNY	François	E.N.S.E.R.G

Professeurs Associés

BLACKWELDER	Ronald	E.N.S.H.G	PURDY	Gary	E.N.S.E.E.G
HAYASHI	Hirashi	E.N.S.I.E.G			

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

BOLLIET	Louis		CHATELIN	Françoise	
---------	-------	--	----------	-----------	--

Chercheurs du C.N.R.S

CARRE	René	Directeur de recherche	GUELIN	Pierre	Maître de recherche
FRUCHART	Robert	Directeur de recherche	HOPFINGER	Emil	Maître de recherche
JORRAND	Philippe	Directeur de recherche	JOD	Jean-Charles	Maître de recherche
VACHAUD	Georges	Directeur de recherche	KAMARINOS	Georges	Maître de recherche
ALLIBERT	Michel	Maître de recherche	KLEITZ	Michel	Maître de recherche
ANSARA	Ibrahim	Maître de recherche	LANDAU	Ioan-Dore	Maître de recherche
ARMAND	Michel	Maître de recherche	LASJAUNIAS	Jean-Claude	Maître de recherche
BINDER	Gilbert	Maître de recherche	MERMET	Jean	Maître de recherche
BORNARD	Guy	Maître de recherche	MUNIER	Jacques	Maître de recherche
DAVID	René	Maître de recherche	PIAU	Monique	Maître de recherche
DEPORTES	Jacques	Maître de recherche	PORTESEIL	Jean-Louis	Maître de recherche
DRIOLE	Jean	Maître de recherche	THOLENCE	Jean-Louis	Maître de recherche
GIGNOUX	Damien	Maître de recherche	VERDILLON	André	Maître de recherche
GIVORD	Dominique	Maître de recherche	SUERY	Michel	Maître de recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche  
(Decision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

ALLIBERT	Colette	DIARD	Jean Paul	NGUYEN TRUONG	Bernadette
BERNARD	Claude	EUSTATHOPOULOS	Nicolas	RAVAINE	Denis
BONNET	Roland	FOSTER	Panayotis	SAINFORT	(CENG)
CAILLET	Marcel	GALERIE	Alain	SARRAZIN	Pierre
CHATILLON	Catherine	HAMMOU	Abdelkader	SIMON	Jean Paul
CHATILLON	Christian	MALMEJAC	Yves (CENG)	TOUZAIN	Philippe
COULON	Michel	MARTIN GARIN	Régina	URBAIN	Georges (Laboratoire des ultra-réfractaires ODEILLO).

E.N.S.E.R.G.

BARIBAUD	Michel	CHEHIKIAN	Alain	HERAULT	Jeanny
BOREL	Joseph	DOLMAZON	Jean Marc	MONLLOR	Christian
CHOVET	Alain				

E.N.S.L.E.G.

BORNARD	Guy	KOFMAN	Walter	MAZUER	Jean
DESCHIZEAUX	Pierre	LEJEUNE	Gérard	PERARD	Jacques
GLANGEAUD	François			REINISCH	Raymond

E.N.S.H.G.

ALEMANY	Antoine	MICHEL	Jean Marie	ROWE	Alain
BOIS	Daniel	OBLED	Charles	VAUCLIN	Michel
DARVE	Félix			WACK	Bernard

E.N.S.I.M.A.G.

BERT	Didier	COURTOIS	Bernard	FONLUPT	Jean
CALMET	Jacques	DELLA DORA	Jean	SIFAKIS	Joseph
COURTIN	Jacques				

U.E.R.M.C.P.P.

CHARUEL Robert

C.E.N.G.

CADET	Jean	JOUVE	Hubert (LETI)	PERROUD	Paul
COEURE	Philippe (LETI)	NICOLAU	Yvan (LETI)	PEUZIN	Jean Claude (LETI)
DELHAYE	Jean Marc (STT)	NIFENECKER	Hervé	TAIEB	Maurice
DUPUY	Michel (LETI)			VINCENDON	Marc

Laboratoires extérieurs :

C.N.E.T.

DEMOULIN	Eric	GERBER	Roland	MERCKEL	Gérard
DEVINE	R.A.B.			PAULEAU	Yves

I.N.S.A. Lyon

GAUBERT C.

\*\*\*\*\*

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Directeur : Monsieur M. MERMET  
Directeur des Etudes et de la formation : Monsieur J. LEVASSEUR  
Directeur des recherches : Monsieur J. LEVY  
Secrétaire Général : Mademoiselle M. CLERGUE

Professeurs de 1ère Catégorie

COINDE	Alexandre	Gestion
GOUX	Claude	Métallurgie
LEVY	Jacques	Métallurgie
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
MATHON	Albert	Gestion
RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées

Professeurs de 2ème catégorie

HABIB	Michel	Informatique
PERRIN	Michel	Géologie
VERCHERY	Georges	Matériaux
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

Directeur de recherche

LESBATS	Pierre	Métallurgie
---------	--------	-------------

Maîtres de recherche

BISCONDI	Michel	Métallurgie
DAVOINE	Philippe	Géologie
FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
LE COZE	Jean	Métallurgie
THEVENOT	François	Chimie
TRAN MINH	Canh	Chimie

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche

DRIVER	Julian	Métallurgie
GUILHOT	Bernard	Chimie
THOMAS	Gérard	Chimie

Professeur à l'UER de Sciences de Saint-Etienne

VERGNAUD	Jean-Maurice	Chimie des Matériaux & chimie industrielle
----------	--------------	--

\*\*\*\*\*



dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 Avril 1974,

VU les rapports de M. *A. Authier*.....

M. *E. F. Berthoin*.....

M. *C. Jamet*.....

M. *ANNE Michel*..... est autorisé  
à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à GRENOBLE, le **MA** 9 SEP. 1985

Le Président de l'U.S.M.G.



*[Signature]*  
Le Président  
**AL TANCHE**

*[Signature]*  
D. CORDARY  
Vice-Président

Le Président de l'I.N.P.C.S.

**D. BLOCH**  
Président  
de l'Institut National Polytechnique  
de Grenoble

P.O. le Vice-Président,  
*[Signature]*





## Résumé :

L'étude cristallographique détaillée de l'aluminate de sodium  $\beta''$ , stabilisé soit par le magnésium soit par un mélange de magnésium et de lithium, permet une meilleure compréhension des mécanismes de stabilisation et de compensation de charge.

L'utilisation conjointe de l'analyse thermogravimétrique, de la diffraction des rayons X et des neutrons montre que l'introduction de lithium au centre des blocs spinelle, comme élément stabilisateur, entraîne la présence de molécules d'eau dans la région de conduction. Ces molécules d'eau sont en nombre suffisant pour remplir tous les sites laissés vacants par les cations  $\text{Na}^+$ , ce qui a une influence directe sur la conductivité.

La diffraction et la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons sont deux très bons outils complémentaires, parfaitement adaptés à l'étude des conducteurs protoniques. Leur application à l'alumine  $\beta''-(\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+)$ , caractérisée par thermogravimétrie, a abouti à un modèle de transport protonique, mettant en jeu la diffusion des protons à longue distance et la réorientation locale de groupes de protons.

Ce mécanisme de transport, voisin du mécanisme de Grotthus, semble ne pas exister dans le cas de l'alumine  $\beta-(\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+)$ , où la diffusion se fait plutôt par déplacement global d'un proton hydraté.

## Mots clefs

Superconducteur ionique

Structure cristalline

Mouvement diffusif

Mouvement localisé

Ordre local

Alumine  $\beta''\text{-Na}$

Alumine  $\beta$  et  $\beta''-(\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+)$

Hydrogène

Deutérium

Transport ionique, protonique

Cinétique d'échange ionique

Diffraction (rayons X, neutrons)

Diffusion quasiélastique

(inélastique) de neutrons

Thermogravimétrie

Structures/Propriétés