



uOttawa

L'Université canadienne
Canada's university

**FACULTÉ DES ÉTUDES SUPÉRIEURES
ET POSTDOCTORALES**



uOttawa

L'Université canadienne
Canada's university

**FACULTY OF GRADUATE AND
POSTDOCTORAL STUDIES**

Jean-François Meunier

AUTEUR DE LA THÈSE / AUTHOR OF THESIS

M.Sc. (physique)

GRADE / DEGREE

Département de physique

FACULTÉ, ÉCOLE, DÉPARTEMENT / FACULTY, SCHOOL, DEPARTMENT

**Vérification des structures proposées pour la ferrihydrite par diffraction des rayons X des
nanoparticules**

TITRE DE LA THÈSE / TITLE OF THESIS

S. Desgreniers

DIRECTEUR (DIRECTRICE) DE LA THÈSE / THESIS SUPERVISOR

I. L'Heureux

CO-DIRECTEUR (CO-DIRECTRICE) DE LA THÈSE / THESIS CO-SUPERVISOR

K. Hinzer

E. Fortin

A. Bellerive

Gary W. Slater

Le Doyen de la Faculté des études supérieures et postdoctorales / Dean of the Faculty of Graduate and Postdoctoral Studies

Vérification des structures proposées pour la ferrihydrite
par diffraction des rayons X des nanoparticules

par

Jean-François Meunier

Thèse soumise à la Faculté des études supérieures et postdoctorales
à titre d'exigence partielle au programme de M.Sc. en Physique

Département de physique

Faculté des sciences

Université d'Ottawa



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*
ISBN: 978-0-494-69034-5
Our file *Notre référence*
ISBN: 978-0-494-69034-5

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

Résumé

La ferrihydrite est un hydroxyde de fer naturel que l'on retrouve principalement dans les eaux de surface. Lors des 40 dernières années, six différentes structures ont été proposées pour la ferrihydrite, sans jamais qu'aucune ne fasse consensus dans la communauté scientifique. Le débat contradictoire entourant la nanostructure de la ferrihydrite forme la principale motivation du présent mémoire, i.e. vérifier systématiquement toutes les propositions plutôt que seulement celles qui sont les mieux acceptées. Pour ce faire, nous comparons les diffractogrammes de rayons X obtenus d'échantillons en poudre de ferrihydrite synthétique à 2 lignes et 6 lignes avec ceux calculés (somme de Debye) pour chacune des structures proposées. Les comparaisons montrent que toutes les propositions de structure sont incorrectes. Toutefois, trois des six propositions suggèrent conjointement que les atomes d'oxygène forment une structure hexagonale-double compacte dans la ferrihydrite et que le problème de la détermination exacte de la structure pourrait être résolu en trouvant la juste disposition des atomes de fer à l'intérieur des plans d'oxygène.

Abstract

Ferrihydrite is a natural iron hydroxide occurring mostly in surface waters. In the last 40 years, six different structures have been proposed for ferrihydrite, without reaching consensus in the scientific community. The contradictory debate around the nanostructure of ferrihydrite represents the principal motivation of the present thesis, i.e., to verify systematically all structure proposals instead of just the most accepted ones. We compare powder x-ray diffraction patterns recorded from synthetic samples of 2-lines and 6-lines ferrihydrite with the calculated ones (Debye sum) from the proposed structures. The comparisons show that all structure propositions are incorrect. Although, three of the six propositions suggest jointly that oxygen atoms form a double-hexagonal close packing structure in ferrihydrite and that the exact structure determination problem could be solved by finding the correct positions of the iron atoms inside the oxygen layers.

Énoncé d'originalité et remerciements

J'ai débuté le présent mémoire de maîtrise sous la supervision du Dr D. Rancourt, entre mai 2007 et janvier 2009, et l'ai complété sous la supervision des Drs S. Desgreniers et I. L'Heureux. Je déclare être le seul auteur du présent document et avoir effectué la totalité des manipulations expérimentales et numériques, mise à part les suivantes :

- La synthèse de l'échantillon de ferrihydrite à 6 lignes par S. Bonneville et T. Behrens, aux laboratoires de l'Université d'Utrecht (Pays-Bas), en 2001.
- La synthèse de l'échantillon de ferrihydrite à 4 lignes par P.-J. Thibault et J.E. Dutrizac, aux laboratoires de CANMET (Ottawa), en 2002.
- La création du logiciel *NanoSim* [39] par K. Lagarec, en 2003 (calcul de la somme de Debye pour des nanoparticules construites par l'utilisateur). J'ai personnellement ajouté un générateur aléatoire de lacunes atomiques au logiciel, en 2007.
- La synthèse de l'échantillon de ferrihydrite à 2 lignes par J.E. Dutrizac, aux laboratoires de CANMET (Ottawa), en 2008. J'ai personnellement collaboré à la synthèse.
- Les analyses thermogravimétrique et différentielle thermique sur les échantillons de ferrihydrite à 2 lignes, 4 lignes et 6 lignes par A. Delgado, aux laboratoires du CNRC (Ottawa), en 2003 et 2008.

Je tiens à remercier toutes les personnes mentionnées ci-dessus, pour leur aide respective. Je tiens également à remercier tous mes collègues de recherche, soit S. Kelly, F. Gonzalez, S. Stojanovic, J.-P. Prévost, M.-Z. Dang et P. Mercier, pour plusieurs discussions enrichissantes.

Table des matières

Résumé	ii
Abstract	iii
Énoncé d'originalité et remerciements	iv
Table des matières	v
Liste des acronymes	vii
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xi
<u>Chapitre 1</u> : Introduction	1
<u>Chapitre 2</u> : Revue des structures proposées pour la ferrihydrite	8
<u>Section 2.1</u> : Proposition de Towe & Bradley pour la ferrihydrite à 6 lignes	8
<u>Section 2.2</u> : Proposition d'Harrison <i>et al.</i> pour la ferrihydrite à 6 lignes	10
<u>Section 2.3</u> : Proposition d'Eggleton & Fitzpatrick pour la ferrihydrite à 6 lignes	12
<u>Section 2.4</u> : Proposition de Drits <i>et al.</i> pour les ferrihydrites à 2 lignes et 6 lignes	15
<u>Section 2.5</u> : Proposition de Janney <i>et al.</i> pour les ferrihydrites à 2 lignes et 6 lignes	19
<u>Section 2.6</u> : Proposition de Michel <i>et al.</i> pour les ferrihydrites à 2 lignes et 6 lignes	22
<u>Chapitre 3</u> : Calcul du facteur de structure intrinsèque d'une poudre de nanoparticules	25
<u>Section 3.1</u> : Diffraction des rayons X par les électrons, les atomes et les particules (ou molécules)	26
<u>Section 3.2</u> : Relation entre le facteur de structure intrinsèque et le diffractogramme de rayons X d'un échantillon en poudre	29
<u>Section 3.3</u> : Expression exacte pour le facteur de structure intrinsèque d'une poudre de particules	30

<u>Section 3.4</u> : Facteur de structure intrinsèque d'une poudre de petits cristaux	32
<u>Section 3.5</u> : Comparaison directe de la théorie des petits cristaux avec la somme de Debye, pour des nanoparticules	39
<u>Section 3.6</u> : Fonctionnement du logiciel <i>NanoSim</i>	44
<u>Chapitre 4</u> : Mesure du facteur de structure intrinsèque, pour des échantillons en poudre de ferrihydrite synthétique	46
<u>Section 4.1</u> : Synthèse des échantillons de ferrihydrite	47
<u>Section 4.2</u> : Détermination des formules stœchiométriques	48
<u>Section 4.3</u> : Diffractomètre <i>Philips X'Pert PW3710</i>	51
<u>Section 4.4</u> : Extraction du facteur de structure intrinsèque des diffractogrammes de rayons X mesurés	57
<u>Section 4.5</u> : Quantification de la concentration maximale de ferrihydrite à 2 lignes dans les échantillons de ferrihydrite à 4 lignes et 6 lignes	61
<u>Chapitre 5</u> : Comparaison des facteurs de structure intrinsèques mesurés avec ceux des structures proposées pour la ferrihydrite	63
<u>Section 5.1</u> : Méthode de comparaison	63
<u>Section 5.2</u> : Comparaisons pour la proposition de Towe & Bradley	66
<u>Section 5.3</u> : Comparaisons pour la proposition d'Harrison <i>et al.</i>	67
<u>Section 5.4</u> : Comparaisons pour la proposition d'Eggleton & Fitzpatrick	69
<u>Section 5.5</u> : Comparaisons pour la proposition de Drits <i>et al.</i>	71
<u>Section 5.6</u> : Comparaisons pour la proposition de Janney <i>et al.</i>	77
<u>Section 5.7</u> : Comparaisons pour la proposition de Michel <i>et al.</i>	78
<u>Section 5.8</u> : Suggestion d'une méthode susceptible de déterminer la structure de la ferrihydrite	83
<u>Chapitre 6</u> : Conclusion	86
Bibliographie	89

Liste des acronymes

2LFh	Ferrihydrite à 2 lignes
4LFh	Ferrihydrite à 4 lignes
5LFh	Ferrihydrite à 5 lignes
6LFh	Ferrihydrite à 6 lignes
CANMET	Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie (Canada center for Mineral and Energy Technology)
CNRC	Conseil National de recherche du Canada
DTA	Analyse thermique différentielle (Differential Thermal Analysis)
EXAFS	Spectroscopie de structure fine d'absorption étendue de rayons X (Extended X-ray Absorption Fine Structure)
FSI	Facteur de Structure Intrinsèque
PDF	Fonction de distribution des paires atomiques (Pair Distribution Function)
TEM	Microscope électronique en transmission (Transmission Electron Microscope)
TGA	Analyse thermogravimétrique (ThermoGravimetric Analysis)
RDF	Fonction de distribution radiale (Radial Distribution Function)
XANES	Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (X-ray Absorption Near Edge Structure)

Liste des figures

Figure 1.1 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons en poudre synthétiques de référence pour les 2LFh et 6LFh, selon Schwertmann & Cornell [4].	2
Figure 1.2 : FSI calculé d'un échantillon en poudre d'hématite [32], pour différentes tailles de nanoparticules sphériques.	4
Figure 2.1.1 : Maille élémentaire de la structure hexagonale de Towe & Bradley [16].	10
Figure 2.2.1 : Maille élémentaire de la structure hexagonale-double d'Harrison <i>et al.</i> [17].	12
Figure 2.3.1 : Maille élémentaire de la structure hexagonale-double d'Eggleton & Fitzpatrick [13].	14
Figure 2.4.1 : Maille élémentaire de la structure hexagonale-double de Drits <i>et al.</i> [18].	18
Figure 2.4.2 : Maille élémentaire de la structure hexagonale de l'hématite [32].	18
Figure 2.5.1 : Maille élémentaire de la structure cubique « type-maghémite » de Janney <i>et al.</i> [19-21].	21
Figure 2.5.2 : Maille élémentaire de la structure hexagonale « chaîne-double » de Janney <i>et al.</i> [19-21].	22
Figure 2.6.1 : Maille élémentaire de la structure hexagonale-double de Michel <i>et al.</i> [22].	24
Figure 3.1.1 : Représentation des coordonnées R et 2θ sur la sphère entourant un électron qui diffracte, dans le plan de l'onde incidente.	26
Figure 3.1.2 : Représentation de la densité électronique $\rho_e(\vec{r})$ par rapport au vecteur $(\hat{s} - \hat{s}_0)$.	27
Figure 3.4.1 : Représentation de la condition de Bragg dans l'espace réciproque et dans l'espace réel.	34
Figure 3.4.2 : Représentation de la fraction des petits cristaux identiques d'une poudre, qui sont orientés au voisinage d'une condition de Bragg spécifique.	34
Figure 3.4.3 : Représentation d'un cercle de diffraction produit par une poudre de petits cristaux identiques, pour une condition de Bragg spécifique.	35

Figure 3.4.4 : Représentation de l'élément de volume de l'espace réciproque, formé par le voisinage d'une condition de Bragg spécifique.	38
Figure 3.4.5 : Approximation du maximum central d'une réflexion de Bragg par une distribution Gaussienne.	38
Figure 3.5.1 : Comparaison directe de la théorie des petits cristaux avec la somme de Debye, pour différentes tailles de nanoparticules sphériques d'hématite [32].	41
Figure 3.5.2 : Agrandissement de la figure (3.5.1).	42
Figure 3.5.3 : Comparaison directe de la théorie des petits cristaux avec la somme de Debye, pour différentes tailles de nanoparticules sphériques de la structure hexagonale-double de Drits <i>et al.</i> [18].	43
Figure 4.2.1 : Résultats des mesures TGA et DTA pour les échantillons de ferrihydrite synthétique.	51
Figure 4.3.1 : Schéma du diffractomètre <i>Philips X'Pert PW3710</i> de l'Université d'Ottawa.	54
Figure 4.3.2 : Diffractogramme de rayons X du <i>SRM660a</i> [53].	57
Figure 4.4.1 : Diffractogrammes de rayons X et FSI des échantillons en poudre de ferrihydrite synthétique.	60
Figure 4.5.1 : Comparaisons quantitatives entre les FSI mesurés des échantillons en poudre de ferrihydrite synthétique.	62
Figure 5.2.1 : Comparaisons pour la structure hexagonale de Towe & Bradley [16].	66
Figure 5.2.2 : Indexation du FSI de la 6LFh avec la structure de l'hématite [32].	67
Figure 5.3.1 : Comparaisons pour la structure hexagonale-double d'Harrison <i>et al.</i> [17].	68
Figure 5.4.1 : Comparaisons pour la structure hexagonale-double d'Eggleton & Fitzpatrick [13].	69
Figure 5.4.2 : Agrandissement de la figure (5.4.1).	70
Figure 5.5.1 : Comparaisons pour la proposition de Drits <i>et al.</i> [18].	72
Figure 5.5.2 : Contraction des nanoparticules d'hématite [32] proposées par Drits <i>et al.</i> [18], afin de reproduire l'asymétrie (2θ entre 30 et 35°, $\text{CuK}\alpha$) de la première réflexion de la 6LFh.	73

Figure 5.5.3 : Comparaisons pour la structure hexagonale-double de Drits <i>et al.</i> [18].	75
Figure 5.5.4 : Effet de l'empilement compact aléatoire sur des particules sphériques de 1 nm de diamètre, pour la structure hexagonale-double de Drits <i>et al.</i> [18].	76
Figure 5.6.1 : Comparaisons pour les structures « chaîne-double » et « type-maghémite » proposées par Janney <i>et al.</i> [19-21], pour la 2LFh.	78
Figure 5.7.1 : Comparaisons pour la structure hexagonale-double de Michel <i>et al.</i> [22].	79
Figure 5.7.2 : Comparaisons des structures hexagonales-doubles proposées par Eggleton & Fitzpatrick [13], Drits <i>et al.</i> [18] et Michel <i>et al.</i> [22].	81
Figure 5.7.3 : Illustration des 2 sites de fer octaédriques ajoutés à la structure hexagonale-double de Michel <i>et al.</i> [22]. Ces derniers correspondent aux endroits où il y a le plus d'espace vide dans la structure.	81
Figure 5.7.4 : Comparaisons pour la structure hexagonale-double de Michel <i>et al.</i> [22] modifiée.	82
Figure 5.8.1 : Indexation du FSI des 6 réflexions de la 6LFh, à partir des dimensions de la maille élémentaire d'Harrison <i>et al.</i> [17].	84

Liste des tableaux

Tableau 2.1.1 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale de Towe & Bradley [16].	9
Tableau 2.2.1 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale-double d'Harrison <i>et al.</i> [17].	11
Tableau 2.3.1 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale-double d'Eggleton & Fitzpatrick [13].	14
Tableau 2.4.1 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale-double de Drits <i>et al.</i> [18].	15
Tableau 2.4.2 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale de l'hématite [32].	16
Tableau 2.5.1 : Proportions occupées par chacune des composantes des 2LFh et 6LFh (basées sur le nombre total de particules dans l'échantillon), selon Janney <i>et al.</i> [19-21].	19
Tableau 2.5.2 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure cubique « type-maghémite » de Janney <i>et al.</i> [19-21].	20
Tableau 2.5.3 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale « chaîne-double » de Janney <i>et al.</i> [19-21].	20
Tableau 2.6.1 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale-double de Michel <i>et al.</i> [22], pour la 6LFh	23
Tableau 2.6.2 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale-double de Michel <i>et al.</i> [22], pour la 2LFh.	23
Tableau 4.3.1 : Distribution spectrale de la raie CuK α .	53
Tableau 4.3.2 : Propriétés du <i>SRM660a</i> [53] de l'Institut National des Standards et Technologies.	55
Tableau 4.3.3 : Paramètres mesurés des réflexions de Bragg du <i>SRM660a</i> [53], comparés aux paramètres étalons.	56
Tableau 5.8.1 : Les 16 groupes d'espaces hexagonaux compatibles avec l'empilement hexagonal-double d'oxygène d'Harrison <i>et al.</i> [17].	85

Chapitre 1 : Introduction

La ferrihydrite, $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, est un hydroxyde de fer naturel qu'on retrouve principalement dans les eaux de surface et, moins abondamment, dans les sols et les sédiments aquatiques [1-3]. La présence de la ferrihydrite se limite aux environnements qui favorisent l'oxydation (O_2) et l'hydrolyse (H_2O) rapide du fer, tout en défavorisant la formation d'oxydes et d'hydroxydes de fer plus stables énergétiquement [4]. Avec l'âge, la ferrihydrite se transforme en hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ou en goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$, qui sont les oxydes et hydroxydes de fer les plus stables énergétiquement et les plus répandus dans l'environnement [5-7]. La ferrihydrite forme également le noyau de la ferritine, une protéine qu'on retrouve dans tous les organismes vivants [1]. La formule stœchiométrique de la ferrihydrite est souvent modifiée en vertu de la structure proposée et, ci-dessus, nous ne mentionnons que les deux plus couramment employées [1]. L'apparition du nom « ferrihydrite » dans la littérature scientifique date de 1973 et la découverte de celle-ci remonte à 1966 [8].

La ferrihydrite existe uniquement sous la forme de nanoparticules et sous différentes phases. Ces dernières sont répertoriées d'après le nombre de réflexions observées sur le diffractogramme de rayons X d'un échantillon en poudre. Les deux phases extrêmes sont constituées par les ferrihydrites à 2 lignes (2LFh) et 6 lignes (6LFh) (voir figure 1.1) et les phases intermédiaires par les ferrihydrites à 4 lignes (4LFh) et 5 lignes (5LFh) [4, 9]. Depuis 2000, nous savons qu'il est possible de synthétiser toutes les phases de la ferrihydrite de façon continue, en variant seulement le taux d'hydrolyse (OH^-) d'une solution aqueuse contenant un sel ferrique (Fe^{3+}) [9]. Depuis 2007, nous savons que les fonctions de distribution des paires

atomiques (Pair Distribution Function ou PDF) des différentes phases sont identiques sur une distance de 2 nm et donc que ces dernières partagent la même structure [10]. Ces mêmes PDFs suggèrent également une taille de particule maximale de 2 nm pour la 2LFh et de 6 nm pour la 6LFh, ce qui est appuyé par des observations au microscope électronique en transmission (Transmission Electron Microscope ou TEM) [10-13]. D'autre part, en observant la figure (1.1), on remarque que la 6LFh semble contenir la 2LFh. La différence entre les diffractogrammes de rayons X des 2LFh et 6LFh s'expliquerait donc principalement par une distribution de tailles de particule plus étendue et de moyenne plus élevée pour la 6LFh.

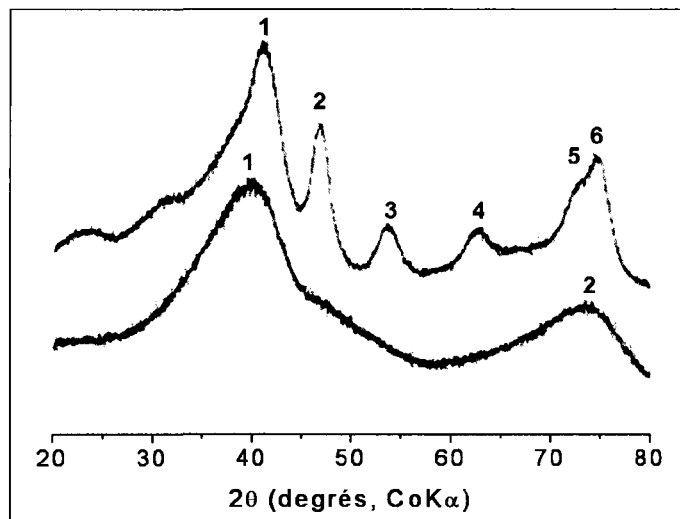


Figure 1.1 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons en poudre synthétiques de référence pour les 2LFh (courbe du bas) et 6LFh (courbe du haut), selon Schwertmann & Cornell [4]. 2θ est l'angle de diffraction ou deux fois l'angle de Bragg.

Dans l'environnement, la formation de ferrihydrite permet de contrôler la concentration de fer dissout dans les eaux de surface et dans les organismes vivants, ainsi que l'absorption de nombreux polluants (P, As, Cd, Cu, Mn, Pb et Zn) [1]. Dans l'industrie, la ferrihydrite est couramment employée comme catalyseur pour plusieurs synthèses, dont celle de l'essence par liquéfaction du charbon [1], et s'avère un matériau très prometteur pour le traitement des eaux usées ou contaminées par des déchets radioactifs [14, 15].

La structure de la ferrihydrite est sujette à un débat qui dure depuis plus de 40 ans. Depuis 1967, six différentes propositions de structure furent avancées [13, 16-22], où la plus récente, publiée dans la revue *Science* en 2007 [22], fut également contestée [23, 24]. Le problème de la structure de la ferrihydrite réside principalement dans les difficultés majeures que pose la détermination des nanostructures [25-28]. Dans le présent mémoire nous vérifions la totalité des propositions en comparant les diffractogrammes de rayons X mesurés avec ceux calculés par la théorie des poudres de nanoparticules (somme de Debye) [29]. Plus spécifiquement, nous comparons les facteurs de structure intrinsèques (FSI), i.e. une quantité extraite du diffractogramme de rayons X mesuré qui renferme la totalité de l'information structurale, qui est indépendante des conditions de mesure et qui permet une analyse quantitative [30]. Le présent mémoire constitue la première vérification des structures proposées pour la ferrihydrite avec la théorie des poudres de nanoparticules. En 1993, les quatre propositions les moins récentes furent vérifiées avec la théorie des poudres de petits cristaux [18, 29], une approche que nous considérons incorrecte pour les nanoparticules [28]. Certaines des conclusions du présent mémoire diffèrent d'ailleurs de celles issues de la vérification de 1993 [18].

Physiquement, le FSI correspond au patron d'interférence des rayons X diffractés par une structure, qui est en fait une représentation de celle-ci dans l'espace réciproque [29]. Traditionnellement, la détermination des structures s'effectue à partir des maxima d'interférence du FSI (ou réflexions de Bragg), qui représentent les distances périodiques de la maille élémentaire moyenne [29, 31]. L'étroitesse, le nombre et l'intensité des réflexions de Bragg garantissent la précision et l'unicité de la solution structurale. Le FSI des nanoparticules n'est

toutefois pas généralement défini par des réflexions de Bragg étroites et résolues (voir figure 1.2). La première difficulté que pose la détermination des nanostructures est donc que les méthodes cristallographiques standards peuvent s'avérer entièrement inutilisables [25]. De plus, le FSI des nanoparticules ne permet pas d'effectuer un affinement structural automatisé de type *Rietveld*, car ce dernier repose en fait sur la théorie des poudres de petits cristaux [28, 29, 31]. En d'autres mots, il est généralement incorrect de supposer que le FSI des nanoparticules correspond à la simple superposition des réflexions de Bragg calculées avec la théorie des poudres de petits cristaux.

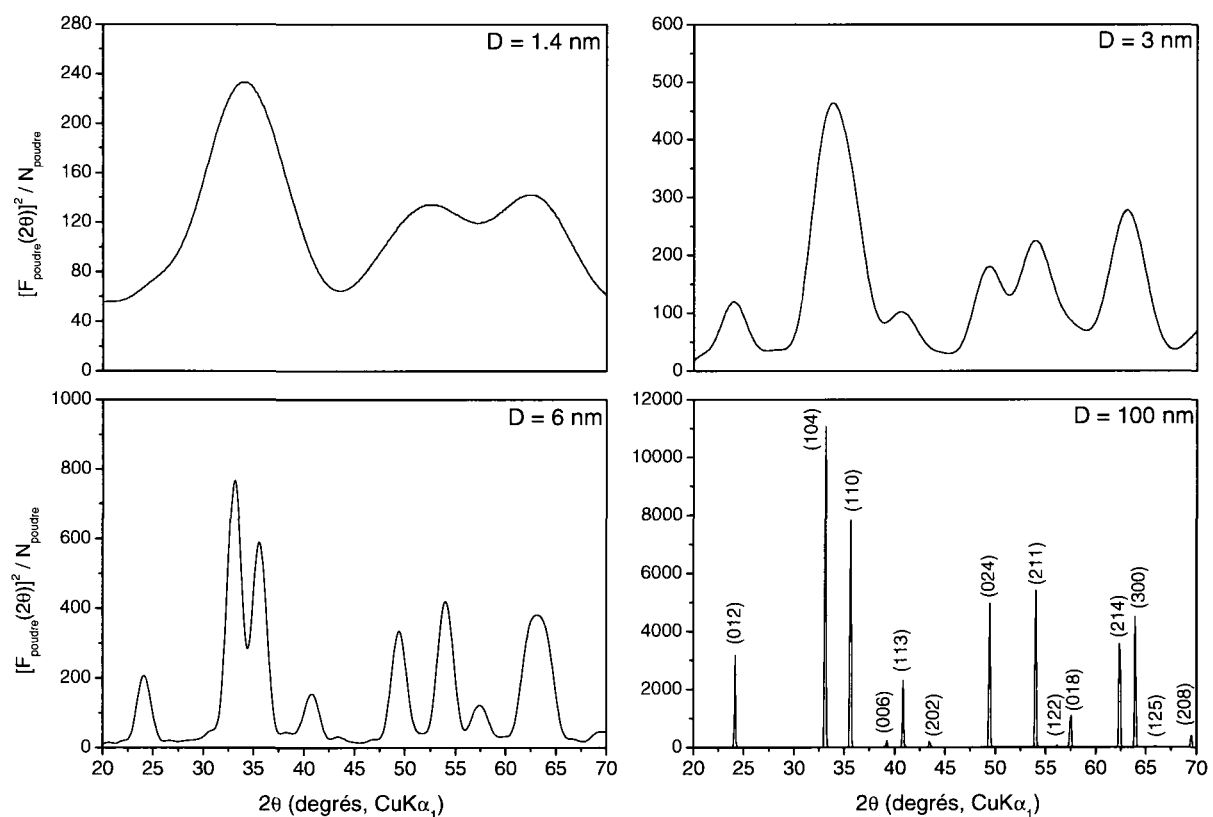


Figure 1.2 : FSI calculé d'un échantillon en poudre d'hématite [32], pour différentes tailles de nanoparticules sphériques (D = diamètre). Les expressions pour calculer le FSI d'une poudre de nanoparticules (D = 1.4, 3, 6 nm) et de petits cristaux (D = 100 nm) sont données aux sections (3.3) et (3.4). Le chapitre 4 explique comment extraire le FSI d'un diffractogramme de rayons X mesuré.

En prenant la transformée de Fourier du FSI, on obtient la fonction de distribution des paires atomiques (PDF), qui est une représentation de la structure dans l'espace réel [33]. Le PDF est la distribution de toutes les distances interatomiques d'une structure. Pour les nanoparticules, l'information structurale obtenue du PDF est plus précise que celle du FSI et permet, en principe, d'effectuer un affinement structural automatisé [26]. Dans certains cas particuliers, il fut même possible de déterminer la structure de nanoparticules seulement à partir du PDF [34, 35]. Jusqu'à date, il n'existe cependant aucune méthode standardisée qui permette de le faire, d'où la seconde difficulté que pose la détermination des nanostructures [26]. La reconstruction d'une nanostructure, seulement à partir des distances interatomiques, figure parmi les défis cristallographiques de l'heure et une approche qui joint le FSI et le PDF est encore généralement nécessaire [25, 26]. La proposition de structure la plus récente pour la ferrihydrite résulte d'ailleurs d'un affinement structural automatisé effectué avec le PDF, où le modèle de départ avait été sélectionné à partir du FSI [22].

Une troisième difficulté que pose la détermination des nanostructures est le volume significatif qu'occupe la zone de surface, i.e. la région de transition entre la structure de la particule et l'environnement extérieur. Par exemple, une zone de surface d'épaisseur de 1 nm occupe 27.1 % des atomes d'une particule sphérique de 10 nm et 3.0 % des atomes d'une particule sphérique de 100 nm de diamètre. Un volume significatif des nanoparticules possède donc généralement une structure déformée ou différente par rapport à celle du noyau de la particule [27, 28].

La dernière difficulté que nous relevons, par rapport à la détermination des nanostructures, réside dans la polydispersité (ou non uniformité) des nanoparticules d'un même échantillon. La synthèse des nanoparticules nécessite un taux de nucléation très rapide, ce qui engendre des variations de tailles et de structures non négligeables autour de la particule moyenne de l'échantillon [27].

Le présent mémoire est structuré de la manière qui suit. Au Chapitre 2, nous effectuons la revue des structures proposées pour la ferrihydrite. Au Chapitre 3, nous introduisons la relation entre le FSI et le diffractogramme de rayons X et montrons comment nous procédons pour calculer le FSI d'une poudre de nanoparticules avec la somme de Debye. Notre approche a la particularité de distribuer aléatoirement les lacunes en fer des structures proposées sur des échantillons statistiques de plusieurs particules, ce qui nous permet de modéliser les variations structurales aléatoires qui se produisent d'une particule à l'autre dans un échantillon en poudre. Une approche plus simple aurait consisté à employer des atomes fractionnaires (définis à la section 3.5) pour ne modéliser que la structure moyenne. Nous verrons que notre approche produit une différence majeure sur le FSI d'une poudre de nanoparticules, car leur petite taille a pour effet de rendre les variations structurales aléatoires non négligeables devant la cohérence de la structure moyenne. Nous verrons également que la théorie des poudres de petits cristaux est généralement incorrecte pour les nanoparticules, en la comparant directement à la somme de Debye pour des structures données. Au Chapitre 4, nous mesurons le FSI d'échantillons en poudre de ferrihydrite synthétique. Plus précisément, nous mesurons d'abord les diffractogrammes de rayons X et extrayons ensuite les FSI de ces derniers. Des comparaisons entre les FSI mesurés nous ont permis de quantifier une concentration maximale de 2LFh qui se

chiffre à (82.7 +/- 0.4) % pour l'échantillon de 4LFh et à (75.2 +/- 0.3) % pour l'échantillon de 6LFh (basée sur le nombre total d'atomes dans l'échantillon). Les comparaisons de la figure (4.5.1) montrent clairement que la concentration de 2LFh diminue et que la taille de particule maximale augmente (réflexions plus étroites) en allant de la 4LFh à la 6LFh. Ceci nous permet d'expliquer la différence principale entre les phases de la ferrihydrite, soit que la moyenne et l'étendue de la distribution de tailles de particule augmentent en passant de la 2LFh à la 6LFh, puisque ces dernières partagent la même structure [10]. Au Chapitre 5, nous comparons les FSIs mesurés avec ceux des structures proposées pour la ferrihydrite. Les comparaisons et notre analyse révèlent que toutes les propositions sont incorrectes; ceci constitue le résultat central du présent mémoire. En outre, trois propositions sur six suggèrent conjointement que le problème de la structure de la ferrihydrite pourrait être résolu en trouvant la juste disposition (ou le groupe d'espace) des atomes de fer dans un empilement compact hexagonal-double d'oxygène. Nous terminons donc en mettant de l'avant la méthode que nous considérons la plus susceptible de déterminer ce dernier groupe d'espace.

Chapitre 2 : Revue des structures proposées pour la ferrihydrite

Dans le présent chapitre, nous présentons une revue des structures proposées pour la ferrihydrite. Afin de bien exposer l'évolution du problème de la structure de la ferrihydrite, nous procédons par ordre chronologique et donnons un bref aperçu de la méthode de détermination et des contraintes expérimentales sur lesquelles repose chaque proposition. Le lecteur remarquera que l'évolution du problème de la structure de la ferrihydrite est davantage contradictoire que constructive. En fait, ces contradictions forment la principale motivation du présent mémoire, i.e. vérifier la totalité des propositions, plutôt que seulement celles qui sont les mieux acceptées. Nous porterons un jugement sur les contradictions entre différentes contraintes expérimentales seulement au Chapitre 5, après avoir vérifié les propositions. Nous avons illustré toutes les structures proposées à l'aide du logiciel *Atoms* [36].

Section 2.1 : Proposition de Towe & Bradley pour la ferrihydrite à 6 lignes

En 1967, Towe & Bradley [16] sont les premiers à proposer une structure pour la 6LFh. Ces derniers rapportent également que leur structure est valable pour le noyau de la ferritine, qui manifeste un diffractogramme de rayons X identique à celui de la 6LFh.

La structure proposée par Towe & Bradley [16] est similaire à celle de l'hématite [32]. Il s'agit d'un empilement hexagonal compact (ABAB...) d'oxygène, dont 5 / 12 des sites octaédriques sont occupés par le fer (voir tableau 2.1.1 et figure 2.1.1). La formule stœchiométrique de la structure est de $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, correspondant à un rapport Fe / O de 1 / 2.4.

$$|\vec{a}| = 5.08 \quad \text{et} \quad |\vec{c}| = 9.40 \text{ (\AA)}$$

	x	y	z	Taux d'occupation
O _A	0.3059	0	0	100%
O _A	0	0.3059	0	100%
O _A	0.6941	0.6941	0	100%
Fe _{Oct.}	0.3333	0.6667	0.0900	100%
O _B	0.3333	0.3608	0.2442	100%
O _B	0.0274	0.6667	0.2442	100%
O _B	0.6392	0.9726	0.2442	100%
Fe _{Oct.}	0.6667	0.3333	0.3340	100%
Fe _{Oct.}	0.3333	0.6667	0.3985	100%
O _A	0.3608	0.0274	0.4883	100%
O _A	0.9726	0.3333	0.4883	100%
O _A	0.6667	0.6392	0.4883	100%
Fe _{Oct.}	0.6667	0.3333	0.6426	100%
O _B	0.3059	0.3059	0.7326	100%
O _B	0	0.6941	0.7326	100%
O _B	0.6941	0	0.7326	100%
Fe _{Oct.}	0.3333	0.6667	0.8225	50%
Fe _{Oct.}	0	0	0.8868	50%

Tableau 2.1.1 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale de Towe & Bradley [16].

La proposition de Towe & Bradley [16] repose sur les contraintes expérimentales suivantes :

- Parmi tous les oxydes ou hydroxydes de fer connus, le diffractogramme de rayons X de l'hématite [32] est celui qui est le plus similaire à celui de la 6LFh.
- Une méthode pycnométrique a permis de mesurer une densité de 3.96 g/cm³ pour la 6LFh, comparativement à une densité de 5.26 g/cm³ pour l'hématite [32].
- La spectroscopie infrarouge montre que la 6LFh contient des molécules H₂O.
- L'analyse différentielle thermique montre une réaction endothermique à 100 °C, ce qui suggère l'évaporation des molécules H₂O, et une réaction exothermique à 425 °C, ce qui suggère une transformation structurale de la 6LFh vers l'hématite [32].

La structure de Towe & Bradley [16] résulte d'une modification de celle de l'hématite [32]. Des atomes de fer sont soustraits de la maille élémentaire de l'hématite [32], de sorte à réduire sa

densité à 3.96 g/cm^3 , et le déficit en fer est comblé par l'hydrogène. Les paramètres de maille de l'hématite [32] sont également variés, de sorte à mieux indexer les réflexions observées sur le diffractogramme de rayons X d'un échantillon en poudre de 6LFh.

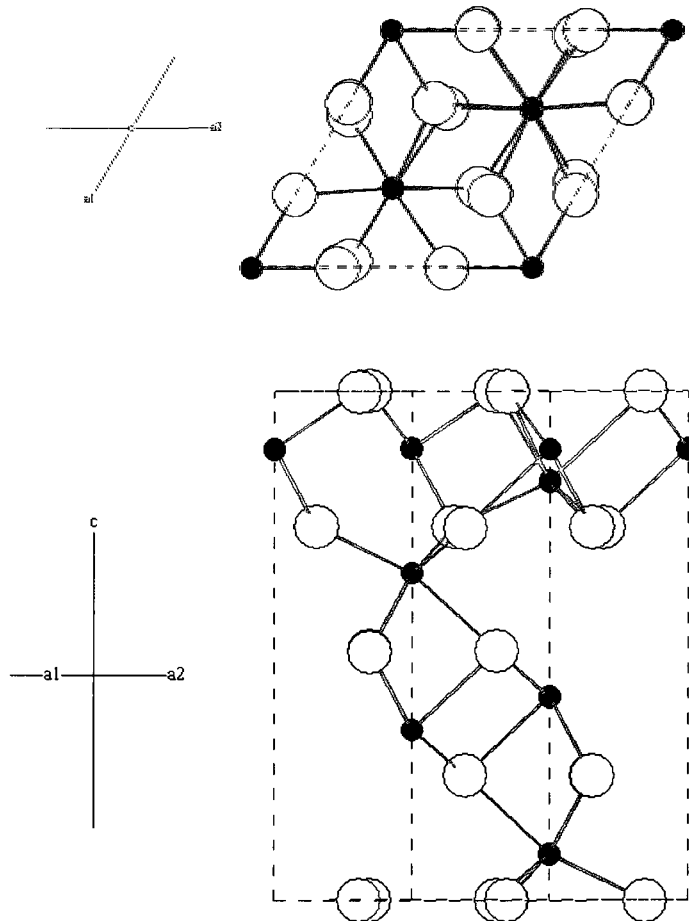


Figure 2.1.1 : Maille élémentaire de la structure hexagonale de Towe & Bradley [16], où les atomes d'oxygène sont en rouge et les atomes de fer octaédriques en noir.

Section 2.2 : Proposition d'Harrison *et al.* pour la ferrihydrite à 6 lignes

La proposition de Towe & Bradley [16] fut rapidement contredite, au cours de la même année, par Harrison *et al.* [17]. En 1967, ces derniers proposent une nouvelle structure pour la 6LFh, à partir d'une étude portant sur le noyau de la ferritine.

La structure proposée par Harrison *et al.* [17] est un empilement compact hexagonal-double (ABAC ABAC...) d'oxygène, dont tous les sites octaédriques et tétraédriques sont occupés par le fer à un taux de 16.7 % (voir tableau 2.2.1 et figure 2.2.1). La formule stœchiométrique de la structure est de FeOOH, correspondant à un rapport Fe / O de 1 / 2.

$$|\vec{a}| = 2.94 \text{ et } |\vec{c}| = 9.40 \text{ (\AA)}$$

	x	y	z	Taux d'occupation
O _A	0	0	0	100%
Fe _{T+}	0.6667	0.3333	0.0694	16.7%
Fe _{Oct.}	0.3333	0.6667	0.1250	16.7%
Fe _{T-}	0	0	0.1806	16.7%
O _B	0.6667	0.3333	0.2500	100%
Fe _{T+}	0	0	0.3194	16.7%
Fe _{Oct.}	0.3333	0.6667	0.3750	16.7%
Fe _{T-}	0.6667	0.3333	0.4306	16.7%
O _A	0	0	0.5000	100%
Fe _{T+}	0.3333	0.6667	0.5694	16.7%
Fe _{Oct.}	0.6667	0.3333	0.6250	16.7%
Fe _{T-}	0	0	0.6806	16.7%
O _C	0.3333	0.6667	0.7500	100%
Fe _{T+}	0	0	0.8194	16.7%
Fe _{Oct.}	0.6667	0.3333	0.8750	16.7%
Fe _{T-}	0.3333	0.6667	0.9306	16.7%

Tableau 2.2.1 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale-double d'Harrison *et al.* [17].

Contrairement à Towe & Bradley [16], Harrison *et al.* [17] concluent que le diffractogramme de rayons X de la 6LFh n'est similaire à celui d'aucun autre oxyde ou hydroxyde de fer connu. La structure d'Harrison *et al.* [17] résulte d'une détermination, avec la méthode standard [29, 31], des paramètres de maille hexagonaux qui indexent le mieux les réflexions observées sur le diffractogramme de rayons X d'un échantillon en poudre de 6LFh. Les paramètres de maille trouvés, soient $|\vec{a}| = 2.94 \text{ \AA}$ et $|\vec{c}| = 9.40 \text{ \AA}$, sont physiquement

compatibles avec un empilement compact d'oxygène de périodicité 4, d'où l'idée de la structure hexagonale-double (ABAC ABAC...). Le fer est ensuite distribué de manière équiprobable sur tous les sites octaédriques et tétraédriques disponibles.

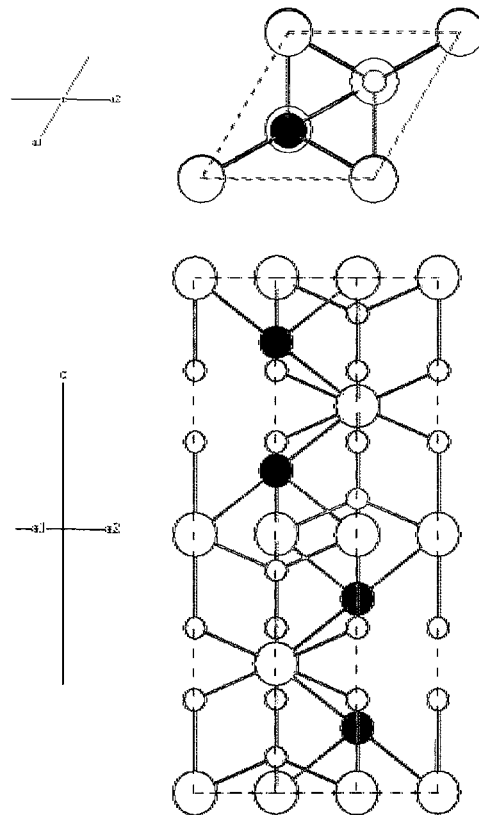


Figure 2.2.1 : Maille élémentaire de la structure hexagonale-double d'Harrison *et al.* [17], où les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes de fer octaédriques en noir et les atomes de fer tétraédriques en bleu.

Section 2.3 : Proposition d'Eggleton & Fitzpatrick pour la ferrihydrite à 6 lignes

Le débat sur la structure de la ferrihydrite prend une pause de 21 ans, avant d'être relancé par Eggleton & Fitzpatrick [13]. En 1988, ces derniers proposent que la 6LFh est composée par deux structures, plutôt que par une seule. La première structure est la 2LFh, qui compose 40 % du volume de la 6LFh. Eggleton & Fitzpatrick [13] ne font aucune proposition pour la 2LFh.

La deuxième structure correspond à l'empilement hexagonal-double compact (ABAC ABAC...) d'oxygène proposé par Harrison *et al.* [17], mais avec une différente distribution du fer sur les sites octaédriques et tétraédriques. Le fer occupe tous les sites octaédriques à un taux moyen de 23 % et 1 / 4 des sites tétraédriques à un taux de 26 % (voir tableau 2.3.1 et figure 2.3.1). La formule stœchiométrique de la structure est de $\text{Fe}_{4.3}(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_{12}$, correspondant à un rapport Fe / O de 1 / 2.79. La structure compose 60 % du volume de la 6LFh, avec des particules sphériques de 4 nm de diamètre.

La proposition d'Eggleton & Fitzpatrick [13] repose sur les contraintes expérimentales suivantes :

- En soustrayant 40 % de l'intensité du diffractogramme de rayons X d'un échantillon en poudre de 2LFh à celui de la 6LFh, l'asymétrie de la première réflexion (2θ entre 35 et 40° CoK α , voir figure 1.1) disparaît presque entièrement.
- Le spectre de structure près du front d'absorption de rayons X (X-ray Absorption Near Edge Structure ou XANES) de la 6LFh est similaire à celui de la maghémite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Cette dernière est un empilement cubique compact (ABCABC...) d'oxygène, avec 38 % des atomes de fer distribués sur des sites tétraédriques [7].

Eggleton & Fitzpatrick [13] ont d'abord soustrait 40 % de l'intensité du diffractogramme de rayons X d'un échantillon en poudre de 2LFh à celui de la 6LFh. Ces derniers ont ensuite cherché à mieux reproduire le 60 % d'intensité restante, par essais-erreurs, en modifiant la structure hexagonale-double proposée par Harrison *et al.* [17]. Eggleton & Fitzpatrick [13] varient la distribution du fer, les paramètres de maille, les coordonnées atomiques et la taille des particules, sous la contrainte que 38 % des atomes de fer doivent occuper des sites tétraédriques. Les comparaisons d'Eggleton & Fitzpatrick [13], entre des diffractogrammes de rayons X mesurés et calculés, furent effectuées en utilisant la théorie des petits cristaux [28, 29].

$$|\vec{a}| = 2.96 \text{ et } |\vec{c}| = 9.40 \text{ (\AA)}$$

	x	y	z	Taux d'occupation
O _A	0	0	0	100%
Fe _{Oct.}	0.3333	0.6667	0.1000	18%
Fe _{Oct.}	0.3333	0.6667	0.1500	18%
O _B	0.6666	0.3333	0.2500	100%
Fe _{Oct.}	0.3333	0.6667	0.3500	18%
Fe _{Oct.}	0.3333	0.6667	0.4000	18%
O _A	0	0	0.5000	100%
Fe _{T+}	0.3333	0.6667	0.5600	26%
Fe _{Oct.}	0.6666	0.3334	0.6250	10%
O _C	0.3333	0.6667	0.7500	100%
Fe _{Oct.}	0.6666	0.3334	0.8750	10%
Fe _{T-}	0.3333	0.6667	0.9400	26%

Tableau 2.3.1 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale-double d'Eggleton & Fitzpatrick [13].

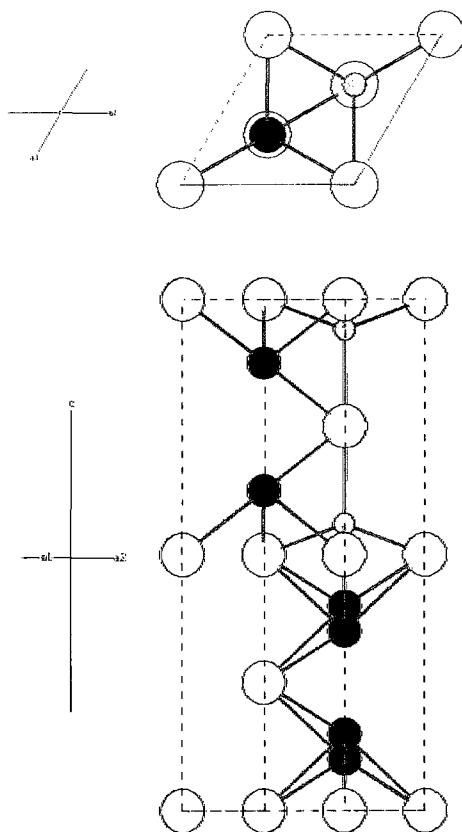


Figure 2.3.1 : Maille élémentaire de la structure hexagonale-double d'Eggleton & Fitzpatrick [13], où les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes de fer octaédriques en noir et les atomes de fer tétraédriques en bleu.

Section 2.4 : Proposition de Drits *et al.* pour les ferrihydrites à 2 lignes et 6 lignes

En 1993, la proposition d'Eggleton & Fitzpatrick [13] fut contredite par Drits *et al.* [18]. Ces derniers proposent alors que les 2LFh et 6LFh sont structurellement identiques et qu'elles partagent les mêmes deux structures de base.

La première structure correspond à l'empilement hexagonal-double compact (ABAC ABAC...) d'oxygène proposé par Harrison *et al.* [17], mais avec une différente distribution du fer sur les sites octaédriques et tétraédriques. Le fer occupe tous les sites octaédriques à un taux de 50 % (voir tableau 2.4.1 et figure 2.4.1). La formule stœchiométrique de la structure est de FeOOH, correspondant à un rapport Fe / O de 1 / 2. La structure compose 75 % du volume de la 6LFh, avec des particules cylindriques de diamètres fixés à 6 nm et de hauteurs variant entre 0.94 et 9.4 nm. La structure compose également 75 % du volume de la 2LFh, avec des particules cylindriques de 2 nm de diamètre et de 1.4 nm de hauteur. La hauteur des particules cylindriques est orientée selon l'axe *c*. Dans les deux cas (2LFh et 6LFh), le tiers des particules contiennent des défauts d'empilements, où l'empilement compact des segments ABA et ACA devient aléatoire.

$$|\vec{a}| = 2.96 \quad \text{et} \quad |\vec{c}| = 9.40 \text{ (Å)}$$

Groupe d'espace <i>P</i> -31 <i>c</i> (163)	x	y	z	Taux d'occupation
O _A	0	0	0	100%
Fe _{Oct.}	0.3333	0.6667	0.3500	50%
O _{B,C}	0.6667	0.3333	0.2500	100%

Tableau 2.4.1 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale-double de Drits *et al.* [18].

La deuxième structure est l'hématite [32], qui consiste en un empilement hexagonal compact (ABAB...) d'oxygène, dont 2 / 3 des sites octaédriques sont occupés par le fer (voir tableau 2.4.2 et figure 2.4.2). La formule stœchiométrique de la structure est de Fe₂O₃, correspondant à un rapport Fe / O de 1 / 1.5. La structure compose 25 % du volume des 2LFh et 6LFh, avec des particules cylindriques de 1 nm de diamètre et de 1.4 nm de hauteur. La hauteur des particules cylindriques est orientée selon l'axe *c*.

$$|\vec{a}| = 5.038 \quad \text{et} \quad |\vec{c}| = 13.772 \text{ (\AA)}$$

Groupe d'espace <i>R-3c</i> (167)	x	y	z	Taux d'occupation
O _{A,B}	0.3059	0	0.2500	100%
Fe _{Oct.}	0	0	0.3553	100%

Tableau 2.4.2 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale de l'hématite [32].

La proposition de Drits *et al.* [18] repose sur les contraintes expérimentales suivantes :

- Des comparaisons, entre des diffractogrammes de rayons X mesurés et calculés avec la théorie des poudres de petits cristaux [28, 29], suggèrent que les propositions de Towe & Bradley [16], d'Harrison *et al.* [17] et d'Eggleton & Fitzpatrick [13] sont incorrectes.
- Manceau & Drits [37] ont montré que les fonctions de distribution radiales (Radial Distribution Function ou RDF) des 2LFh et 6LFh sont identiques à celle de la feroxyhyte sur une distance de 0.5 nm. Ce résultat suggère que les structures des 2LFh, 6LFh et feroxyhyte sont localement identiques sur une distance de 0.5 nm. La feroxyhyte, δ'-FeOOH, est un empilement hexagonal compact (ABAB...) d'oxygène, dont les atomes de fer sont distribués strictement sur des sites octaédriques [7]. Le RDF correspond à la transformée de Fourier d'un spectre de structure fine d'absorption étendue de rayons X (Extended X-ray Absorption Fine Structure ou EXAFS).

- L'asymétrie de la première réflexion (2θ entre 35 et 40° CoK α , voir figure 1.1), du diffractogramme de rayons X de la 6LFh, manifeste la présence d'hématite [32]. Parmi tous les oxydes ou hydroxydes de fer connus, le diffractogramme de rayons X de l'hématite [32] est le seul qui possède sa réflexion la plus intense au voisinage de l'asymétrie en question.

Tout comme Eggleton & Fitzpatrick [13], Drits *et al.* [18] ont cherché à reproduire le diffractogramme de rayons X d'un échantillon en poudre de 6LFh, par essais-erreurs, en modifiant la structure hexagonale-double proposée par Harrison *et al.* [17]. Drits *et al.* [18] varient la distribution du fer, les paramètres de maille, les coordonnées atomiques et la taille des particules, sous la contrainte que les atomes de fer ne doivent qu'occuper des sites octaédriques. Drits *et al.* [18] se sont vus dans l'impossibilité de reproduire l'asymétrie de la première réflexion (2θ entre 35 et 40° CoK α , voir figure 1.1), sans l'ajout d'hématite [32]. Pour corriger d'autres problèmes apparents de leur modèle, Drits *et al.* [18] considèrent ensuite un empilement compact aléatoire pour le tiers des particules de la structure hexagonale-double. Drits *et al.* [18] ont ensuite cherché à reproduire le diffractogramme de rayons X d'un échantillon en poudre de 2LFh, en variant seulement la taille des particules. Les comparaisons de Drits *et al.* [18], entre des diffractogrammes de rayons X mesurés et calculés, furent effectuées en utilisant la théorie des poudres de petits cristaux [28, 29].

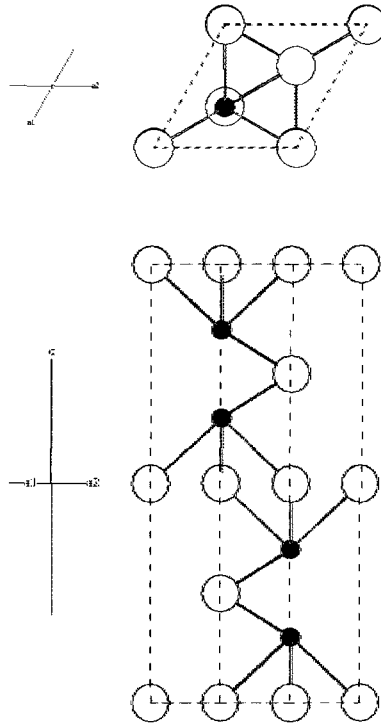


Figure 2.4.1 : Maille élémentaire de la structure hexagonale-double de Drits *et al.* [18], où les atomes d'oxygène sont en rouge et les atomes de fer octaédriques en noir.

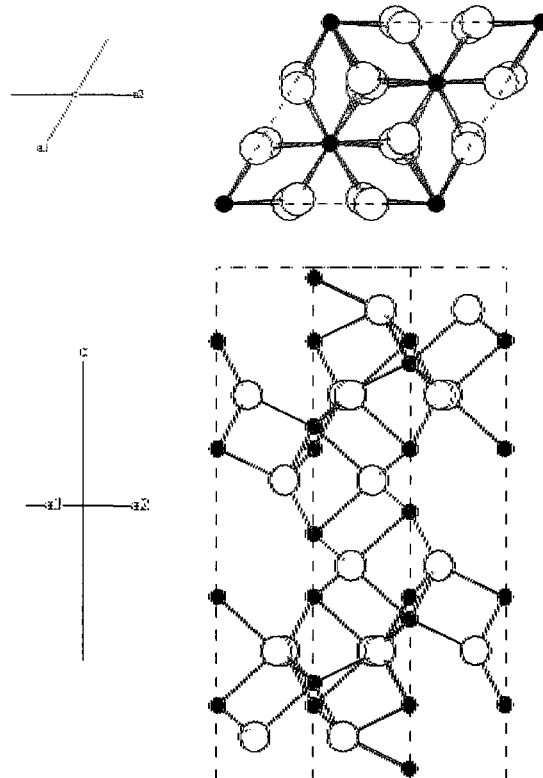


Figure 2.4.2 : Maille élémentaire de la structure hexagonale de l'hématite [32], où les atomes d'oxygène sont en rouge et les atomes de fer octaédriques en noir.

Section 2.5 : Proposition de Janney *et al.* pour les ferrihydrites à 2 lignes et 6 lignes

En 2000, la proposition de Drits *et al.* [18] est amendée par Janney *et al.* [19-21]. Ces derniers proposent que la 6LFh est principalement composée de la structure hexagonale-double de Drits *et al.* [18], mais que la 2LFh lui est structurellement distincte. Janney *et al.* [19-21] proposent que la 2LFh est composée de trois autres structures. On retrouve également ces dernières dans la 6LFh, mais dans des proportions différentes. Le tableau (2.5.1) illustre les proportions occupées par chacune des composantes des 2LFh et 6LFh (basées sur le nombre total de particules dans l'échantillon).

Structures	2LFh	6LFh-RT	6LFh-75 °C	Noyau de la ferritine
Drits <i>et al.</i> [18]	-	50 – 70%	50 – 70%	50 – 70%
Drits <i>et al.</i> [18] (empilement compact aléatoire)	-	-	5 – 10%	-
hématite [32]	-	5 – 10%	-	10 – 20%
« très déordonnée »	50%	10%	10%	10%
« chaîne-double »	33%	5 – 10%	5 – 10%	-
« type-maghémite »	17%	10 – 20%	10 – 20%	5 – 10%

Tableau 2.5.1 : Proportions occupées par chacune des composantes des 2LFh et 6LFh (basées sur le nombre total de particules dans l'échantillon), selon Janney *et al.* [19-21]. Les deux échantillons de 6LFh sont issus de synthèses effectuées à des températures différentes.

La structure « type-maghémite » est un empilement cubique compact (ABCABC...) d'oxygène, dont le fer occupe 1 / 2 des sites octaédriques et 1 / 8 des sites tétraédriques à un taux de 66.7% (voir tableau 2.5.2 et figure 2.5.1). La formule stœchiométrique de la structure est de Fe₂O₃, correspondant à un rapport Fe / O de 1 / 1.5.

$$|\vec{a}| = 8.37 \text{ (\AA)}$$

Groupe d'espace <i>Fd3m</i> (227)	x	y	z	Taux d'occupation
O _{A,B,C}	0.255	0.255	0.255	100%
Fe _{Oct.}	0.5	0.5	0.5	100%
Fe _{T+,T-}	0.125	0.125	0.125	66.7%

Tableau 2.5.2 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure cubique « type-maghémité » de Janney *et al.* [19-21].

La structure « chaîne-double » est un empilement hexagonal compact (ABAB...) d'oxygène, dont 1 / 2 des sites octaédriques sont occupés par le fer (voir tableau 2.5.3 et figure 2.5.2). Il faut toutefois noter que cette dernière structure hexagonale est représentée par une maille élémentaire orthorhombique. La formule stœchiométrique de la structure est de FeOOH, correspondant à un rapport Fe / O de 1 / 2.

$$|\vec{a}| = 5.10, \quad |\vec{b}| = 2.95 \quad \text{et} \quad |\vec{c}| = 9.12 \text{ (\AA)}$$

	x	y	z	Taux d'occupation
O _A	0.025	0	0	100%
O _A	0.500	0.500	0	100%
Fe _{Oct.}	0.642	0.075	0.093	100%
O _B	0.308	0	0.250	100%
O _B	0.858	0.500	0.250	100%
Fe _{Oct.}	0.642	0.075	0.408	100%
O _A	0	0	0.500	100%
O _A	0.525	0.500	0.500	100%
Fe _{Oct.}	0.142	0.425	0.593	100%
O _B	0.358	0	0.750	100%
O _B	0.808	0.500	0.750	100%
Fe _{Oct.}	0.142	0.425	0.908	100%

Tableau 2.5.3 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale « chaîne-double » de Janney *et al.* [19-21].

Janney *et al.* [19-21] n'ont fait aucune proposition formelle pour la structure « très désordonnée », mais suggèrent un empilement compact aléatoire d'oxygène, dont tous les sites octaédriques et tétraédriques sont occupés de manière équiprobable par le fer.

La proposition de Janney *et al.* [19-21] repose sur la caractérisation d'une centaine de particules de 2LFh, 6LFh et de noyaux de ferritine, par diffraction des électrons. Les diffractogrammes d'électrons furent produits en soumettant les particules individuellement à un faisceau d'électrons focalisé sur un diamètre de 0.8 nm. Les diffractogrammes d'électrons furent ensuite indexés à partir de structures données.

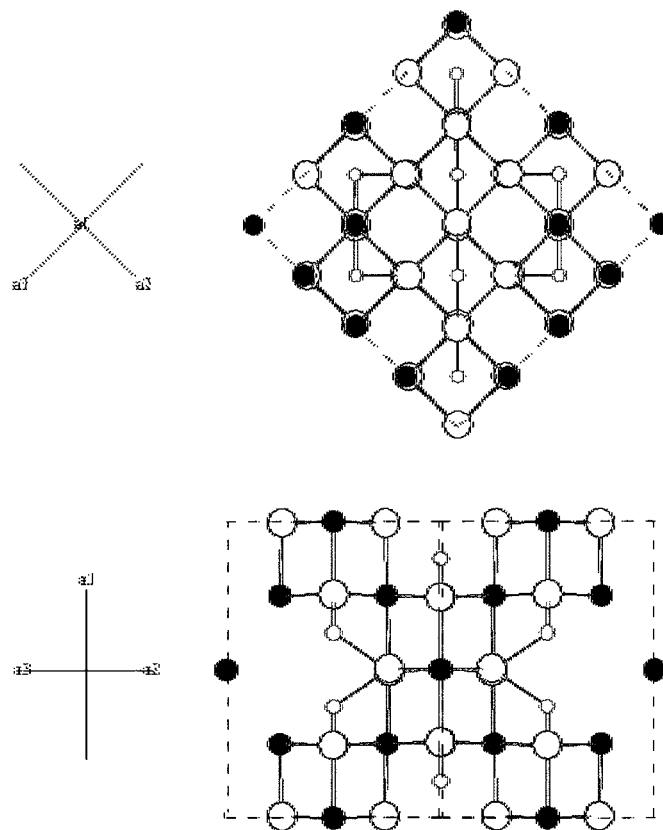


Figure 2.5.1 : Maille élémentaire de la structure cubique « type-maghémite » de Janney *et al.* [19-21], où les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes de fer octaédriques en noir et les atomes de fer tétraédriques en bleu.

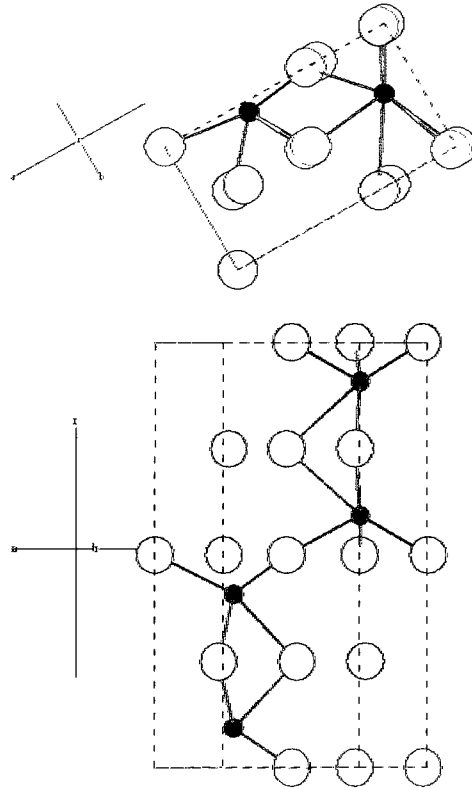


Figure 2.5.2 : Maille élémentaire de la structure hexagonale « chaîne-double » de Janney *et al.* [19-21], où les atomes d'oxygène sont en rouge et les atomes de fer octaédriques en noir.

Section 2.6 : Proposition de Michel *et al.* pour les ferrihydrites à 2 lignes et 6 lignes

En 2007, la proposition de Janney *et al.* [19-21] est contredite par Michel *et al.* [22]. Ces derniers proposent alors que les 2LFh et 6LFh sont structurellement identiques et qu'elles partagent en fait une structure unique.

La structure proposée par Michel *et al.* [22] est isostructurale à celle de l'akdalaite [38], un hydroxyde d'aluminium. Il s'agit d'un empilement hexagonal-double (ABAC...) compact d'oxygène, dont 1 / 2 des sites octaédriques et 1 / 16 des sites tétraédriques sont occupés par le

fer (voir tableaux 2.6.1 et 2.6.2 et figure 2.6.1). La formule stœchiométrique de la structure est de $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$, correspondant à un rapport Fe / O de 1 / 1.64.

$$|\vec{a}| = 5.928 \quad \text{et} \quad |\vec{c}| = 9.126 \text{ (Å)}$$

Groupe d'espace <i>P63mc</i> (186)	x	y	z	Taux d'occupation
Fe _{Oct.}	0.1695	0.8304	0.6365	100%
Fe _{Oct.}	0.3333	0.6667	0.3379	97%
Fe _{T.}	0.3333	0.6667	0.9595	96%
O _A	0	0	0.0446	100%
O _C	0.3333	0.6667	0.7634	100%
O _B	0.1697	0.8302	0.2467	100%
O _A	0.5227	0.4773	0.9796	100%

Tableau 2.6.1 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale-double de Michel *et al.* [22], pour la 6LFh.

$$|\vec{a}| = 5.958 \quad \text{et} \quad |\vec{c}| = 8.965 \text{ (Å)}$$

Groupe d'espace <i>P63mc</i> (186)	x	y	z	Taux d'occupation
Fe _{Oct.}	0.1688	0.8312	0.6356	100%
Fe _{Oct.}	0.3333	0.6667	0.3414	90%
Fe _{T.}	0.3333	0.6667	0.9538	85%
O _A	0	0	0.0147	100%
O _C	0.3333	0.6667	0.7353	100%
O _B	0.1671	0.8329	0.2547	100%
O _A	0.5238	0.4762	0.0053	100%

Tableau 2.6.2 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de la structure hexagonale-double de Michel *et al.* [22], pour la 2LFh.

La proposition de Michel *et al.* [22] repose sur les contraintes expérimentales suivantes :

- Des comparaisons, entre des PDFs mesurés et calculés, suggèrent que la structure hexagonale-double de Drits *et al.* [18] est incorrecte.
- Le diffractogramme de rayons X de la 6LFh est similaire à celui de l'akdalaite [38].

- Michel *et al.* [10] ont montré que les fonctions de distribution des paires atomiques (PDF) des 2LFh et 6LFh sont essentiellement identiques sur une distance de 2 nm. Ce résultat suggère que les 2LFh et 6LFh partagent la même structure, puisque les PDFs suggèrent également une taille de particule maximale de 2 nm pour la 2LFh et de 6 nm pour la 6LFh. Michel *et al.* [10] appuient le dernier résultat par des observations au microscope électronique en transmission (TEM).

La structure proposée par Michel *et al.* [22] résulte d'un affinement basé sur celle de l'akdalaite [38], effectué avec les PDFs des 2LFh et 6LFh. Les paramètres d'affinement optimisés sont les paramètres de maille, les coordonnées atomiques, le taux d'occupation et le facteur de vibration thermique des sites atomiques.

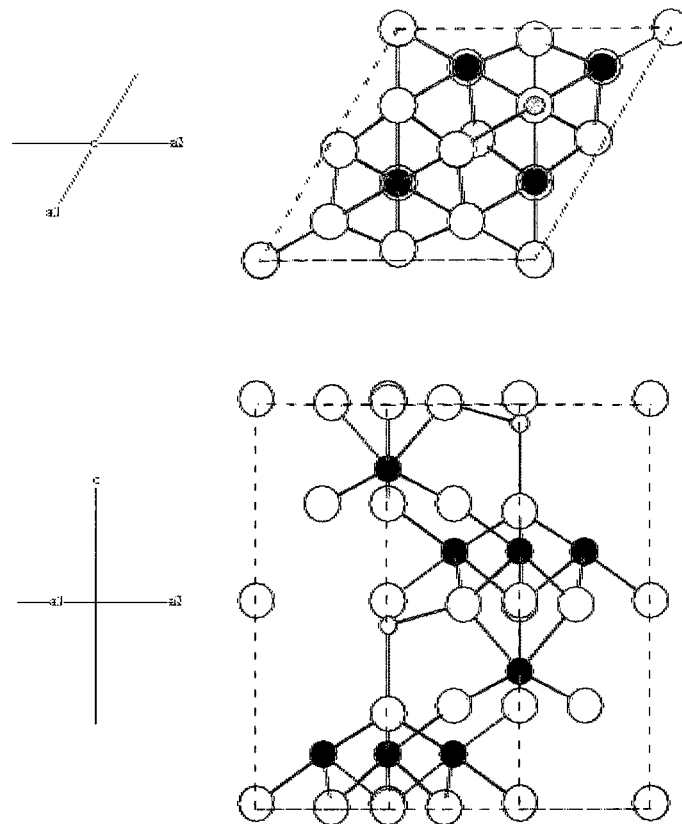


Figure 2.6.1 : Maille élémentaire de la structure hexagonale-double de Michel *et al.* [22], où les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes de fer octaédriques en noir et les atomes de fer tétraédriques en bleu.

Chapitre 3 : Calcul du facteur de structure intrinsèque d'une poudre de nanoparticules

Dans le présent chapitre, nous nous intéressons au calcul du facteur de structure intrinsèque (FSI) d'une poudre de nanoparticules. Nous effectuons d'abord un rappel des bases théoriques de la diffraction des rayons X, avant d'introduire la relation entre le FSI et le diffractogramme de rayons X d'un échantillon en poudre. Nous voyons ensuite que le FSI peut être défini à partir de deux théories : (1) la théorie exacte des poudres de particules (somme de Debye) et (2) la théorie des poudres de petits cristaux. Afin d'illustrer que les nanoparticules sont généralement de tailles trop petites pour obéir à la théorie des petits cristaux, nous avons fait des comparaisons directes entre les deux théories pour des nanoparticules construites à partir des structures proposées par Drits *et al.* [18]. Nous terminons ce chapitre en expliquant le fonctionnement du logiciel *NanoSim* [39], dans lequel la somme de Debye est intégrée. Nous avons ajouté un générateur aléatoire de lacunes atomiques au logiciel. Les lacunes en fer des structures proposées pour la ferrihydrite sont ainsi distribuées aléatoirement sur des échantillons statistiques de plusieurs particules, ce qui nous permet de modéliser les variations structurales aléatoires qui se produisent d'une particule à l'autre dans un échantillon en poudre. La différence majeure qu'introduit cette approche est également illustrée lors des comparaisons directes avec la théorie des petits cristaux, qui tient seulement compte de la structure moyenne avec des atomes fractionnaires.

Section 3.1 : Diffraction des rayons X par les électrons, les atomes et les particules (ou molécules)

Le phénomène de diffraction des ondes électromagnétiques par les électrons fut d'abord mis de l'avant par l'électrodynamique classique. Du point de vue classique, un électron libre, qui est excité par une onde électromagnétique plane, émet une onde sphérique de même fréquence que l'onde incidente. En considérant une onde incidente non polarisée, l'intensité émise par un électron libre est la suivante [29] :

$$I_{cl.}(2\theta) = \frac{I_0 e^4}{m_e^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right) ; \quad (3.1.1.a)$$

$$\frac{e^4}{m_e^2 c^4} = 7.94 \times 10^{-30} \text{ (en m}^2\text{)} , \quad (3.1.1.b)$$

où I_0 est l'intensité de l'onde incidente, e et m_e respectivement la charge et la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière, R et 2θ les coordonnées sur la sphère entourant l'électron qui diffracte (voir figure 3.1.1).

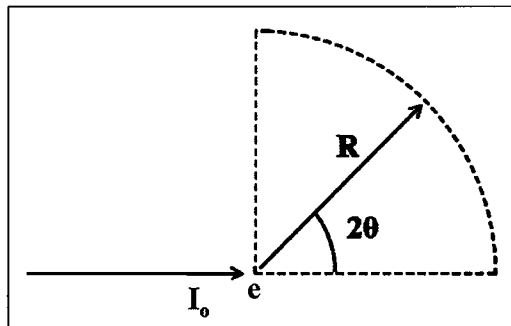


Figure 3.1.1 : Représentation des coordonnées R et 2θ sur la sphère entourant un électron qui diffracte, dans le plan de l'onde incidente.

Le calcul de l'intensité émise par un électron appartenant à un atome est un résultat de la mécanique quantique. Du point de vue quantique, un électron fixé dans un état d'énergie stationnaire diffracte les rayons X par la voie de deux procédés : la diffusion élastique, où les

rayons X conservent leur énergie initiale, et la diffusion inélastique (ou de Compton), où les rayons X cèdent une fraction de leur énergie à l'électron. La diffusion de Compton modifie la fréquence des rayons X inélastiquement et constitue un processus non cohérent, i.e. qui ne donne lieu à aucune interférence. En considérant un rayonnement incident non polarisé, l'intensité émise par un électron appartenant à un atome est la suivante [29] :

$$I_{qm}(2\theta) = I_{cl.}(2\theta) \left(|f_e(2\theta)|^2 + C_e(2\theta) \right) ; \quad (3.1.2.a)$$

$$f_e(2\theta) = \int \rho_e(\vec{r}) \exp\left(\frac{2\pi i(\hat{s} - \hat{s}_0) \cdot \vec{r}}{\lambda} \right) dV ; \quad (3.1.2.b)$$

$$C_e(2\theta) = 1 - |f_e(2\theta)|^2 , \quad (3.1.2.c)$$

où $f_e(2\theta)$ est l'amplitude de diffusion élastique de l'électron, $C_e(2\theta)$ la section efficace de diffusion de Compton de l'électron, $\rho_e(\vec{r})$ la densité de probabilité électronique de l'état d'énergie stationnaire occupé par l'électron (ce dernier terme peut être calculé à partir de l'équation de Schrödinger) et λ la longueur d'onde du rayonnement incident. \hat{s}_0 est la direction de propagation du rayonnement incident et \hat{s} la direction du point d'observation, où $(\hat{s} - \hat{s}_0) \cdot \vec{r} = 2r \sin(\theta) \cos(\varphi)$ (voir figure 3.1.2).

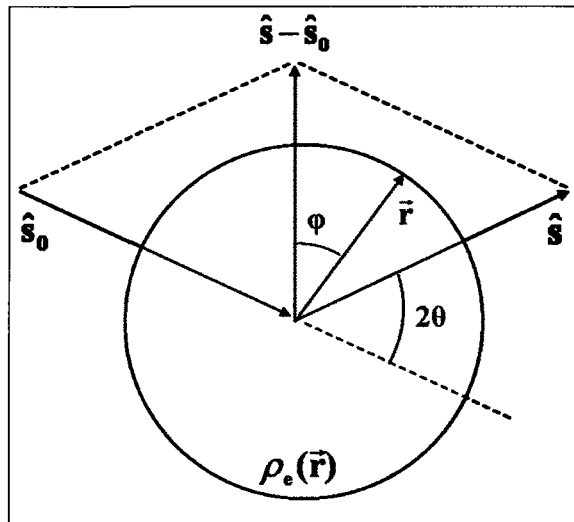


Figure 3.1.2 : Représentation de la densité électronique $\rho_e(\vec{r})$ par rapport au vecteur $(\hat{s} - \hat{s}_0)$.

L'intensité émise par un atome résulte de l'interférence entre les ondes électromagnétiques émises par ses électrons [29] :

$$I_a(2\theta) = I_{cl.}(2\theta) \left(|f_a(2\theta)|^2 + C_a(2\theta) \right); \quad (3.1.3.a)$$

$$f_a(2\theta) = \int \rho_a(\vec{r}) \exp\left(\frac{2\pi i(\hat{s} - \hat{s}_0) \cdot \vec{r}}{\lambda}\right) dV = \sum_{n=1}^Z [f_e(2\theta)]_n; \quad (3.1.3.b)$$

$$\rho_a(\vec{r}) = \sum_{n=1}^Z [\rho_e(\vec{r})]_n; \quad (3.1.3.c)$$

$$C_a(2\theta) = \sum_{n=1}^Z [C_e(2\theta)]_n = Z - \sum_{n=1}^Z [|f_e(2\theta)|^2]_n, \quad (3.1.3.d)$$

où $f_a(2\theta)$ est l'amplitude de diffusion élastique (ou le facteur de forme) de l'atome, $C_a(2\theta)$ la section efficace de diffusion de Compton de l'atome, $\rho_a(\vec{r})$ la densité de probabilité électronique de l'atome et Z le nombre d'électrons contenus par l'atome. Les équations (3.1.2) et (3.1.3) reposent sur la supposition que la fréquence du rayonnement incident est beaucoup plus grande que les fréquences de résonances des électrons et que les transitions électroniques entre niveaux d'énergie sont négligeables. Le cas contraire est traité en effectuant une correction de dispersion sur le facteur de forme de l'atome [29] :

$$f_a'(\lambda, 2\theta) = f_a(\lambda, 2\theta) + f'(\lambda, 2\theta) + i f''(\lambda, 2\theta), \quad (3.1.4)$$

où $f'(\lambda, 2\theta)$ et $f''(\lambda, 2\theta)$ sont des termes correctifs réels. Les facteurs de forme et de diffusion de Compton des atomes sont des fonctions tabulées (avec les termes correctifs pour la dispersion anormale) pour la plupart des éléments [40, 41].

L'intensité émise par une particule (ou molécule) résulte de l'interférence entre les ondes électromagnétiques émises par ses atomes [29] :

$$I_p(2\theta) = I_{cl.}(2\theta) \left(|F_p(2\theta)|^2 + \sum_{n=1}^{N_p} [C_a(2\theta)]_n \right); \quad (3.1.5.a)$$

$$F_p(2\theta) = \sum_{n=1}^{N_p} [f_a(2\theta)]_n \exp\left(\frac{2\pi i(\hat{s} - \hat{s}_0) \cdot \vec{r}_n}{\lambda}\right), \quad (3.1.5.b)$$

où $F_p(2\theta)$ est l'amplitude de diffusion élastique (ou le facteur de structure) de la particule, N_p le nombre d'atomes contenus par la particule et \vec{r}_n la position d'un atome dans la particule. Les équations (3.1.5) reposent sur l'approximation cinématique, qui néglige les événements de diffusion multiples, en supposant que l'intensité émise par les atomes est négligeable par rapport à celle du rayonnement incident. À partir des équations (3.1.1), on remarque d'ailleurs qu'à une distance de $R = 1 \text{ \AA}$, l'intensité émise par un électron est d'un ordre 10^{10} fois plus petit que celle du rayonnement incident. Tous les résultats des sections suivantes reposent sur les équations (3.1.5) et donc sur l'approximation cinématique.

Section 3.2 : Relation entre le facteur de structure intrinsèque et le diffractogramme de rayons X d'un échantillon en poudre

L'équation (3.1.5.a) permet de décrire l'intensité du diffractogramme de rayons X d'un échantillon en poudre :

$$I_{poudre}(2\theta) = I_{cl.}(2\theta) \left(|F_{poudre}(2\theta)|^2 + \sum_{n=1}^{N_{poudre}} [C_a(2\theta)]_n \right), \quad (3.2.1)$$

à condition de remplacer le facteur de structure de la particule $|F_p(2\theta)|^2$ par le facteur de structure de l'échantillon en poudre $|F_{poudre}(2\theta)|^2$ et le nombre d'atomes contenus dans la particule N_p par celui contenus dans l'échantillon en poudre N_{poudre} . Cette dernière substitution est

possible, car le facteur de structure renferme la totalité de l'interférence et de l'information structurale dans l'équation (3.1.5.a). Nous pouvons toutefois réorganiser les termes de l'équation (3.2.1), de manière à isoler ceux qui dépendent des conditions de mesure [30] :

$$I_{poudre}(2\theta) = \frac{N_{poudre} I_0}{R^2} \left(\frac{|F_{poudre}(2\theta)|^2}{N_{poudre}} + \{C_a(2\theta)\}_{poudre} \right) P(2\theta) ; \quad (3.2.2.a)$$

$$\{C_a(2\theta)\}_{poudre} = \frac{\sum_{n=1}^{N_{poudre}} [C_a(2\theta)]_n}{N_{poudre}} ; \quad (3.2.2.b)$$

$$P(2\theta) = \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right), \quad (3.2.2.c)$$

où $|F_{poudre}(2\theta)|^2 / N_{poudre}$ est le facteur de structure intrinsèque (FSI) de l'échantillon en poudre, $\{C_a(2\theta)\}_{poudre}$ la section efficace de diffusion de Compton moyenne des atomes, et $P(2\theta)$ la section efficace de diffusion (ou facteur de polarisation) de l'électron. Le terme $N_{poudre} I_0 / R^2$ renferme la totalité des conditions de mesure du diffractogramme de rayons X. Le FSI renferme la totalité de l'information structurale et son indépendance par rapport aux conditions de mesure permet de l'employer pour une analyse quantitative [30].

Section 3.3 : Expression exacte pour le facteur de structure intrinsèque d'une poudre de particules

Une poudre est constituée par le regroupement compact d'un grand nombre de particules, que l'on considère orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. On obtient l'expression exacte pour le FSI d'une poudre de particules identiques, i.e. la somme de Debye, en moyennant l'équation (3.1.5.b) sur toutes les orientations que peut prendre une particule dans l'espace [29] :

$$\frac{|F_{poudre}(2\theta)|^2}{N_{poudre}} = \frac{M_{poudre} \langle |F_p(2\theta)|^2 \rangle}{N_{poudre}} = \frac{\langle |F_p(2\theta)|^2 \rangle}{N_p} \quad (3.3.1.a)$$

$$= \frac{1}{N_p} \sum_{n=1}^{N_p} \sum_{m=1}^{N_p} [f_a(2\theta)]_m [f_a(2\theta)]_n \frac{\sin(k(2\theta)r_{mn})}{k(2\theta)r_{mn}} ;$$

$$k(2\theta) = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} , \quad (3.3.1.b)$$

où M_{poudre} est le nombre de particules contenues par l'échantillon en poudre et r_{mn} est la distance entre deux atomes contenus par une particule. Les équations (3.3.1) sont toutefois inexactes à bas angles, car elles négligent la structure secondaire formée par les particules dans un échantillon en poudre. En réalité, la structure de la poudre cause une interférence additionnelle à bas angles. La délimitation de la région à bas angles dépend de la taille des particules et s'étend environ jusqu'à $2\theta = \lambda/D$ (en radians), où D correspond au diamètre des particules [42]. La structure formée par les atomes, à l'intérieur des particules, ne cause de l'interférence qu'aux angles moyens et élevés. En autant que l'on se limite aux angles suffisamment élevés, nous pouvons donc considérer les équations (3.3.1) comme exactes pour ce qui nous intéresse dans ce mémoire, soit la structure formée par les atomes dans les particules et non la structure formée par les particules dans la poudre.

Pour calculer le FSI d'une poudre particules de manière exacte, il faut suivre les étapes suivantes :

1. Définir la position de tous les atomes dans une particule.
2. Effectuer la somme de Debye (équations 3.3.1) sur toutes les distances interatomiques de la particule.
3. Lorsqu'un échantillon en poudre est constitué de différents groupes de particules, il faut effectuer les étapes 1 et 2 pour chacun et sommer les résultats en fonction du pourcentage des atomes représenté par le groupe.

Section 3.4 : Facteur de structure intrinsèque d'une poudre de petits cristaux

Un petit cristal est une particule qui contient un nombre suffisamment élevé de mailles élémentaires pour que son FSI soit uniquement composé par des maxima d'interférence étroits (ou réflexions de Bragg). Pour un petit cristal, l'intensité du FSI non comprise dans les réflexions de Bragg est négligeable [29]. Le FSI d'une poudre de petits cristaux identiques est donc constitué par une somme de réflexions de Bragg :

$$\frac{|F_{poudre-Crist.}(2\theta)|^2}{N_{poudre}} = \sum_{hkl} [G_{Bragg-poudre}(2\theta - 2\theta_{hkl})]_{hkl} . \quad (3.4.1)$$

Le restant de la présente section est consacré à définir le profil d'intensité des réflexions de Bragg, soit $G_{Bragg-poudre}(2\theta - 2\theta_{hkl})$. Nous verrons également la signification précise des indices hkl dans quelques lignes. D'autre part, l'équation (3.4.1) néglige entièrement l'intensité du FSI à bas angles, qui n'est d'aucun intérêt pour nous dans ce mémoire. Les réflexions de Bragg sont situées seulement aux angles moyens et élevés et renferment la totalité de l'interférence causée par la structure des atomes dans les particules [42].

L'expression pour le FSI d'un petit cristal est la suivante [29] :

$$\frac{|F_{Crist.}(2\theta)|^2}{N_{Crist.}} = \frac{|F_{me}(2\theta)|^2}{N_{me}M_1M_2M_3} \prod_{i=1,2,3} \frac{\sin^2(\pi M_i \vec{a}_i \cdot (\hat{s} - \hat{s}_0)/\lambda)}{\sin^2(\pi \vec{a}_i \cdot (\hat{s} - \hat{s}_0)/\lambda)} , \quad (3.4.2)$$

où $F_{me}(2\theta)$ est le facteur de structure de la maille élémentaire, $N_{Crist.}$ le nombre d'atomes contenus par le petit cristal, N_{me} le nombre d'atomes contenus par une maille élémentaire et M_1 , M_2 , M_3 les nombres de mailles élémentaires disposées selon les axes cristallographique \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 . L'expression pour le facteur de structure de la maille élémentaire est identique à

l'équation (3.1.5.b), soit au facteur de structure d'une particule. Le terme de droite de l'équation (3.4.2) représente le prolongement périodique de la maille élémentaire dans les trois dimensions de l'espace réel.

L'équation (3.4.2) donne des maxima d'interférence lorsque la condition de Bragg est satisfaite [29] :

$$(\hat{s} - \hat{s}_0) \cdot \vec{a}_1 = h\lambda, \quad (\hat{s} - \hat{s}_0) \cdot \vec{a}_2 = k\lambda \text{ et } (\hat{s} - \hat{s}_0) \cdot \vec{a}_3 = l\lambda$$

$$\Leftrightarrow \hat{s} - \hat{s}_0 = \lambda \vec{H}_{hkl} \quad (3.4.3.a)$$

$$\Rightarrow 2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = \lambda ;$$

$$\vec{H}_{hkl} = h \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} + k \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} + l \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 ; \quad (3.4.3.b)$$

$$|\vec{H}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} ; \quad (3.4.3.c)$$

$$|\hat{s} - \hat{s}_0| = 2 \sin(\theta_{hkl}) , \quad (3.4.3.d)$$

où d_{hkl} correspond à une distance périodique entre plusieurs plans d'atomes parallèles dans la maille élémentaire et h, k, l des entiers qui représentent leur orientation dans l'espace réciproque, i.e. les indices de Miller. Le vecteur \vec{H}_{hkl} est la représentation de la maille élémentaire dans l'espace réciproque (voir figure 3.4.1). Les distances périodiques d'une maille élémentaire peuvent être dénombrées à partir du vecteur réciproque et de la condition de Bragg [29] :

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = |\vec{H}_{hkl}|^2 = \left(\frac{1}{1 + 2\cos(\gamma_{23})\cos(\gamma_{31})\cos(\gamma_{12}) - \cos^2(\gamma_{23}) - \cos^2(\gamma_{31}) - \cos^2(\gamma_{12})} \right) \quad (3.4.4.a)$$

$$\times \left\{ \frac{h^2 \sin^2(\gamma_{23})}{a_1^2} + \frac{k^2 \sin^2(\gamma_{31})}{a_2^2} + \frac{l^2 \sin^2(\gamma_{12})}{a_3^2} + \frac{2hk}{a_1 a_2} (\cos(\gamma_{23})\cos(\gamma_{31}) - \cos(\gamma_{12})) \right. \\ \left. + \frac{2kl}{a_2 a_3} (\cos(\gamma_{31})\cos(\gamma_{12}) - \cos(\gamma_{23})) + \frac{2lh}{a_3 a_1} (\cos(\gamma_{12})\cos(\gamma_{23}) - \cos(\gamma_{31})) \right\} ;$$

$$0 \leq \frac{1}{(d_{hkl})^2} = \left(\frac{2 \sin(\theta_{hkl})}{\lambda} \right)^2 \leq \left(\frac{2}{\lambda} \right)^2 , \quad (3.4.4.b)$$

où γ_{12}, γ_{23} et γ_{31} sont les angles entre les axes cristallographiques.

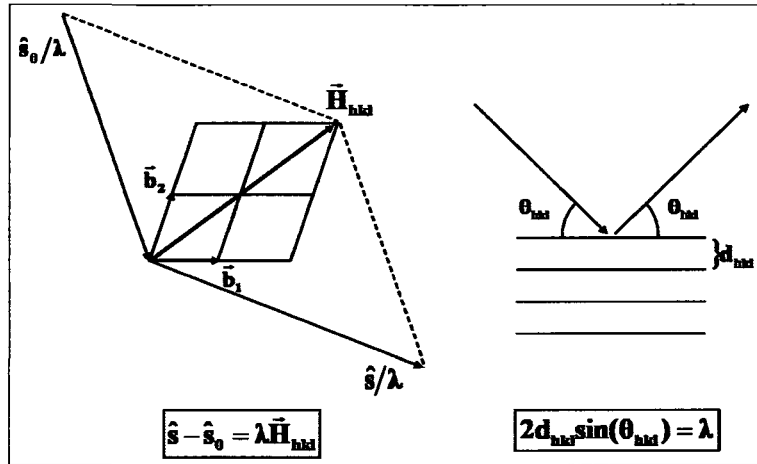


Figure 3.4.1 : Représentation de la condition de Bragg dans l'espace réciproque et dans l'espace réel.

Dans une poudre de petits cristaux identiques, la fraction de ceux qui sont orientés au voisinage d'une condition de Bragg spécifique est la suivante [29] :

$$\frac{dM_{hkl}}{M} = m_{hkl} \frac{2\pi R^2 \cos(\theta_{hkl}) d\alpha}{4\pi R^2} = \frac{m_{hkl} \cos(\theta_{hkl}) d\alpha}{2}, \quad (3.4.5)$$

où m_{hkl} est la multiplicité d'une orientation pour un petit cristal. Pour une symétrie cubique, la multiplicité de l'orientation (100) est $m_{100} = 6$, car elle est équivalente aux orientations $(\bar{1}00)$, (010) , $(0\bar{1}0)$, (001) et $(00\bar{1})$. $2\pi R^2 \cos(\theta_{hkl}) d\alpha$ représente l'aire d'un tronçon circulaire de largeur angulaire $d\alpha$ sur la surface de la sphère entourant la poudre (voir figure 3.4.2).

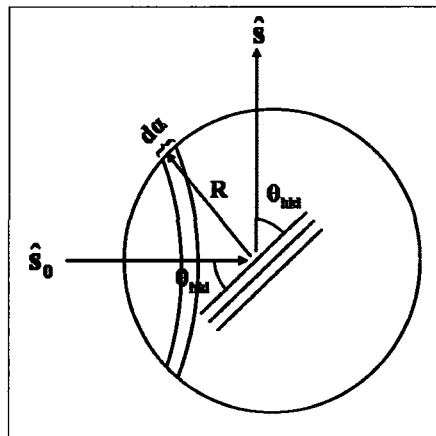


Figure 3.4.2 : Représentation de la fraction des petits cristaux identiques d'une poudre, qui sont orientés au voisinage d'une condition de Bragg spécifique. $d\alpha$ représente un balayage angulaire dans le plan formé par \hat{s}_0 et \hat{s} .

Pour chaque condition de Bragg spécifique, une poudre de petits cristaux produit un cercle de diffraction, de périmètre $2\pi R \sin(2\theta_{hkl})$, sur la sphère qui l'entoure (voir figure 3.4.3). Sur le diffractogramme de rayons X, on ne mesure toutefois qu'une longueur $R d\beta$ du cercle de diffraction, où $d\beta$ est la largeur azimutale de la fente réceptrice du diffractomètre. La fraction « apparente » des petits cristaux identiques qui sont orientés au voisinage d'une condition de Bragg spécifique est donc la suivante :

$$\frac{dM_{hkl}}{M_{hkl}} = \frac{R d\beta}{2\pi R \sin(2\theta_{hkl})} \left(\frac{m_{hkl} \cos(\theta_{hkl}) d\alpha}{2} \right) = \frac{m_{hkl} d\alpha d\beta}{8\pi \sin(\theta_{hkl})}. \quad (3.4.6)$$

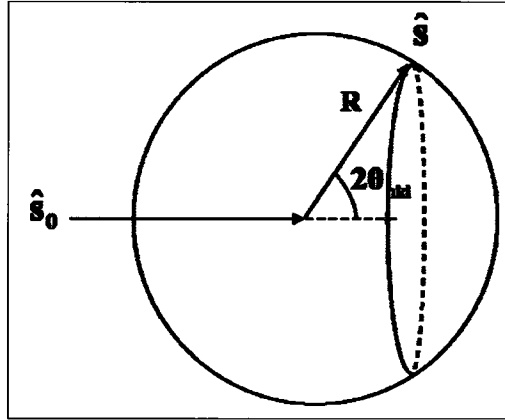


Figure 3.4.3 : Représentation d'un cercle de diffraction produit par une poudre de petits cristaux identiques, pour une condition de Bragg spécifique. Toutes les positions sur le cercle sont équivalentes par rapport à la direction du rayonnement incident et donc caractérisées par la même intensité.

Au voisinage d'une condition de Bragg spécifique, l'équation (3.4.2) devient la suivante [29] :

$$\frac{|F_{Crist.}(\Delta(\hat{s} - \hat{s}_0))|^2}{N_{Crist.}} = \frac{|F_{me}(2\theta)|^2}{N_{me} M_1 M_2 M_3} \prod_{i=1,2,3} \frac{\sin^2(\pi M_i \vec{a}_i \cdot \Delta(\hat{s} - \hat{s}_0)/\lambda)}{\sin^2(\pi \vec{a}_i \cdot \Delta(\hat{s} - \hat{s}_0)/\lambda)}; \quad (3.4.7.a)$$

$$F_{Bragg-me}(2\theta_{hkl}) = \sum_{n=1}^{N_{me}} [f_a(2\theta_{hkl})]_n \exp(2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)); \quad (3.4.7.b)$$

$$\frac{\Delta(\hat{s} - \hat{s}_0)}{\lambda} = (\vec{b}_1 \Delta h + \vec{b}_2 \Delta k + \vec{b}_3 \Delta l), \quad (3.4.7.c)$$

où $F_{Bragg-me}(2\theta_{hkl})$ est le facteur de structure d'une réflexion de Bragg. x_n , y_n et z_n sont les coordonnées fractionnaires d'un atome contenu par la maille élémentaire et $\Delta(\hat{s} - \hat{s}_0)/\lambda$ un petit déplacement dans l'espace réciproque par rapport à la condition de Bragg. On obtient l'aire sous la courbe d'une réflexion de Bragg d'une poudre de petits cristaux, en intégrant le produit des équations (3.4.6) et (3.4.7.a) sur le voisinage angulaire $d(2\theta)$ et sur celui des orientations $d\alpha d\beta$ [29] :

$$A_{Bragg-poudre}(2\theta_{hkl}) = \iiint \frac{m_{hkl}}{8\pi \sin(\theta_{hkl})} \left(\frac{|F_{Bragg-Crist.}(\Delta(\hat{s} - \hat{s}_0))|^2}{N_{Crist.}} \right) d\alpha d\beta d(2\theta) \quad (3.4.8.a)$$

$$= \frac{m_{hkl} |F_{Bragg-me}(2\theta_{hkl})|^2}{8\pi \sin(\theta_{hkl}) N_{me} M_1 M_2 M_3} \iiint_{v_{me}} \frac{\lambda^3}{\sin(2\theta_{hkl})} \frac{\sin^2(\pi M_1 \Delta h)}{\sin^2(\pi \Delta h)} \frac{\sin^2(\pi M_2 \Delta k)}{\sin^2(\pi \Delta k)} \frac{\sin^2(\pi M_3 \Delta l)}{\sin^2(\pi \Delta l)} d(\Delta h) d(\Delta k) d(\Delta l)$$

$$= \left(\frac{m_{hkl} \lambda^3}{8\pi v_{me} \sin(\theta_{hkl}) \sin(2\theta_{hkl})} \right) \left(\frac{|F_{Bragg-me}(2\theta_{hkl})|^2}{N_{me}} \right) \text{ (en radians) ;}$$

$$\frac{d\alpha d\beta d(2\theta) \sin(2\theta_{hkl})}{\lambda^3} = dV_{Réciproque} ; \quad (3.4.8.b)$$

$$dV_{Réciproque} = \frac{d(\Delta h) d(\Delta k) d(\Delta l)}{v_{me}} , \quad (3.4.8.c)$$

où $d\alpha d\beta d(2\theta) \sin(2\theta_{hkl})/\lambda^3$ forme un élément de volume dans l'espace réciproque $dV_{Réciproque}$ (voir figure 3.4.4), sur lequel est effectué la triple intégration. L'équation (3.4.8.c) découle directement des équations (3.4.3.b) et (3.4.7.c), où v_{me} est le volume de la maille élémentaire. Il faut également noter que les trois fonctions $\sin^2(\pi Mx)/\sin^2(\pi x)$ ne sont intégrées que sur une période égale à 1, i.e. pour seulement une réflexion de Bragg, et que le résultat est $M_1 M_2 M_3$.

Pour la condition de Bragg $00l$ d'une maille élémentaire cubique, les équations (3.4.3) donnent les relations suivantes [29] :

$$2 \sin(\theta_{00l}) = \frac{\lambda l}{|a_3|} ; \quad (\text{Éq. 3.4.9.a})$$

$$\Rightarrow \frac{d(2\theta_{00l})}{d(\Delta l)} = \frac{\lambda}{|\bar{a}_3| \cos(\theta_{00l})} \text{ (en radians) .} \quad (\text{Éq. 3.4.9.b})$$

La largeur intégrale de la réflexion de Bragg $00l$ d'une maille élémentaire cubique est approximativement la suivante [29] :

$$B_{\text{Bragg-cubique-poudre}}(2\theta_{00l}) \approx \frac{1}{M_3} \left(\frac{d(2\theta_{00l})}{d(\Delta l)} \right) = \left(\frac{\lambda}{|\bar{a}_3| M_3 \cos(\theta_{hkl})} \right) \text{ (en radians) ,} \quad (\text{Éq. 3.4.10})$$

où la largeur intégrale de la fonction $\sin^2(\pi M_3 \Delta l) / \sin^2(\pi \Delta l)$ de l'équation (3.4.8.a) est convertie en degrés 2θ à partir de la relation (3.4.9.b). L'aire, la hauteur et la largeur intégrale (aire divisée par la hauteur) de la fonction $\sin^2(\pi M_3 \Delta l) / \sin^2(\pi \Delta l)$ sur une période sont respectivement de M_3 , M_3^2 et $1/M_3$. Pour une condition de Bragg et une maille élémentaire quelconques, nous pouvons généraliser le résultat approximatif de l'équation (3.4.10) de la manière exacte suivante [29] :

$$B_{\text{Bragg-poudre}}(2\theta_{hkl}) = \left(\frac{\lambda}{L_{hkl} \cos(\theta_{hkl})} \right) \text{ (en radians) ,} \quad (\text{Éq. 3.4.11})$$

où L_{hkl} est la taille apparente d'un petit cristal dans une direction hkl spécifique. Pour un petit cristal de forme sphérique, $L_{hkl} = 0.75D$, où D correspond au diamètre [43]. Pour l'expression théorique exacte de la taille apparente, nous vous renvoyons à la dernière référence.

Les équations (3.4.8.a) et (3.4.11) définissent l'aire et la largeur intégrale d'une réflexion de Bragg d'une poudre de petits cristaux. Il ne reste maintenant que la forme du profil à définir. Le maximum central de la fonction $\sin^2(Mx) / \sin^2(x)$ se voit approximativement bien reproduit par la distribution Gaussienne $M^2 \exp(-(Mx)^2 / \pi)$ (voir figure 3.4.5). Une réflexion de Bragg d'une poudre de petits cristaux possède donc approximativement le profil d'intensité suivant :

$$G_{\text{Bragg-poudre}}(2\theta - 2\theta_{hkl}) = \frac{A_{\text{Bragg-poudre}}(2\theta_{hkl})}{B_{\text{Bragg-poudre}}(2\theta_{hkl})} \exp\left(-\pi \left(\frac{2\theta - 2\theta_{hkl}}{B_{\text{Bragg-poudre}}(2\theta_{hkl})}\right)^2\right). \quad (\text{Éq. 3.4.12})$$

En réalité, la forme pseudo-Gaussienne des réflexions de Bragg se voit toutefois systématiquement aberrée par la fonction instrumentale du diffractomètre [31], d'où l'importance de définir l'aire et la largeur intégrale de manière indépendante par rapport à la forme du profil. À la section (4.3), nous avons d'ailleurs étudié les erreurs systématiques introduites par le diffractomètre utilisé avant d'effectuer les comparaisons avec les calculs numériques.

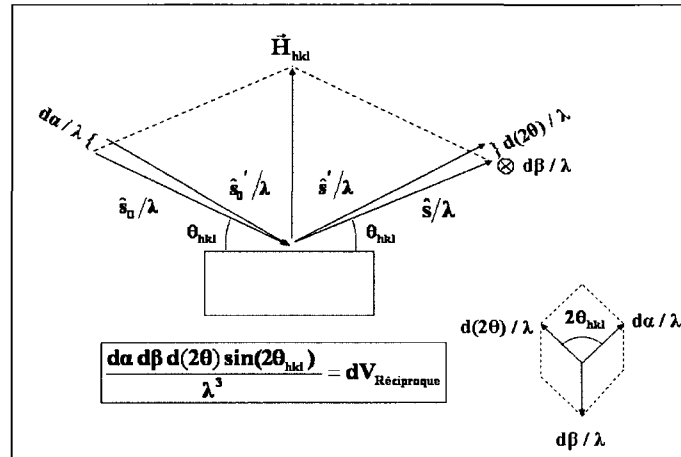


Figure 3.4.4 : Représentation de l'élément de volume de l'espace réciproque, formé par le voisinage d'une condition de Bragg spécifique.

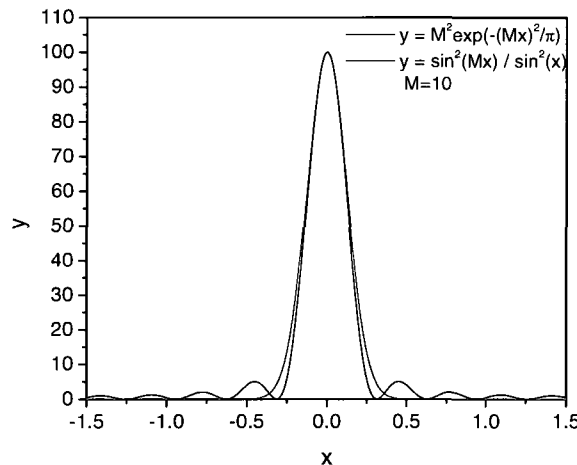


Figure 3.4.5 : Approximation du maximum central d'une réflexion de Bragg par une distribution Gaussienne.

En somme, pour calculer le FSI d'une poudre de petits cristaux, il faut suivre les étapes suivantes :

1. Définir une maille élémentaire, une forme et une taille de petits cristaux.
2. Dénombrer toutes les distances périodiques d_{hkl} de la maille élémentaire, à partir des équations (3.4.4).
3. Calculer la position $2\theta_{hkl}$ et le facteur de structure $\left|F_{Bragg-m_e}(2\theta_{hkl})\right|^2$ des réflexions de Bragg correspondantes, à partir des équations (3.4.3.a) et (3.4.7.b).
4. Évaluer la multiplicité m_{hkl} des réflexions de Bragg, en regroupant celles qui sont caractérisées par la même position $2\theta_{hkl}$ et le même facteur de structure $\left|F_{Bragg-m_e}(2\theta_{hkl})\right|^2$.
5. Calculer l'aire $A_{Bragg-poudre}(2\theta_{hkl})$, la largeur intégrale $B_{Bragg-poudre}(2\theta_{hkl})$ et le profil d'intensité $G_{Bragg-poudre}(2\theta - 2\theta_{hkl})$ des réflexions de Bragg, à partir des équations (3.4.8.a), (3.4.11) et (3.4.12).
6. Effectuer la somme de toutes les réflexions de Bragg à partir de l'équation (3.4.1).
7. Lorsqu'un échantillon en poudre est constitué de différents groupes de petits cristaux, il faut effectuer les étapes 1 à 6 pour chacun et sommer les résultats en fonction du pourcentage des atomes représenté par le groupe.

Section 3.5 : Comparaison directe de la théorie des petits cristaux avec la somme de Debye, pour des nanoparticules

Du point de vue numérique, la théorie des petits cristaux est plus avantageuse que la somme de Debye. Avec la théorie des petits cristaux, la majeure partie du travail numérique consiste à dénombrer les réflexions de Bragg caractéristiques d'une maille élémentaire et à regrouper celles qui sont équivalentes (ce qui prend moins de 1 s). Avec la somme de Debye, il faut définir la position de tous les atomes dans une particule et passer en revue toutes les

distances interatomiques (pour une particule sphérique de 6 nm de diamètre, ceci peut prendre plus de 24 h avec un Pentium 2.4 GHz). Afin d'illustrer que les nanoparticules sont généralement de tailles trop petites pour obéir à la théorie des poudres de petits cristaux [28], nous avons directement comparé cette dernière à la somme de Debye, pour des nanoparticules construites à partir des structures proposées par Drits *et al.* [18]. Pour nos calculs, nous avons fait usage des logiciels *PowderCell* [44], dans lequel la théorie des poudres de petits cristaux est intégrée, et *NanoSim* [39], dans lequel la somme de Debye est intégrée. Le fonctionnement précis du logiciel *NanoSim* [39] est décrit à la section suivante.

Les comparaisons pour l'hématite [32], soient des figures (3.5.1) et (3.5.2), montrent que le FSI des nanoparticules ne peut être défini généralement par des réflexions de Bragg. La superposition des réflexions de Bragg, calculées en utilisant la théorie des poudres de petits cristaux, donne un profil d'intensité significativement différent de celui calculé avec la somme de Debye, qui est exacte. La théorie des poudres de petits cristaux n'est une approximation valide que lorsque les réflexions de Bragg sont suffisamment étroites pour ne pas s'enchevêtrer [29].

Contrairement à l'hématite [32], la structure hexagonale-double de Drits *et al.* [18] possède des lacunes au niveau des atomes de fer, i.e. que les sites octaédriques sont occupés par le fer seulement à un taux de 50%. Pour le calcul de la somme de Debye de la figure (3.5.3), nous avons distribué aléatoirement ces dernières lacunes sur des échantillons statistiques de plusieurs particules. La somme de Debye de la figure (3.5.3) nous montre ainsi des maxima d'interférence (structure moyenne) superposés sur une ligne de fond d'intensité diffuse qui

décroit avec l'angle de diffraction 2θ (variations structurales aléatoires). La théorie des petits cristaux ignore cet effet, car elle suppose que les variations aléatoires sont négligeables devant la cohérence (ou la taille) de la structure moyenne, ce qui est généralement incorrect pour les nanoparticules. La théorie des poudres de petits cristaux ne modélise que la structure moyenne avec des atomes fractionnaires [29]. L'atome fractionnaire est créé en multipliant le facteur de forme atomique par le taux d'occupation du site dans l'équation (3.4.7.b).

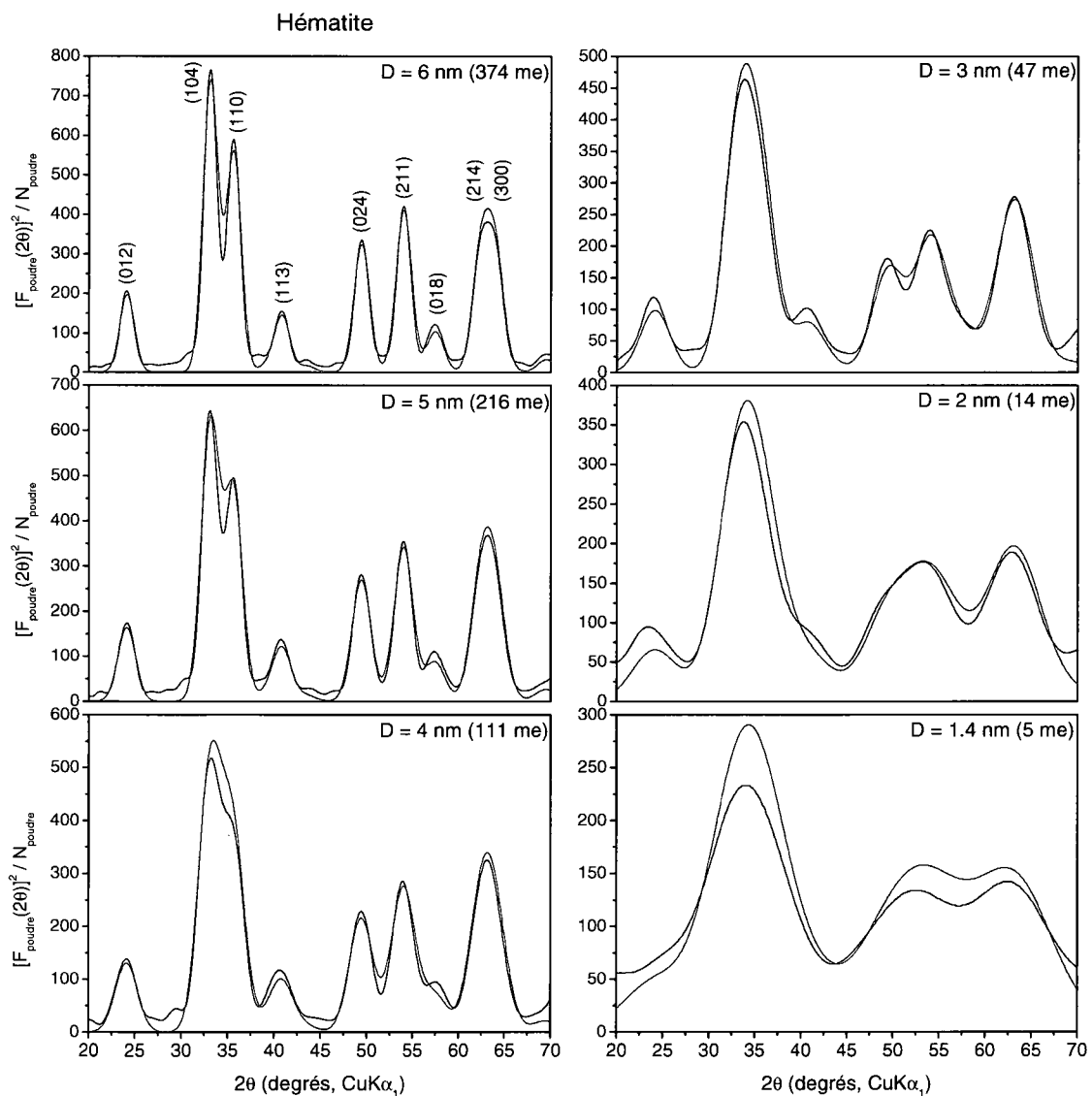


Figure 3.5.1 : Comparaison directe de la théorie des petits cristaux (en rouge) avec la somme de Debye (en noir), pour différentes tailles de nanoparticules sphériques d'hématite [32] (D = diamètre et me = maille élémentaire).

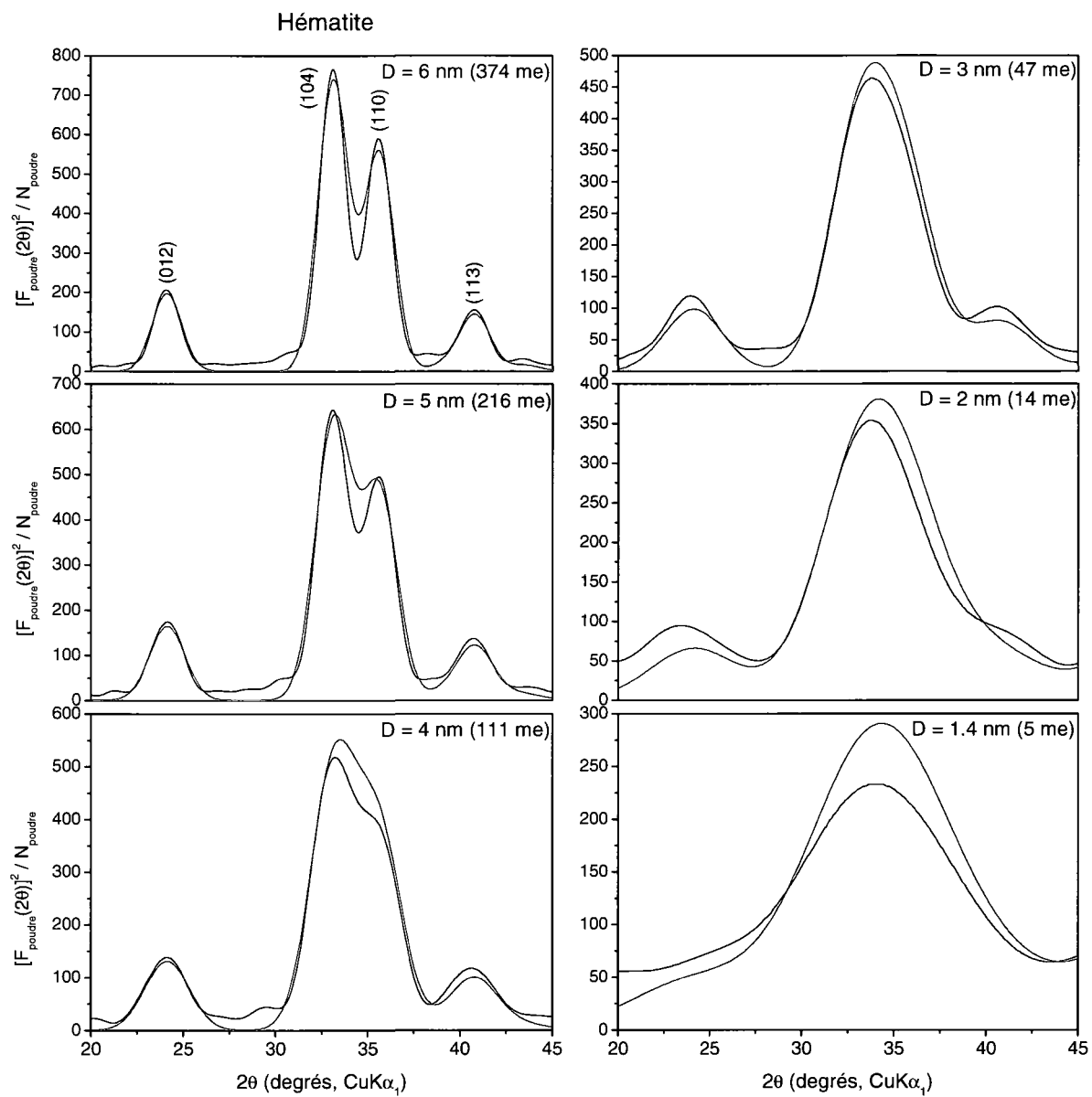


Figure 3.5.2 : Agrandissement de la figure (3.5.1).

Structure hexagonale-double
de Drits *et al.*

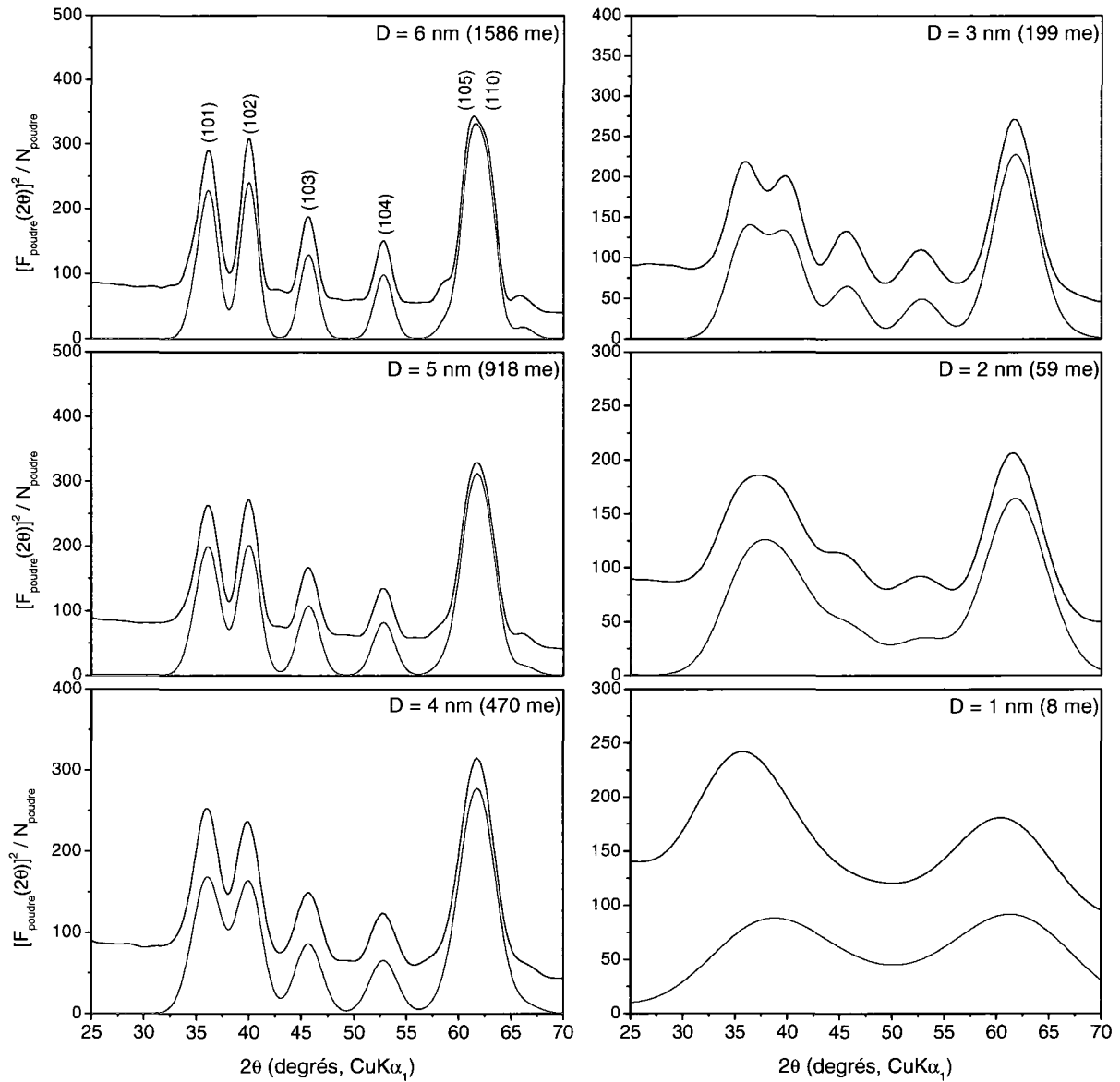


Figure 3.5.3 : Comparaison directe de la théorie des petits cristaux (en rouge) avec la somme de Debye (en noir), pour différentes tailles de nanoparticules sphériques de la structure hexagonale-double de Drits *et al.* [18] (D = diamètre et me = maille élémentaire).

Section 3.6 : Fonctionnement du logiciel *NanoSim*

Le logiciel *NanoSim* [39] permet de calculer le FSI d'un échantillon en poudre de nanoparticules avec la somme de Debye. Nous avons ajouté le générateur aléatoire de lacunes atomiques au logiciel en 2007. Le fonctionnement du logiciel est le suivant :

1. L'utilisateur doit entrer les paramètres et les coordonnées atomiques de la maille élémentaire d'une particule.
2. L'utilisateur doit choisir le nombre de cellules unitaires disposées selon les trois axes cristallographiques. Le logiciel construit ensuite une particule de forme polyédrique.
3. L'utilisateur peut extraire une particule cylindrique ou sphérique de la particule précédemment construite.
4. L'utilisateur peut considérer une particule qui contient des lacunes atomiques. À cet égard, le logiciel permet de soustraire aléatoirement des atomes de la particule. Chaque atome visé a une probabilité égale au taux d'occupation du site de ne pas être éjecté. Le générateur de nombre aléatoire utilisé est *Ran1* du langage C++, qui suit une distribution uniforme comprise entre 0 et 1 [45]. La périodicité de *Ran1* est de l'ordre de 10^8 et le nombre maximal d'atomes que peut contenir une particule construite par *NanoSim* [39] est de l'ordre de 10^4 .
5. Le logiciel permet de déplacer aléatoirement des atomes de la particule, selon la direction et l'écart type spécifiés de trois Gaussiennes.
6. Le logiciel calcule le FSI de l'échantillon en poudre à partir des équations (3.3.1).
7. Puisque les étapes 4 et 5 sont des processus aléatoires, l'utilisateur doit répéter les étapes 4 à 6, jusqu'à ce que la moyenne des résultats converge.

Plusieurs des structures proposées pour la ferrihydrite possèdent des lacunes au niveau des atomes de fer (voir Chapitre 2). Pour ces dernières, nous avons donc moyenné le calcul du FSI sur des échantillons statistiques de plusieurs particules. L'unité de base de l'échantillon statistique est la maille élémentaire, qui est la plus petite unité pour définir une structure. Après le passage du générateur aléatoire de lacunes atomiques sur une particule, nous pouvons

exprimer le nombre d'atomes de fer dans une maille élémentaire par la distribution binomiale [46] :

$$B(x) = \frac{n!}{x!(n-x)!} t^x (1-t)^{n-x} ; \quad (\text{Éq. 3.6.1.a})$$

$$\mu = nt ; \quad (\text{Éq. 3.6.1.b})$$

$$\sigma^2 = \mu(1-t) , \quad (\text{Éq. 3.6.1.c})$$

où x est le nombre d'atomes de fer restant dans la maille élémentaire, n le nombre initial d'atomes de fer dans la maille élémentaire, t le taux d'occupation moyen des sites de fer, μ la moyenne et σ l'écart type. En vertu du théorème de la limite centrale, l'écart type sur le nombre moyen d'atomes de fer dans les mailles élémentaires d'un échantillon statistique est le suivant [46] :

$$\sigma_M = \sqrt{\frac{\mu(1-t)}{M}} , \quad (\text{Éq. 3.6.2})$$

où M est le nombre de mailles élémentaires de l'échantillon statistique. Pour que l'écart type du nombre moyen d'atomes de fer dans les mailles élémentaires de l'échantillon statistique soit inférieur à 1 %, il faut le nombre de mailles élémentaires suivant :

$$M = \frac{\mu(1-t)}{\sigma_M^2} > \frac{1-t}{(0.01)^2 \mu} . \quad (\text{Éq. 3.6.3})$$

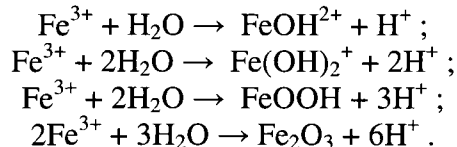
L'équation (3.6.3) constitue le critère que nous employons pour évaluer la taille de l'échantillon statistique que nécessite le calcul du FSI moyen. Le FSI moyen converge également avec la racine carrée du nombre de mailles élémentaires, car il s'agit de la plus petite unité pour définir une structure. L'équation (3.6.2) est donc adéquate pour prédire l'ordre de l'incertitude sur le FSI moyen. Avec le critère (3.6.3), nous avons fixé cet ordre à 1 %. En comparant différents échantillons statistiques de tailles identiques et conformes au critère (3.6.3), nous avons d'ailleurs vérifié que tel était bien le cas.

Chapitre 4 : Mesure du facteur de structure intrinsèque, pour des échantillons en poudre de ferrihydrite synthétique

Dans le présent chapitre, nous procédons à l'extraction du facteur de structure intrinsèque (FSI) de diffractogrammes de rayons X mesurés, pour des échantillons en poudre de ferrihydrite synthétique. Nous décrivons d'abord les étapes expérimentales qui précèdent l'extraction des FSI, soient la synthèse des échantillons de ferrihydrite, la détermination des formules stœchiométriques et la mesure des diffractogrammes de rayons X. Nous avons étudié les erreurs systématiques engendrées par le diffractomètre utilisé, soit le *Philips X'Pert PW3710* de l'Université d'Ottawa ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, $\text{CuK}\alpha$). À partir d'un échantillon en poudre étalon de petits cristaux, nous avons observé que le diffractomètre engendrait un élargissement des réflexions de Bragg de l'ordre de 0.1° ainsi qu'un déplacement angulaire du signal de l'ordre de 0.01° . La largeur intégrale des maxima d'intensité est de l'ordre de 1° pour la 6LFh et de l'ordre de 10° pour la 2LFh, ce qui nous permet de négliger les dernières contributions instrumentales. La seule erreur systématique que nous considérons non négligeable est que le volume d'échantillon irradié par le faisceau de rayons X varie en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Nous avons donc corrigé l'intensité des diffractogrammes de rayons X mesurés par le facteur géométrique approprié (voir les équations 4.3.2), de manière à ce qu'ils reflètent un volume constant d'échantillon irradié. Les FSI sont ensuite extraits des diffractogrammes de rayons X mesurés, à partir d'une méthode reposant sur le principe de conservation de la puissance diffractée totale (ou de l'intensité intégrée). Nous terminons ce chapitre par une quantification de la concentration maximale de 2LFh dans les échantillons de 4LFh et 6LFh.

Section 4.1 : Synthèse des échantillons de ferrihydrite

Les échantillons de ferrihydrite furent tous synthétisés par hydrolyse rapide d'une solution aqueuse contenant du nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Dans les trois méthodes de synthèse, décrites ci-dessous, l'hydrolyse est induite en chauffant la solution ou en lui ajoutant une base. Le taux d'approvisionnement en ions OH^- de la solution $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ou le taux d'hydrolyse) est la condition de synthèse qui détermine la phase du précipité. La synthèse de la 6LFh nécessite un taux d'hydrolyse plus lent que celle de la 2LFh [9]. Voici quelques exemples de réactions d'hydrolyse [4] :



Nous avons synthétisé l'échantillon de 2LFh avec la collaboration de J.E. Dutrizac, aux laboratoires de CANMET (Ottawa), en 2008. La méthode de synthèse suivait la recette de référence de Schwertmann & Cornell [4] pour la 2LFh :

1. Une première solution de 500 ml d'eau distillée contenant 40g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ fut préparée. Le pH initial était de 1.45.
2. Une deuxième solution de 1 L d'eau distillée contenant 102.2 g de KOH fut préparée (2 M KOH).
3. 330 ml de la solution KOH (0.67 M) fut versée dans la solution $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et le pH de cette dernière augmenta de 1.45 à 7.40. La solution KOH fut versée manuellement et le plus rapidement possible. Un précipité brunâtre s'est vu aussitôt formé.
4. La solution fut brassée pendant 1 heure, avec une palme activée mécaniquement.
5. Le précipité fut extrait de la solution avec une centrifugeuse. Le précipité fut ensuite rincé avec de l'eau distillée. Le processus de centrifugation / rinçage fut effectué 6 fois au total.
6. Le précipité fut congelé pendant 12 heures et séché au lyophilisateur pendant 3 jours.
7. La méthode a produit 8.3 g d'échantillon.

L'échantillon de 4LFh fut synthétisé par P.-J. Thibault et J.E. Dutrizac, aux laboratoires de CANMET (Ottawa), en 2002. La méthode de synthèse pour la 4LFh était très similaire à celle utilisée pour la 2LFh, mais était caractérisée par un taux d'hydrolyse plus lent :

1. Une première solution de 1 L d'eau distillée contenant 40g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ fut préparée. Le pH initial était de 1.34.
2. Une deuxième solution de 1 L d'eau distillée contenant 320 g de NaOH fut préparée (8 M NaOH).
3. 40 ml de la solution NaOH (0.32 M) fut versée dans la solution $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et le pH de cette dernière augmenta de 1.34 à 4.00. La solution NaOH fut versée à un taux de 1.1 ml / min. Un précipité brunâtre s'est vu aussitôt formé dès l'ajout des premières gouttes de la solution NaOH.
4. La solution fut brassée pendant 2 heures, avec une palme activée mécaniquement.
5. Le précipité fut extrait de la solution avec un papier filtre et un entonnoir sur lequel était appliquée une succion constante. Lors de la succion, le précipité fut rincé plusieurs fois avec de l'eau distillée.
6. Le précipité fut séché dans un four à 110 °C, pendant 15 heures.

L'échantillon de 6LFh fut synthétisé par S. Bonneville et T. Behrens, aux laboratoires de l'Université d'Utrecht (Pays-Bas), en 2001. La méthode de synthèse suivait la recette de référence proposée par Schwertmann & Cornell [4] pour la 6LFh (ma traduction) :

« Préchauffer 2 L d'eau distillée à 75°C dans un four et lui ajouter 20g de cristaux de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, en brassant rapidement. Retourner la solution au four pendant 10-12 min. Pendant ce temps, la solution passe d'une couleur dorée à une couleur brun rouge foncé, indiquant la formation de polymères hydroxydes de Fe. Aucun précipité ne devrait se former. Refroidir rapidement en plongeant la solution dans l'eau glacée. Transférer la solution dans un sac de dialyse et faire la dialyse pendant au moins 3 jours. Changer l'eau plusieurs fois par jour. Lyophiliser le précipité en suspension. La méthode produit environ 5 g de ferrihydrite ».

Section 4.2 : Détermination des formules stœchiométriques

Nous avons déterminé la formule stœchiométrique des trois échantillons de ferrihydrite synthétique par analyse thermogravimétrique (ThermoGravimetric Analysis ou TGA) et analyse thermique différentielle (Differential Thermal Analysis ou DTA).

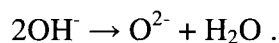
Les mesures TGA permettent d'établir la perte de masse d'un échantillon chauffé à un taux constant. La masse de l'échantillon est mesurée à l'aide d'une balance. Le résultat est un graphique illustrant la masse de l'échantillon en fonction de la température.

Les mesures DTA permettent d'établir la différence de température entre un échantillon et un matériau étalon chauffés à un même taux constant. Cette dernière est mesurée à l'aide d'un thermocouple. Les variations dans la différence de température se produisent lors de réactions exothermiques (qui libèrent de l'énergie) ou endothermiques (qui consomment de l'énergie) dans l'échantillon. Le résultat est un graphique illustrant la différence de température de l'échantillon en fonction de la température. En effectuant des mesures DTA et TGA simultanément, nous pouvons associer, en principe, les pertes de masses de l'échantillon avec certaines réactions chimiques se produisant à des températures précises.

Les mesures TGA et DTA furent effectuées simultanément par A. Delgado, aux laboratoires du CNRC (Ottawa). Les mesures TGA et DTA des 4LFh et 6LFh furent effectuées en 2003 et celles de la 2LFh en 2008. Les échantillons furent chauffés de 0 à 1150 °C, à l'air ambiant et à un taux constant de 20 °C / min. (taux rapide). La figure (4.2.1) illustre le résultat des mesures pour chaque échantillon.

Les mesures DTA de la ferrihydrite synthétique sont caractérisées par une réaction endothermique, située entre 100 et 200 °C, et une réaction exothermique, située entre 300 et 500 °C [47]. La réaction exothermique correspond à la transformation structurale de la ferrihydrite vers celle de l'hématite [32], de formule stœchiométrique Fe_2O_3 . La transformation structurale vers l'hématite [32] peut également s'effectuer par l'entremise d'une phase intermédiaire désordonnée et les mesures DTA se voient alors caractérisées par une réaction

exothermique additionnelle [47]. La réaction endothermique correspond à l'évaporation des molécules H₂O absorbées ainsi qu'à l'évacuation des groupes OH par la réaction de déshydroxydation [7] :



Les mesures TGA de la ferrihydrite synthétique sont donc caractérisées par une perte de masse totale de formule stœchiométrique H₂O et par une masse restante de formule stœchiométrique Fe₂O₃, i.e. celle de l'hématite [32]. Les mesures TGA nous permettent ainsi de déterminer une formule stœchiométrique de la forme xFe₂O₃·yH₂O pour la ferrihydrite synthétique.

La figure (4.2.1) affiche une perte de masse totale de (16.2 +/- 0.4) % (moyenne et écart type de 3 mesures) pour la 2LFh, de (16.0 +/- 0.3) % (moyenne et écart type de 2 mesures) pour la 4LFh et de (13.4 +/- 0.2) % (moyenne et écart type de 2 mesures) pour la 6LFh. Ces derniers résultats nous permettent de déterminer les formules stœchiométriques suivantes :

- Pour la 2LFh, 5.82Fe₂O₃·10H₂O, un rapport Fe / O de 1 / 2.36 (0.424 +/- 0.004).
- Pour la 4LFh, 5.94Fe₂O₃·10H₂O, un rapport Fe / O de 1 / 2.34 (0.427 +/- 0.003).
- Pour la 6LFh, 7.30Fe₂O₃·10H₂O, un rapport Fe / O de 1 / 2.19 (0.458 +/- 0.002).

Les rapports Fe / O ci-dessus sont utilisés à la section (4.4), afin d'extraire les FSI des diffractogrammes de rayons X mesurés. Nous négligeons la teneur en atome d'hydrogène, car les structures proposées pour la ferrihydrite négligent les coordonnées de ces derniers dans la maille élémentaire (voir Chapitre 2). Les atomes d'hydrogène sont presque invisibles sur le diffractogramme de rayons X, car leur section efficace de diffusion élastique est 64 fois plus petite que celle de l'oxygène et 676 fois plus petite que celle du fer.

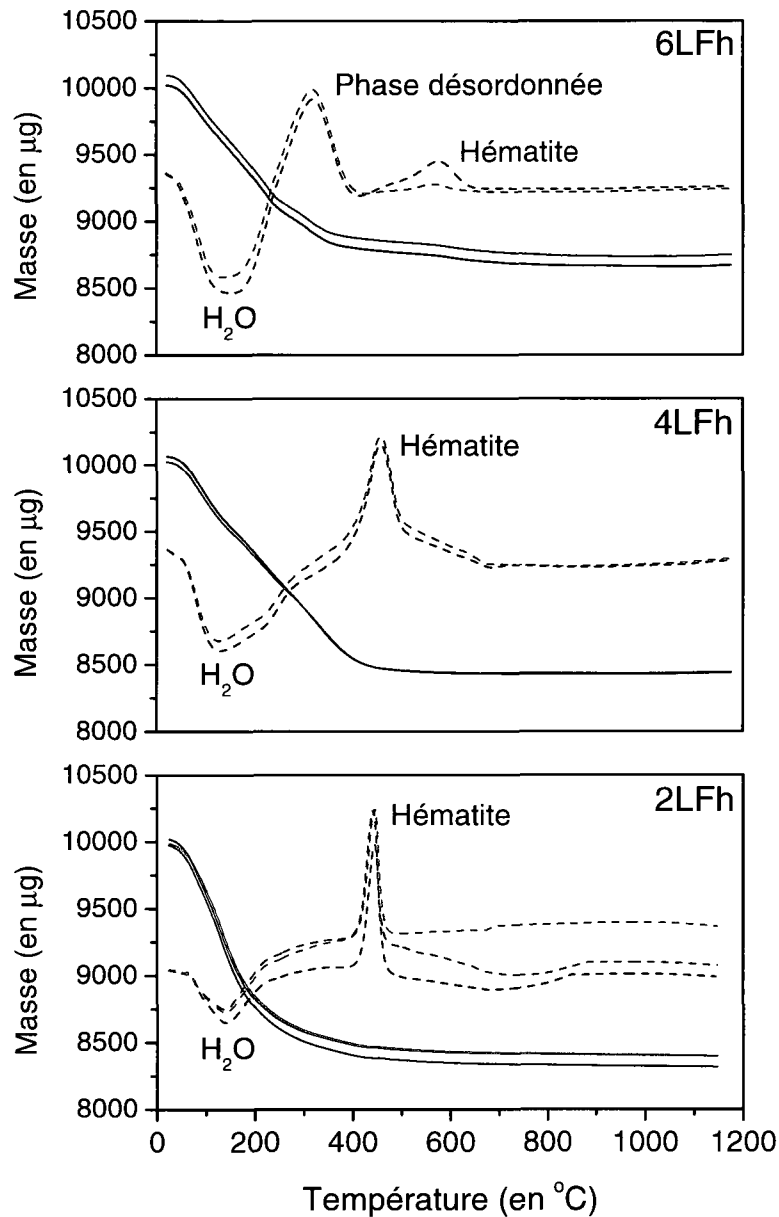


Figure 4.2.1 : Résultats des mesures TGA (ligne pleine) et DTA (ligne pointillée) pour les échantillons de ferrihydrite synthétique. Le graphique de la 2LFh affiche 3 mesures indépendantes et ceux des 4LFh et 6LFh affichent 2 mesures indépendantes. Nous avons volontairement omis d'afficher la différence de potentiel enregistrée par le thermocouple pour les mesures DTA.

Section 4.3 : Diffractomètre *Philips X'Pert PW3710*

Le diffractomètre *Philips X'Pert PW3710* de l'Université d'Ottawa est conçu pour l'étude des échantillons en poudre et possède une géométrie de parafocalisation Bragg-Brentano de type $\theta - 2\theta$ [48]. Un schéma de l'instrument est donné à la figure (4.3.1). Des rayons X non

polarisés sont générés à l'intérieur de la source, par bombardement d'électrons accélérés sur une cible de cuivre. La distribution spectrale des rayons X générés est composée par les raies $\text{CuK}\alpha$ et $\text{CuK}\beta$ et par le rayonnement de freinage des électrons [48]. Le détecteur à énergie sélective *KeveX* n'enregistre toutefois que celles comprises dans un intervalle de 8.04 ± 0.42 keV, centré sur la raie $\text{CuK}\alpha$. La distribution spectrale de la raie $\text{CuK}\alpha$ est composée par un doublet de Lorentziennes asymétriques (voir tableau 4.3.1). L'écart type statistique du détecteur suit une distribution de Poisson et correspond à la racine carrée du nombre total de photons détectés [50]. Le faisceau incident est produit par la divergence des rayons X au travers de la fente étroite de la source. La divergence équatoriale du faisceau incident est limitée par la fente de divergence, dont l'ouverture angulaire est variée automatiquement en fonction de l'angle de diffraction 2θ . La longueur d'échantillon irradiée demeure ainsi fixée à 12 mm. La divergence axiale du faisceau incident est limitée par un masque, qui fixe la largeur d'échantillon irradiée à 10 mm. Le volume d'échantillon irradié est le suivant [51] :

$$V(2\theta) = \frac{A_{\perp} \sin(\theta)}{2\mu_L} ; \quad (\text{Éq. 4.3.1.a})$$

$$\mu_L = \rho\mu(\lambda) ; \quad (\text{Éq. 4.3.1.b})$$

$$\mu(\lambda) = \frac{1}{M} \sum_k M_k \mu_k(\lambda) , \quad (\text{Éq. 4.3.1.c})$$

où $A_{\perp} = 1.2 \times 10^{-4}$ (en m^2) est la surface d'échantillon irradié, μ_L est le coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon, ρ la densité de l'échantillon, $\mu(\lambda)$ le coefficient d'absorption de l'échantillon, M la masse de l'échantillon, M_k la masse de l'échantillon occupée par un élément et $\mu_k(\lambda)$ le coefficient d'absorption d'un élément (tabulés pour tous les éléments [40]). L'équation (4.3.1.a) montre que le volume d'échantillon irradié varie en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Au cours de la mesure, la surface d'échantillon irradiée demeure constante, mais

la profondeur de pénétration des rayons X à l'intérieur de la surface de l'échantillon augmente avec l'angle de diffraction 2θ . Le porte-échantillon effectue des rotations dans le plan axial à une vitesse de 1 tour/s. Le rôle des deux collimateurs est d'imposer une direction de propagation équatoriale aux rayons X composants les faisceaux incident et mesuré. La fente réceptrice est située à la même distance du porte-échantillon que la fente étroite de la source, soit à 173 mm. L'ouverture angulaire de la fente réceptrice est de 0.1° et celle de la fente anti-diffusion de 1° . Pour tous les angles de diffraction $2\theta \geq 29.1^\circ$, la fente anti-diffusion bloque les extrémités du faisceau mesuré. Le volume « apparent » d'échantillon irradié est donc le suivant [52] :

$$V(2\theta) = \frac{A_{\perp}}{2\mu_L} H(2\theta) ; \quad (\text{Éq. 4.3.2.a})$$

$$H(2\theta) = \sin(\theta) \text{ pour } 2\theta < 29.1^\circ ; \quad (\text{Éq. 4.3.2.b})$$

$$H(2\theta) = \frac{(2\pi/360) \sin(\theta)}{2 \arctan(l \sin(\theta)/2R)} = \frac{\pi \sin(\theta)}{360 \arctan(6 \sin(\theta)/173)} \text{ pour } 2\theta \geq 29.1^\circ , \quad (\text{Éq. 4.3.2.c})$$

où $l = 12$ (en mm) est la longueur d'échantillon irradiée et $R = 173$ (en mm) le rayon du diffractomètre. $2 \arctan(l \sin(\theta)/2R)$ est la divergence (en radians) du faisceau mesuré à la fente anti-diffusion. Le facteur géométrique $H(2\theta)$ permet de corriger l'intensité des diffractogrammes de rayons X mesurés, de manière à ce qu'ils reflètent un volume constant d'échantillon irradié.

Raie	λ (Å)	Γ (Å x 10^{-3})	Aire relative	Paramètre d'asymétrie
CuK α_1	1.540562	0.461	1	1.08
CuK α_2	1.544390	0.652	0.479	1.36

Tableau 4.3.1 : Distribution spectrale de la raie CuK α . Γ est la largeur à mi-hauteur gauche de la distribution Lorentzienne. La largeur à mi-hauteur droite de la Lorentzienne est obtenue en multipliant Γ par le paramètre d'asymétrie. La largeur à mi-hauteur totale de la Lorentzienne est obtenue en additionnant les largeurs à mi-hauteur droite et gauche [49].

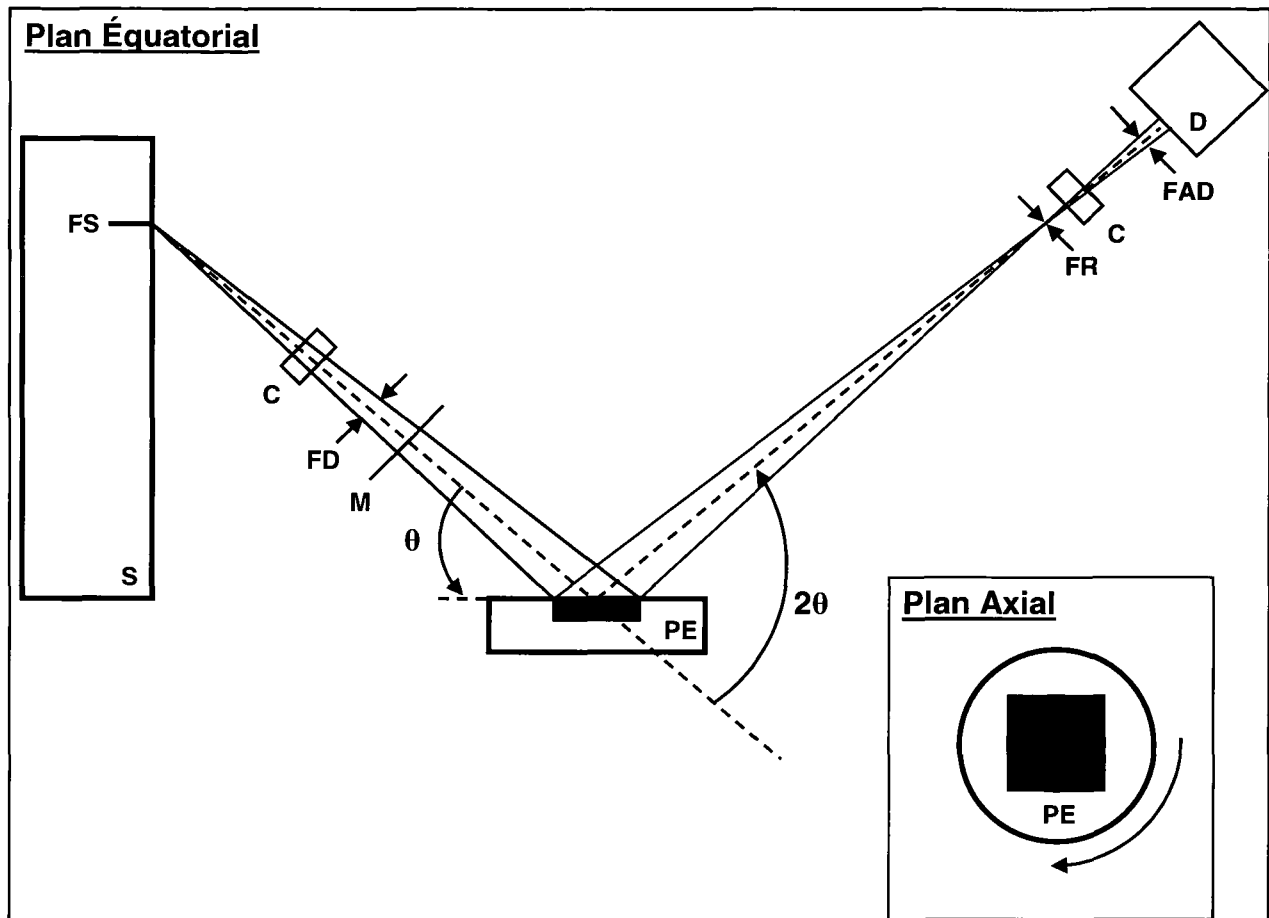


Figure 4.3.1 : Schéma du diffractomètre *Philips X'Pert PW3710* de l'Université d'Ottawa (S = source, FS = fente étroite de la source, FD = fente de divergence, M = masque, PE = porte-échantillon, FR = fente réceptrice, FAD = fente anti-diffusion et C = collimateur, D = détecteur).

Il est impossible de construire un diffractomètre de laboratoire muni d'une source parfaitement monochromatique ainsi que d'un porte-échantillon et d'un détecteur parfaitement ponctuels. En réalité, les dimensions des composantes du diffractomètre ainsi que la nature polychromatique du rayonnement émis par la source engendrent des erreurs systématiques. L'intensité mesurée d'un diffractogramme de rayons X résulte donc de la convolution suivante [31] :

$$I_{\text{mesurée}}(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{poudre}}(2\varphi) A(2\theta - 2\varphi) d(2\varphi) , \quad (\text{Éq. 4.3.3})$$

où $I_{poudre}(2\theta)$ est l'intensité propre à l'échantillon en poudre et $A(2\theta)$ la fonction instrumentale du diffractomètre, d'aire unitaire. Nous avons mesuré la fonction instrumentale du diffractomètre, à partir d'un échantillon en poudre étalon de petits cristaux, soit le *SRM660a* [53] (LaB_6 , voir tableau 4.3.2). En raison de la taille élevée des petits cristaux du *SRM660a* [53], la largeur intégrale des réflexions de Bragg du profil d'intensité propre à l'échantillon en poudre peut être négligée par rapport à la largeur intégrale de la fonction instrumentale. Le profil d'intensité mesuré des réflexions de Bragg du *SRM660a* [53] correspond donc à la fonction instrumentale.

Nom et stœchiométrie	Poudre d'Hexaborure de lanthane (LaB_6)
Structure	Cubique : $Pm-3m$ (221)
Paramètres de maille	$a = 0.41569162 \pm 0.00000097$ nm
Coordonnées atomiques	La (0,0,0) ; B (0.1975, 0.5, 0.5)
Taille apparente des particules	2 μm
Déformations apparentes dans la structure	Aucune
Coefficient d'absorption linéaire (raie $\text{CuK}\alpha$)	1099 cm^{-1}

Tableau 4.3.2 : Propriétés du *SRM660a* [53] de l'Institut National des Standards et Technologies.

La figure (4.3.2) illustre le diffractogramme de rayons X mesuré du *SRM660a* [53], où chaque réflexion de Bragg est composée par le doublet $\text{CuK}\alpha_{1,2}$. Le tableau (4.3.3) montre que le diffractomètre engendre un élargissement des réflexions de Bragg de l'ordre de 0.1° ainsi qu'un déplacement angulaire du signal de l'ordre de 0.01° . La figure (4.4.1) montre que la largeur intégrale des maximums d'intensité est de l'ordre de 1° pour la 6LFh et de l'ordre de 10° pour la 2LFh, ce qui nous permet de négliger les dernières contributions instrumentales. Nous considérons qu'un élargissement instrumental de l'ordre de 10 % sur les maximums d'intensité de la 6LFh est trop faible pour justifier une déconvolution de la fonction instrumentale des diffractogrammes de rayons X mesurés. La modélisation de la forme précise du profil de la fonction instrumentale est un processus complexe qui nécessite la combinaison de plusieurs

fonctions asymétriques et la déconvolution de cette dernière nécessite la transformée de Fourier d'un signal mesuré, un processus qui introduit inévitablement des artefacts numériques [31]. Nous avons jugé que le risque d'introduire davantage d'erreurs systématiques que celles corrigées était trop élevé.

(hkl)	$2\theta_{hkl}$ mesurés (degrés, CuK α_1)	$2\theta_{hkl}$ étalons (degrés, CuK α_1)	Largeurs intégrales mesurées (degrés, CuK α_1)	Largeurs intégrales étalons (degrés, CuK α_1)
(100)	21.3385 +/- 0.0007	21.3578	0.157 +/- 0.003	0.003
(110)	30.3685 +/- 0.0005	30.3847	0.152 +/- 0.002	0.003
(111)	37.4288 +/- 0.0007	37.4417	0.148 +/- 0.003	0.003
(200)	43.496 +/- 0.001	43.506	0.151 +/- 0.005	0.003
(210)	48.9488 +/- 0.0007	48.9573	0.141 +/- 0.003	0.003
(211)	53.9803 +/- 0.0009	53.9886	0.134 +/- 0.003	0.003
(220)	63.211 +/- 0.001	63.218	0.129 +/- 0.006	0.003
(300)	67.5349 +/- 0.0007	67.5474	0.127 +/- 0.003	0.004
(310)	71.7327 +/- 0.0009	71.7452	0.126 +/- 0.004	0.004
(311)	75.831 +/- 0.001	75.844	0.125 +/- 0.005	0.004
(hkl)	Aires mesurées (doublet CuK α)	Aires relatives mesurées (doublet CuK α)	Aires relatives corr. vol. const. (doublet CuK α)	Aires relatives étalons (doublet CuK α)
(100)	5600 +/- 50	47.8 +/- 0.4	64.9 +/- 0.6	62.3
(110)	11700 +/- 70	100.0 +/- 0.6	100.0 +/- 0.6	100.0
(111)	5460 +/- 50	46.5 +/- 0.4	46.5 +/- 0.4	43.1
(200)	3040 +/- 40	25.9 +/- 0.3	25.9 +/- 0.3	21.8
(210)	6830 +/- 60	58.2 +/- 0.5	58.2 +/- 0.5	49.1
(211)	3540 +/- 40	30.1 +/- 0.4	30.1 +/- 0.4	26.1
(220)	1280 +/- 30	10.9 +/- 0.2	10.9 +/- 0.2	9.8
(300)	3690 +/- 40	31.4 +/- 0.4	31.4 +/- 0.4	28.0
(310)	2550 +/- 40	21.7 +/- 0.3	21.7 +/- 0.3	20.2
(311)	1650 +/- 30	14.1 +/- 0.2	14.1 +/- 0.2	12.7

Tableau 4.3.3 : Paramètres mesurés des réflexions de Bragg du *SRM660a* [53], comparés aux paramètres étalons (corr. vol. const. = corrigées pour un volume constant d'échantillon irradié, avec les équations 4.3.2). Les paramètres mesurés furent extraits de la figure (4.3.2), à l'aide du logiciel *X-Fit* [54]. Les profils utilisés étaient des doublets pseudo-Voigt [31], de séparations angulaires fixées par celle du doublet de la raie CuK α (voir tableau 4.3.1).

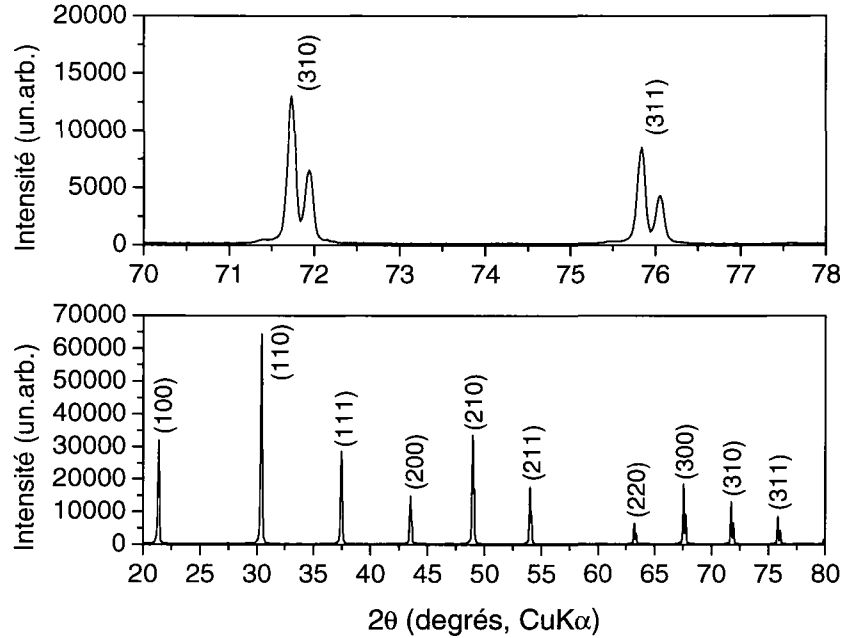


Figure 4.3.2 : Diffractogramme de rayons X du SRM660a [53] (un.arb. = unités arbitraires). Nous avons mesuré ce dernier en 2007, dans les conditions décrites au début de la section, avec un pas de mesure de 0.02° et un temps par pas de 5 secondes.

Section 4.4 : Extraction du facteur de structure intrinsèque des diffractogrammes de rayons X mesurés

À la section (3.2), nous avons vu que la relation entre l'intensité du diffractogramme de rayons X d'un échantillon en poudre et le FSI était la suivante [30] :

$$I_{poudre}(2\theta) = \frac{N_{poudre} I_0}{R^2} \left(\frac{|F_{poudre}(2\theta)|^2}{N_{poudre}} + \{C_a(2\theta)\}_{poudre} \right) P(2\theta) ; \quad (4.4.1.a)$$

$$\{C_a(2\theta)\}_{poudre} = \frac{\sum_{n=1}^{N_{poudre}} [C_a(2\theta)]_n}{N_{poudre}} ; \quad (4.4.1.b)$$

$$P(2\theta) = \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right), \quad (4.4.1.c)$$

La conservation de la puissance diffractée totale (ou de l'intensité intégrée), nous donne la relation suivante [30] :

$$\begin{aligned}
& \iint \frac{I_{poudre}(2\theta)}{P(2\theta)} R^2 \sin(2\theta) d(2\theta) d\varphi \\
&= 2\pi N_{poudre} I_0 \int \left(\frac{|F_{poudre}(2\theta)|^2}{N_{poudre}} + \{C_a(2\theta)\}_{poudre} \right) \sin(2\theta) d(2\theta) \quad (\text{Éq. 4.4.2.a})
\end{aligned}$$

$$= 2\pi N_{poudre} I_0 \int \left(\{f_a(2\theta)^2\}_{poudre} + \{C_a(2\theta)\}_{poudre} \right) \sin(2\theta) d(2\theta) ;$$

$$\{f_a(2\theta)^2\}_{poudre} = \frac{\sum_{n=1}^{N_{poudre}} |f_a(2\theta)|^2_n}{N_{poudre}} , \quad (\text{Éq. 4.4.2.b})$$

où $\{f_a(2\theta)^2\}_{poudre}$ est la section efficace de diffusion élastique moyenne des atomes de l'échantillon en poudre. À défaut de connaître la stœchiométrie de l'échantillon en poudre, l'intégrale de l'équation (4.4.2.a) est une quantité qui peut être évaluée à partir des valeurs tabulées pour les facteurs de forme et de diffusion de Compton des atomes [40, 41]. Ces dernières valeurs permettent donc d'extraire le FSI du diffractogramme de rayons X mesuré, à l'aide des équations suivantes [30] :

$$\frac{|F_{poudre}(2\theta)|^2}{N_{poudre}} = \frac{I_{poudre}(2\theta)}{P(2\theta) \left(\frac{N_{poudre} I_0}{R^2} \right)} - \{C_a(2\theta)\}_{poudre} ; \quad (\text{Éq. 4.4.3.a})$$

$$\frac{N_{poudre} I_0}{R^2} = \frac{\int \frac{I_{poudre}(2\theta)}{P(2\theta)} \sin(2\theta) d(2\theta)}{\int \left(\{f_a(2\theta)^2\}_{poudre} + \{C_a(2\theta)\}_{poudre} \right) \sin(2\theta) d(2\theta)} , \quad (\text{Éq. 4.4.3.b})$$

Pour extraire le FSI des diffractogrammes de rayons X des échantillons en poudre de ferrihydrite synthétique, nous avons suivi les étapes suivantes:

1. À partir des équations (4.3.2.), corriger l'intensité des diffractogrammes de rayons X mesurés, de sorte à ce qu'ils reflètent un volume constant d'échantillon irradié.
2. À partir des rapports Fe / O déterminés à la section (4.2) et des équations (4.4.1.b) et (4.4.2.b), calculer la valeur des sections efficaces de diffusion élastique $\{f_a(2\theta)^2\}_{poudre}$ et de diffusion de Compton $\{C_a(2\theta)\}_{poudre}$ moyennes des échantillons en poudre.

3. Déterminer la valeur du paramètre $(N_{poudre} I_0) / R^2$, à partir de l'équation (4.4.3.b). Nous avons évalué les intégrales numériques à partir de la règle de Simpson [45].
4. Extraire les FSI $|F_{poudre}(2\theta)|^2 / N_{poudre}$ des diffractogrammes de rayons X, à partir de l'équation (4.4.3.a).

La figure (4.4.1) illustre les diffractogrammes de rayons X et les FSI des échantillons en poudre de ferrihydrite synthétique. Le diffractogramme de rayons X de la 6LFh est parfaitement conforme au diffractogramme de rayons X de référence (voir figure 1.1), tandis que celui de la 2LFh possède un épaulement (2θ entre 40 et 50°, CuK α) légèrement trop prononcé par rapport à l'échantillon de référence [4]. Il est important de noter que cet épaulement est bien propre à la 2LFh et qu'il ne reflète pas la présence d'une impureté [4, 9]. En fait, la surcroissance de l'épaulement suggère une taille de particule moyenne légèrement plus élevée que dans celle de l'échantillon de référence et donc un taux d'hydrolyse (OH⁻) légèrement trop faible [9]. Nous avons choisi de ne pas recommencer tout le processus de synthèse pour ce défaut mineur.

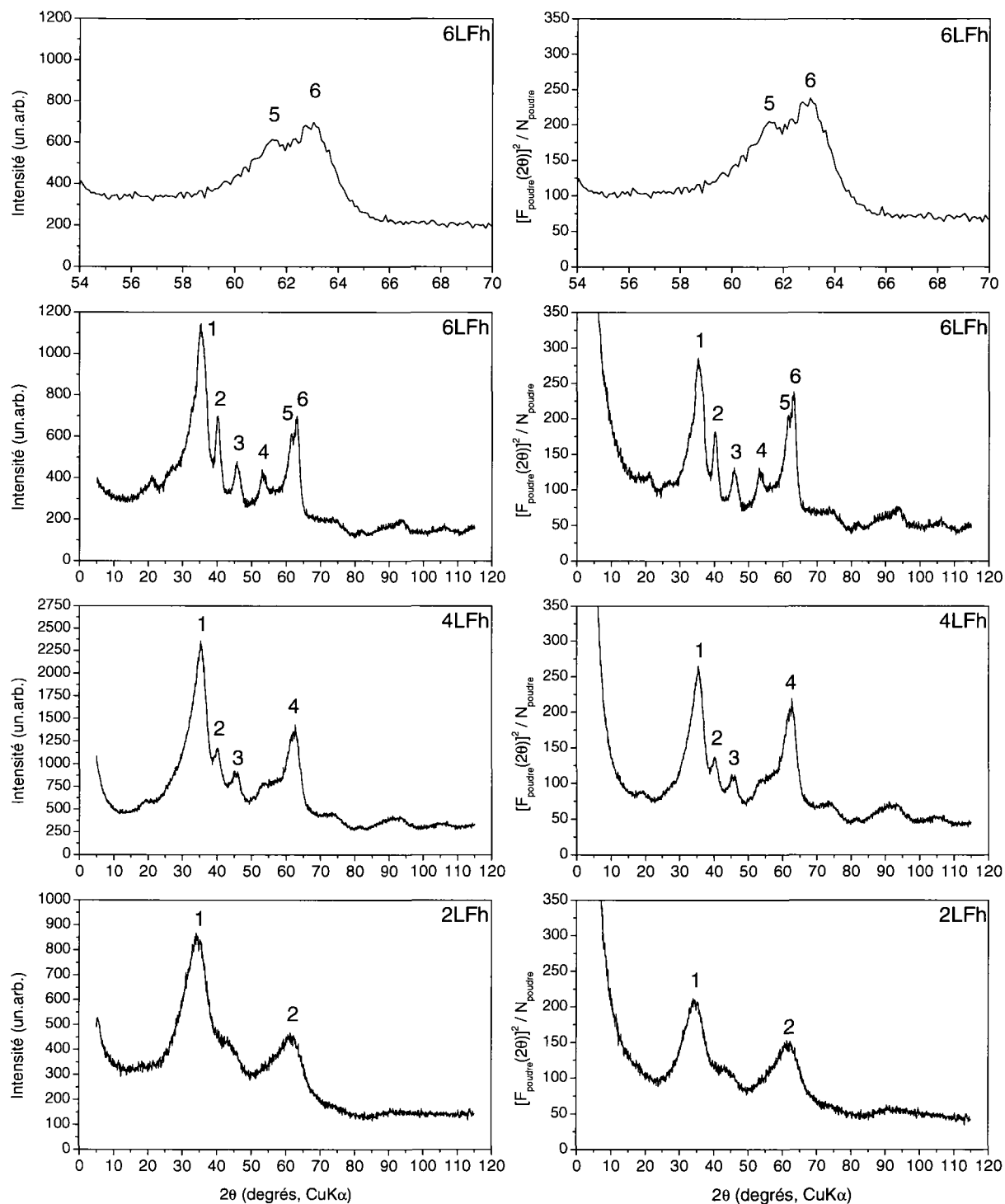


Figure 4.4.1 : Diffractogrammes de rayons X (à gauche) et FSI (à droite) des échantillons en poudre de ferrihydrite synthétique (un.arb. = unités arbitraires). Nous avons mesuré les diffractogrammes de rayons X entre 2007 et 2008, dans les conditions décrites au début de la section (4.3) et avec un pas de mesure de 0.1° . Le temps par pas était de 25 secondes pour la 2LFh, de 35 secondes pour la 4LFh et de 30 secondes pour la 6LFh. Les FSI furent extraits des diffractogrammes de rayons X à partir de la méthode décrite dans la présente section.

Section 4.5 : Quantification de la concentration maximale de ferrihydrite à 2 lignes dans les échantillons de ferrihydrite à 4 lignes et 6 lignes

Dans l'introduction, nous avons mentionné que la différence entre les diffractogrammes de rayons X des 2LFh et 6LFh s'expliquait uniquement par une distribution de tailles de particule plus étendue et de moyenne plus élevée pour la 6LFh. Le but de la présente section est de renforcer ce dernier point, en quantifiant la concentration maximale de 2LFh dans les échantillons de 4LFh et 6LFh. Les FSI permettent d'effectuer une telle analyse quantitative, car ils sont dégagés des paramètres instrumentaux [30]. Nous avons quantifié une concentration maximale de 2LFh qui se chiffre à (82.7 +/- 0.4) % pour l'échantillon de 4LFh et à (75.2 +/- 0.3) % pour l'échantillon de 6LFh (basée sur le nombre total d'atomes dans l'échantillon). Les comparaisons de la figure (4.5.1) montrent clairement que la concentration de 2LFh diminue et que la taille de particule maximale augmente (réflexions plus étroites) en allant de la 4LFh à la 6LFh. Ceci nous permet d'expliquer la différence principale entre les phases de la ferrihydrite, soit que la moyenne et l'étendue de la distribution de tailles de particule augmentent en passant de la 2LFh à la 6LFh, puisque ces dernières partagent la même structure [10].

Nous avons obtenu les concentrations maximales à partir du critère numérique suivant :

$$Max(\alpha) , t.q. \left(\frac{|F_{6LFh}(2\theta)|^2}{N_{6LFh}} - \alpha \frac{|F_{2LFh}(2\theta)|^2}{N_{2LFh}} \right) \geq - \left(\sqrt{\frac{|F_{6LFh}(2\theta)|^2}{N_{6LFh}}} + \alpha \sqrt{\frac{|F_{2LFh}(2\theta)|^2}{N_{2LFh}}} \right) , \forall (2\theta) \in [25^\circ, 115^\circ]; \quad (\text{Éq. 4.5.1.a})$$

$$\Leftrightarrow \alpha = Min_{2\theta \in [25^\circ, 115^\circ]} \left[\left(\frac{|F_{6LFh}(2\theta)|^2}{N_{6LFh}} + \sqrt{\frac{|F_{6LFh}(2\theta)|^2}{N_{6LFh}}} \right) / \left(\frac{|F_{2LFh}(2\theta)|^2}{N_{2LFh}} - \sqrt{\frac{|F_{2LFh}(2\theta)|^2}{N_{2LFh}}} \right) \right], \quad (\text{Éq. 4.5.1.b})$$

où le critère (4.5.1.a) signifie que la différence des signaux mesurés ne peut être plus négative que la somme de leurs écarts types. L'écart type du FSI correspond à la racine carrée de sa valeur, car l'erreur statistique du détecteur du diffractomètre suit une distribution de Poisson. Le

critère (4.5.1) néglige également l'intensité à bas angles $2\theta \leq 25^\circ$. Nous rappelons (voir section 3.3) que l'intensité à bas angles dépend de la structure formée par les particules dans la poudre, contrairement à l'intensité aux angles élevés, qui dépend uniquement de la structure formée par les atomes dans les particules [42]. Les erreurs sur les concentrations maximales tiennent compte des erreurs statistiques sur les rapports Fe / O déterminés à la section (4.2) et sur les intensités intégrées (ou aires) des FSI mesurés. Ces dernières erreurs furent propagées en utilisant la méthode standard des dérivées partielles [55].

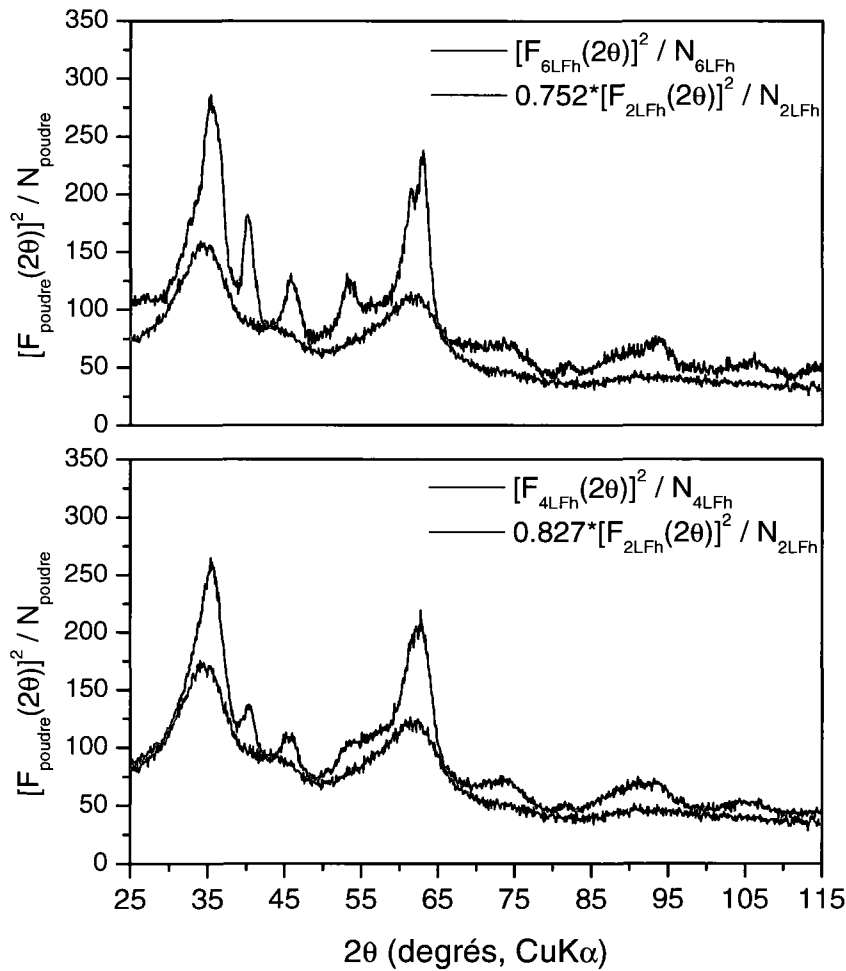


Figure 4.5.1 : Comparaisons quantitatives entre les FSI mesurés des échantillons en poudre de ferrihydrite synthétique. Le facteur multiplicatif devant le FSI de la 2LFh correspond à la concentration maximale de cette dernière dans les échantillons de 4LFh ou de 6LFh (basée sur le nombre total d'atomes dans l'échantillon).

Chapitre 5 : Comparaison des facteurs de structure intrinsèques mesurés avec ceux des structures proposées pour la ferrihydrite

Dans le présent chapitre, nous vérifions les structures proposées pour la ferrihydrite. Pour ce faire, nous comparons le facteur de structure intrinsèque (FSI) mesuré des échantillons en poudre de ferrihydrite synthétique au calcul de ceux des structures proposées. Nous débutons par une description de la méthode de comparaison utilisée, puis enchaînons avec la vérification des propositions dans l'ordre chronologique, telles que présentées au Chapitre 2. Les comparaisons et notre analyse montrent que toutes les propositions sont incorrectes; ceci constitue le résultat central du présent mémoire. En outre, les résultats des comparaisons pour les propositions d'Harrison *et al.* [17], d'Eggleton & Fitzpatrick [13] et de Drits *et al.* [18] suggèrent conjointement que le problème de la structure de la ferrihydrite pourrait être résolu en trouvant la juste disposition (ou le groupe d'espace) des atomes de fer dans un empilement compact hexagonal-double d'oxygène. Nous terminons donc ce chapitre en mettant de l'avant la méthode que nous considérons la plus susceptible de déterminer ce dernier groupe d'espace.

Section 5.1 : Méthode de comparaison

L'information structurale la plus précise, dont nous disposons pour la ferrihydrite, est contenue dans le FSI de la 6LFh. L'information est toutefois masquée par une concentration élevée de 2LFh (maximum de 75 %), tel que déterminée et discutée à la fin du chapitre précédent.

Nous avons ainsi développé une méthode qui permet de comparer une structure proposée « seulement » aux 6 réflexions de la 6LFh. Pour ce faire, nous comparons le FSI de la 6LFh à la meilleure combinaison de 2LFh et d'une taille de particules sphériques de 3, 4, 5 ou 6 nm de la structure proposée. La meilleure combinaison consiste en celle qui minimise au mieux le critère numérique suivant :

$$\chi_P^2 = \frac{\sum_{2\theta=25^\circ}^{115^\circ} (y_{mes.}(2\theta) - y_{calc.}(2\theta))^2}{\sum_{2\theta=25^\circ}^{115^\circ} y_{mes.}(2\theta)} ; \quad (\text{Éq. 5.1.1.a})$$

$$y_{mes.}(2\theta) = \frac{|F_{6LFh}(2\theta)|^2}{N_{6LFh}} ; \quad (\text{Éq. 5.1.1.b})$$

$$y_{calc.}(2\theta) = \alpha_{2LFh} \frac{|F_{2LFh}(2\theta)|^2}{N_{2LFh}} + \alpha_i \frac{|F_i(2\theta)|^2}{N_i} , \quad (\text{Éq. 5.1.1.c})$$

où $0 \leq \alpha_{2LFh} \leq 0.75$, $\alpha_i \geq 0$ et $i = \{3, 4, 5, 6 \text{ nm}\}$. Les valeurs des paramètres α_{2LFh} et α_i sont trouvées par itérations successives dans l'espace des paramètres, selon la procédure de Levenberg-Marquardt [45]. Le critère (5.1.1.a) est une variante du chi-carré d'un diffractogramme de rayons X [31] :

$$\chi^2 = \sum_{2\theta=25^\circ}^{115^\circ} \frac{(y_{mes.}(2\theta) - y_{calc.}(2\theta))^2}{y_{mes.}(2\theta)} . \quad (\text{Éq. 5.1.2})$$

Le chi-carré accorde un poids statistique supérieur aux points de basse intensité, alors que les points de haute intensité du FSI contiennent l'information structurale la plus précise. Pour sélectionner la meilleure combinaison, nous préférons donc le critère (5.1.1.a), qui accorde un poids statistique équivalent à tous les points mesurés. L'erreur (ou l'écart type) sur les paramètres correspond tout de même à une variation du chi-carré de 1 degré de liberté, tel que standardisé [55].

Nous comparons ensuite le FSI de la 2LFh à la meilleure combinaison de particules sphériques de 1 et 2 nm de la structure proposée. La meilleure combinaison est encore une fois déterminée à partir du critère (5.1.1.a), où :

$$y_{mes.}(2\theta) = \frac{|F_{2LFh}(2\theta)|^2}{N_{2LFh}} ; \quad (\text{Éq. 5.1.3.a})$$

$$y_{calc.}(2\theta) = \alpha_{1nm} \frac{|F_{1nm}(2\theta)|^2}{N_{1nm}} + \alpha_{2nm} \frac{|F_{2nm}(2\theta)|^2}{N_{2nm}} . \quad (\text{Éq. 5.1.3.b})$$

Il est toutefois important de noter que les comparaisons effectuées pour la 2LFh font seulement figure de complément et que les conclusions des vérifications sont issues des comparaisons effectuées pour la 6LFh. L'information structurale du FSI de la 2LFh est moins précise que celle des 6 réflexions du FSI de la 6LFh. Dans la mesure où une structure se voit acceptable pour les 6 réflexions de la 6LFh, elle doit également l'être pour la 2LFh avec des particules de tailles plus petites. Nous rappelons que, depuis 2007, nous savons que les fonctions de distribution des paires atomiques (PDF) des 2LFh et 6LFh sont identiques sur une distance de 2 nm et qu'elles partagent la même structure [10]. Ces mêmes PDFs suggèrent également une taille de particule maximale de 2 nm pour la 2LFh et de 6 nm pour la 6LFh, ce qui est appuyé par des observations au microscope électronique en transmission (TEM) [10-13]. Ces mêmes observations TEM suggèrent également des particules de formes sphériques.

Préalablement à la discussion de nos résultats, nous soulignons qu'il aurait été particulièrement utile d'avoir une mesure directe de la distribution de tailles de particule des échantillons de 2LFh et 6LFh. Nous aurions ainsi disposé d'une contrainte expérimentale additionnelle, plutôt que d'avoir à chercher les tailles de particule qui conviennent le mieux à la structure proposée. Personne n'a effectuée cette dernière mesure jusqu'à date et nous ne

dispositions pas de l'expertise et des ressources nécessaires pour le faire. Nous considérons tout de même qu'il serait important de le faire à l'avenir. Une comparaison positive entre des FSI mesurés et calculés serait davantage convaincante en étant contrainte à une distribution de tailles de particule mesurée.

Section 5.2 : Comparaisons pour la proposition de Towe & Bradley

La figure (5.2.1) montre que la structure hexagonale de Towe & Bradley [16] ne reproduit pas les réflexions # 3 et # 5 de la 6LFh. La réflexion (203) du modèle est également problématique.

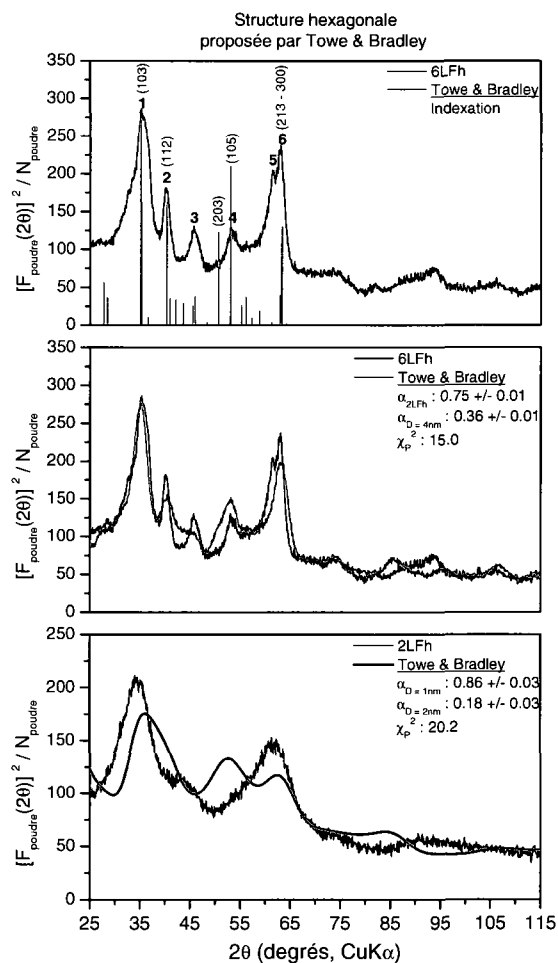


Figure 5.2.1 : Comparaisons pour la structure hexagonale de Towe & Bradley [16].

La structure proposée par Towe & Bradley [16] résulte d'une modification de celle de l'hématite [32]. Une telle méthode de détermination repose sur le choix d'une structure analogue de départ. Nous considérons que l'hématite [32] annonçait déjà des signes d'incompatibilité avec la ferrihydrite (voir figure 5.2.2), puisqu'un déplacement systématique des réflexions de Bragg de l'hématite [32] ne peut indexer correctement les réflexions de la 6LFh.

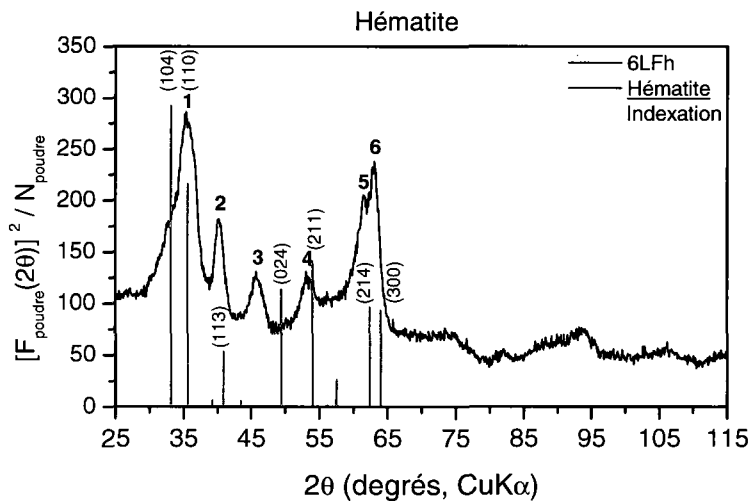


Figure 5.2.2 : Indexation du FSI de la 6LFh avec la structure de l'hématite [32].

Section 5.3 : Comparaisons pour la proposition d'Harrison *et al.*

La figure (5.3.1) montre que la structure hexagonale-double d'Harrison *et al.* [17] ne reproduit que plus ou moins bien l'intensité aux angles élevés ($2\theta > 55^\circ$) de la 6LFh. Les réflexions du modèle sont cependant toutes bien alignées avec celles de la 6LFh, ce qui suggère que le choix de la forme hexagonale et des dimensions de la maille élémentaire est correct. La distribution équiprobable du fer sur tous les sites octaédriques et tétraédriques disponibles provoque cependant la destruction des périodes longues ($2\theta < 55^\circ$) du modèle.

Contrairement à Towe & Bradley [16], Harrison *et al.* [17] n'ont employé aucune structure analogue de départ. La forme hexagonale et les dimensions de la maille élémentaire

furent déterminées avec la méthode standard [29, 31], soit à partir de la position des 6 réflexions de la 6LFh. Les dimensions trouvées, soient $|\vec{a}| = 2.94 \text{ \AA}$ et $|\vec{c}| = 9.40 \text{ \AA}$, sont physiquement compatibles avec un empilement compact d'oxygène de périodicité 4, d'où l'idée de structure hexagonale-double. Nous considérons le travail effectué par Harrison *et al.* [17] comme étant remarquable, mais incomplet. Il reste à trouver la disposition précise des atomes de fer à l'intérieur de la structure. C'est d'ailleurs à ce juste titre que le travail d'Harrison *et al.* [17] constitue le point de départ de ceux d' Eggleton & Fitzpatrick [13] et de Drits *et al.* [18].

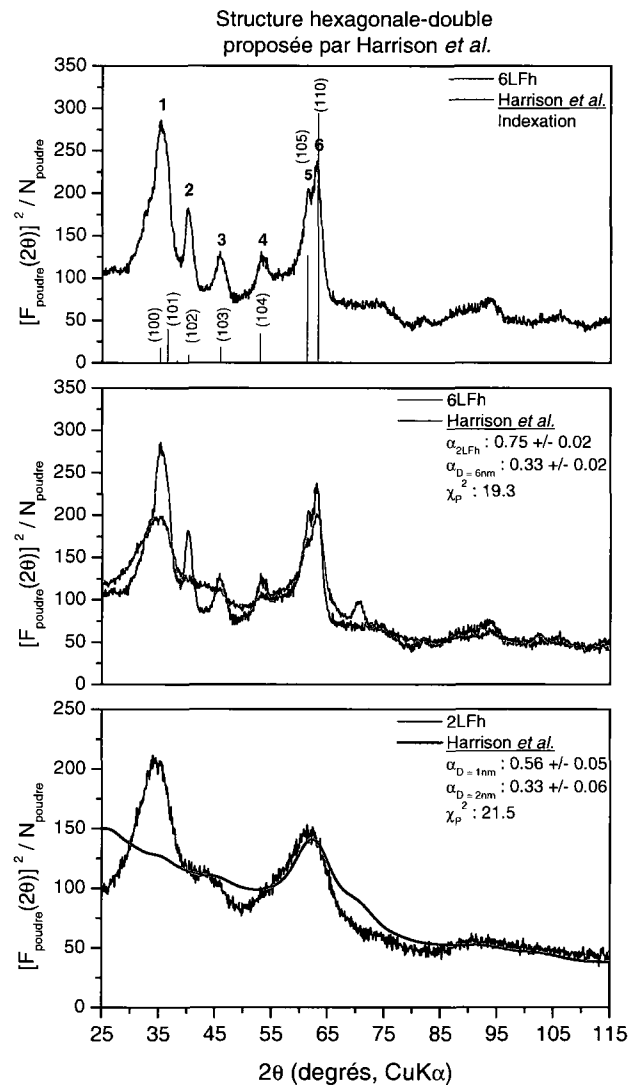


Figure 5.3.1 : Comparaisons pour la structure hexagonale-double d'Harrison *et al.* [17].

Section 5.4 : Comparaisons pour la proposition d'Eggleton & Fitzpatrick

La figure (5.4.1) montre que la structure hexagonale-double d'Eggleton & Fitzpatrick [13] consiste en une nette amélioration de celle proposée par Harrison *et al.* [17], au niveau des intensités relatives des réflexions. La figure (5.4.2) montre cependant qu'il faut deux réflexions pour reproduire la réflexion # 1 de la 6LFh. L'intensité relative de la réflexion (101) du modèle est donc trop faible.

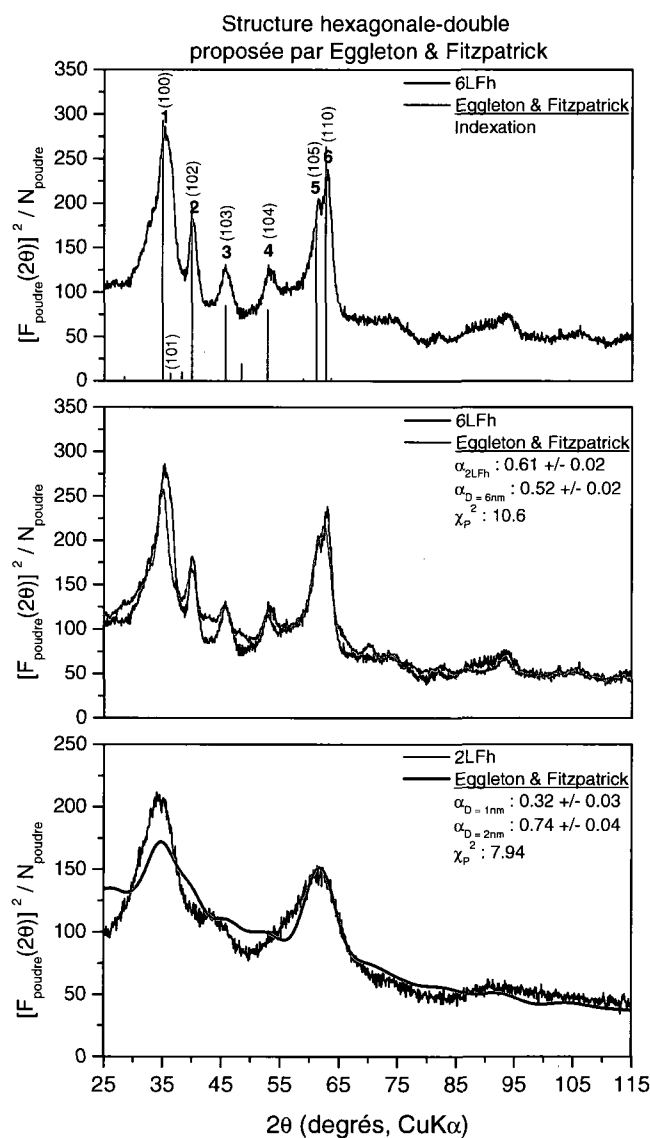


Figure 5.4.1 : Comparaisons pour la structure hexagonale-double d'Eggleton & Fitzpatrick [13].

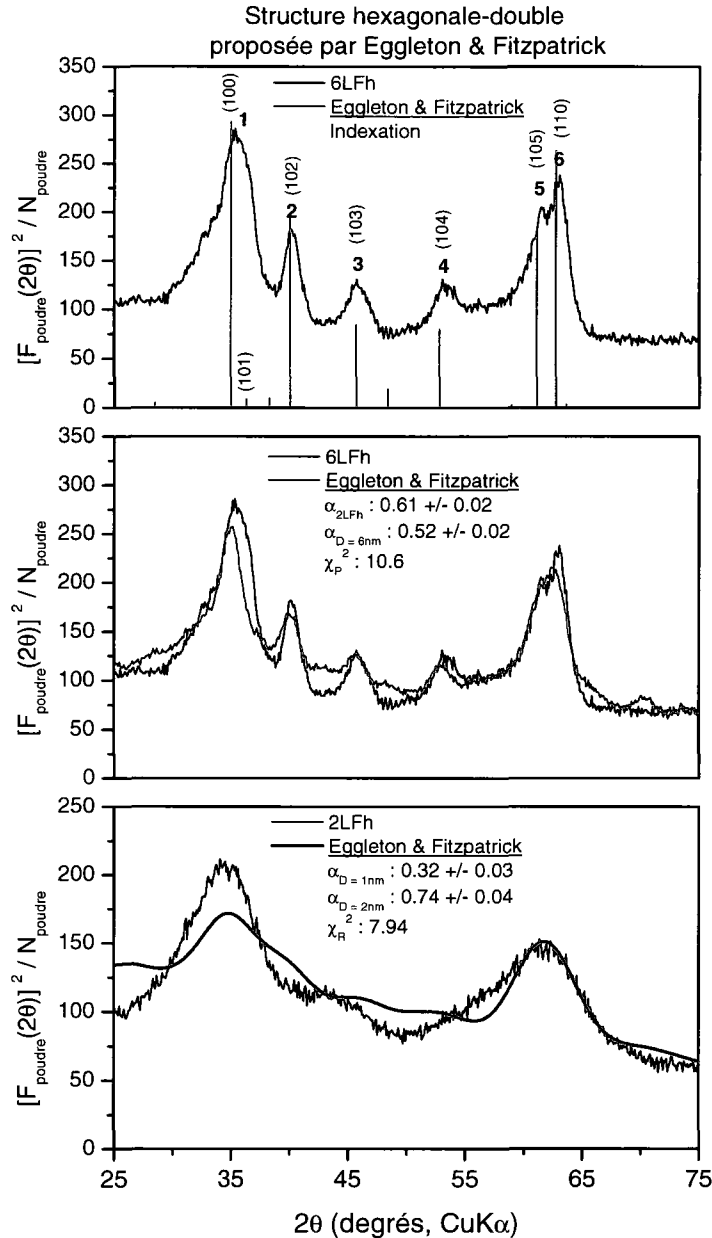


Figure 5.4.2 : Agrandissement de la figure (5.4.1).

La disposition des atomes de fer dans la structure hexagonale-double d'Eggleton & Fitzpatrick [13] fut déterminée par essais-erreurs, avec la contrainte que 38% des atomes de fer doivent occuper des sites tétraédriques. Cette contrainte reposait sur des mesures effectuées par spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES). Manceau & Drits [37] ont cependant contesté ce résultat sur la base de mesures effectuées par spectroscopie de

structure fine d'absorption étendue de rayons X (EXAFS), qui suggèrent que les atomes de fer occupent exclusivement des sites octaédriques. Le rapport $Fe_{Tét.} / Fe_{Oct.}$ de la ferrihydrite est toujours un sujet controversé en spectroscopie Mössbauer [56, 57, 58]. Nous considérons la procédure essais-erreurs d'Eggleton & Fitzpatrick [13] comme une tentative raisonnable pour trouver la disposition des atomes de fer à l'intérieur de la structure hexagonale-double d'Harrison *et al.* [17], même si la contrainte expérimentale utilisée par ces derniers est aujourd'hui remise en question.

Section 5.5 : Comparaisons pour la proposition de Drits *et al.*

La proposition de Drits *et al.* [18] consiste en un mélange d'hématite [32] et d'une structure hexagonale-double, dont le tiers des particules sont caractérisées par un empilement compact aléatoire. La figure (5.5.1) montre un mélange des dernières composantes (sans empilement compact aléatoire) selon la distribution de tailles de particule proposée par Drits *et al.* [18]. À première vue, la distribution ne semble pas être la plus optimale. Nous avons donc examiné la proposition de Drits *et al.* [18] une composante à la fois.

En premier lieu, Drits *et al.* [18] affirment avoir ajouté 25 % d'hématite [32] pour reproduire l'asymétrie (2θ entre 30 et 35°, CuK α) de la première réflexion de la 6LFh, alors que leur proposition ne la reproduit pas (voir figure 5.5.1). La figure (5.5.2) montre qu'il faut une concentration d'hématite supérieure à 25 % et que l'on doit contracter les paramètres de maille de 8 % pour y arriver. L'hématite plus dense semble également constituer un bon candidat pour la 2LFh. Cette dernière indexe toutefois incorrectement les réflexions de la 6LFh, ce qui fait que nous pouvons la mettre de côté. Nous considérons que Drits *et al.* [18] ont commis une erreur

d'interprétation en supposant que l'asymétrie de la première réflexion de la 6LFh manifestait la présence d'hématite [32], plutôt que celle de la 2LFh. La dernière hypothèse est solidement appuyée par des conditions de synthèses similaires pour les 2LFh et 6LFh [9] et par la quantification effectuée à la fin du Chapitre 4. L'hypothèse de l'hématite n'est appuyée par aucune contrainte expérimentale.

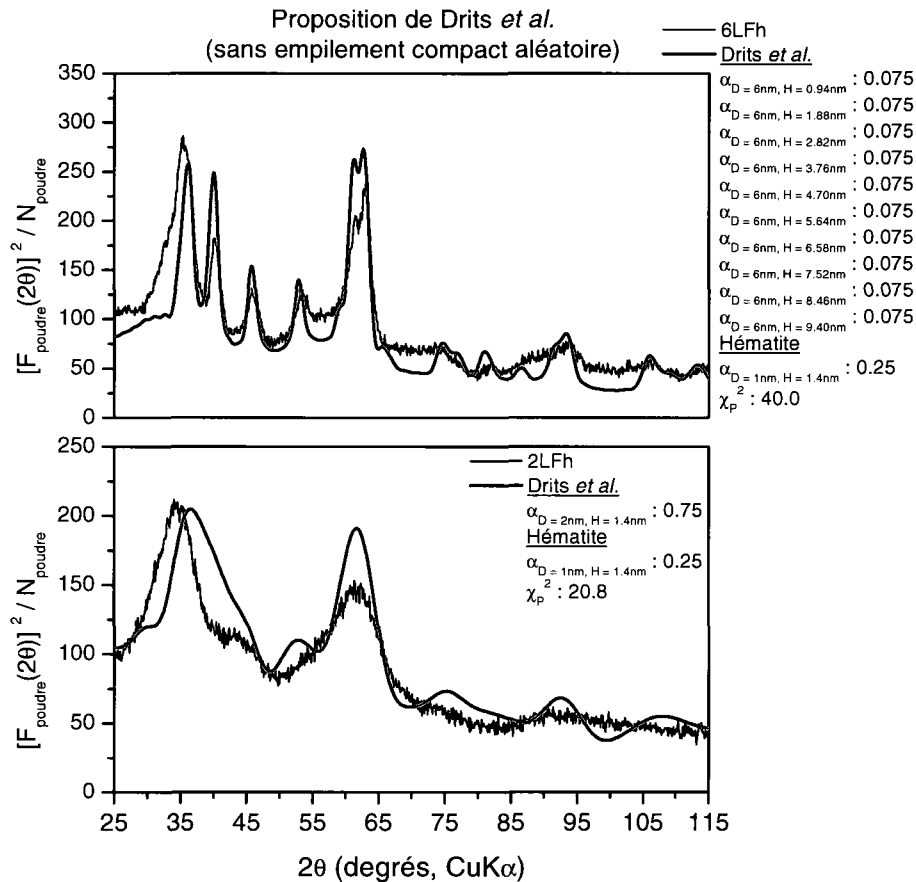


Figure 5.5.1 : Comparaisons pour la proposition de Drits *et al.* [18]. La distribution est composée par des particules cylindriques orientées selon l'axe c (D = diamètre, H = hauteur).

En deuxième lieu, la figure (5.5.3) montre les comparaisons pour la structure hexagonale-double de Drits *et al.* [18]. Tout comme celle d'Eggleton & Fitzpatrick [13], la structure hexagonale-double de Drits *et al.* [18] consiste en une nette amélioration de celle proposée par Harrison *et al.* [17], au niveau des intensités relatives des réflexions. Les intensités relatives des

réflexions (100) et (110) du modèle sont cependant trop faibles. En comparant les figures (5.4.1) et (5.5.3), nous remarquons également que la structure hexagonale-double de Drits *et al.* [18] est caractérisée par des problèmes d'intensités relatives différents de celle d'Eggleton & Fitzpatrick [13]. Nous considérons que cette dernière observation suggère que l'empilement compact hexagonal-double d'oxygène d'Harrison *et al.* [17] est correct et qu'il ne reste qu'à trouver la juste disposition des atomes de fer pour résoudre le problème de la structure de la ferrihydrite.

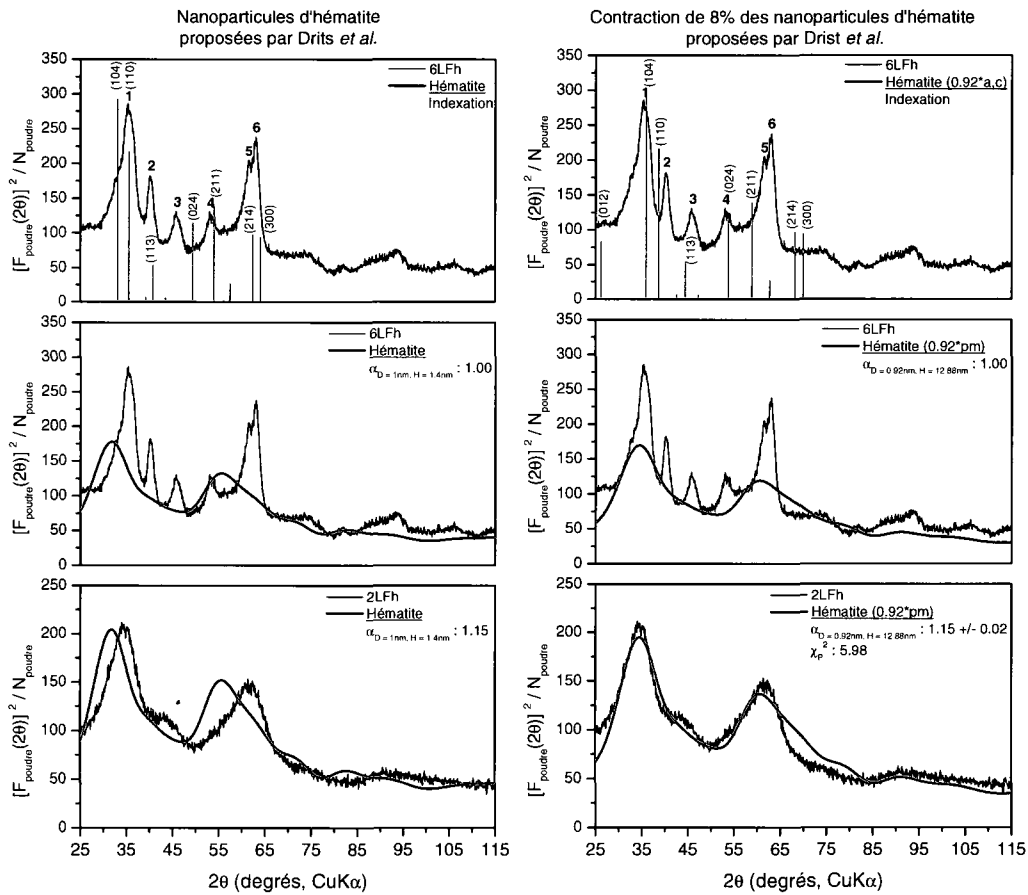


Figure 5.5.2 : Contraction des nanoparticules d'hématite [32] proposées par Drits *et al.* [18], afin de reproduire l'asymétrie (2θ entre 30 et 35°, $\text{CuK}\alpha$) de la première réflexion de la 6LFh (pm = paramètres de maille).

En troisième lieu, pour corriger les problèmes apparents de la structure hexagonale-double, Drits *et al.* [18] supposent que le tiers des particules sont caractérisées par des défauts d'empilement compact. Plus précisément, la superposition des segments ABA et ACA devient aléatoire, plutôt que de suivre la périodicité hexagonale-double ABAC. Selon la théorie des poudres de petits cristaux, un empilement hexagonal compact aléatoire a pour effet de détruire les réflexions qui dépendent de l'axe c [42]. Pour la structure de Drits *et al.* [18], seules les réflexions (100) et (110) sont indépendantes de l'axe c . La supposition de Drits *et al.* [18] consistait donc à palier l'intensité relative trop faible de ces dernières réflexions, en ajoutant de l'empilement compact aléatoire. Nous considérons toutefois que cette supposition est inapplicable aux nanoparticules, pour les raisons suivantes :

- La théorie des poudres de petits cristaux suppose que la taille des particules est suffisamment élevée pour que l'empilement compact soit aléatoire (ou de période élevée) [42]. Pour la structure hexagonale-double de Drits *et al.* [18], une particule sphérique de 6 nm de diamètre contient seulement 12 segments ABA et ACA (période maximale de 12). Pour les nanoparticules, un empilement compact aléatoire est donc défini par un échantillon statistique de petites périodes, ce qui engendre une structure moyenne différente de celle prédite par la théorie des poudres petits cristaux. En d'autres mots, l'intensité relative des réflexions (100) et (110) n'augmentera pas nécessairement par rapport aux autres si la taille des particules est trop petite. La figure (5.5.4) illustre le principe.
- Le FSI d'un empilement compact aléatoire contient davantage d'intensité diffuse qu'une structure plus ordonnée, ce qui est négligé par la théorie des poudres de petits cristaux. En d'autres mots, l'ajout d'empilement compact aléatoire accentuera la ligne de fond décroissante du FSI. Ce principe fut déjà illustré à la section (3.5).

En dernier lieu, le modèle polyphasique de Drits *et al.* [18] repose essentiellement sur les problèmes apparents de la structure hexagonale-double à reproduire le diffractogramme de

rayons X de la 6LFh et non sur des contraintes expérimentales. Nous considérons l'approche monophasique comme étant plus prudente, jusqu'à ce que le contraire soit démontré. Depuis 2007, le fait que les 2LFh et 6LFh partagent la même structure nous porte d'ailleurs à pencher en faveur d'un modèle monophasique [10].

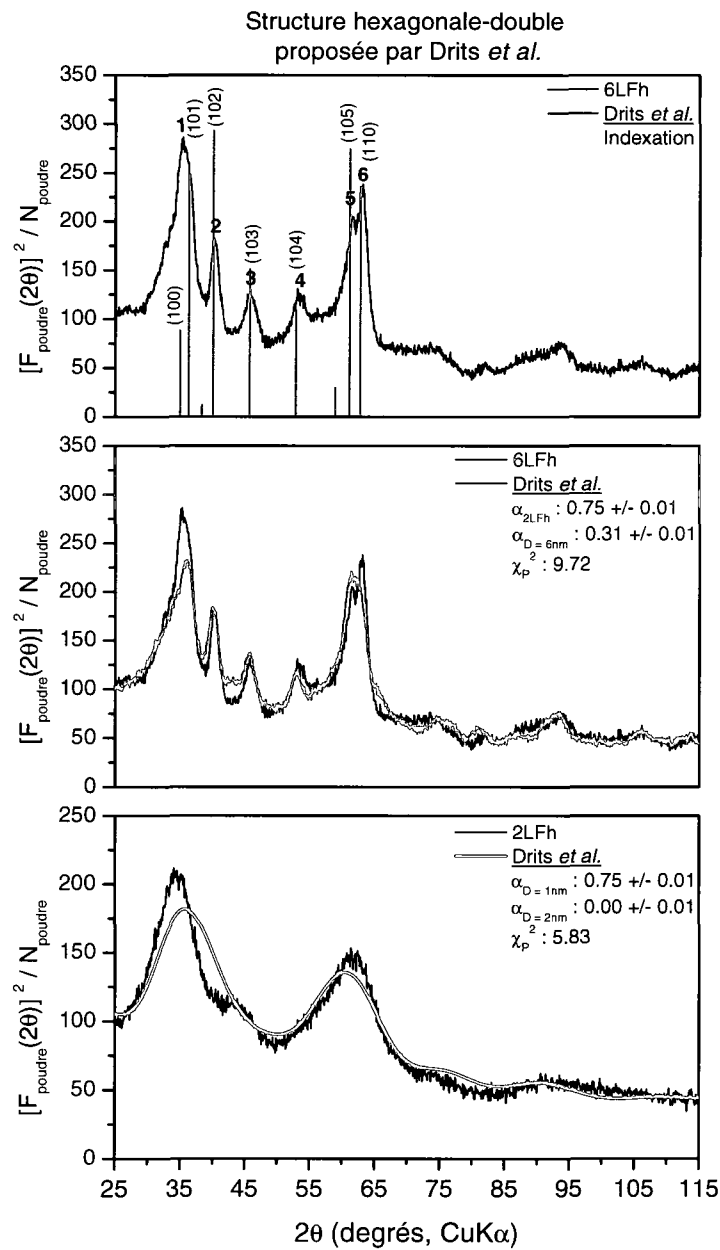


Figure 5.5.3 : Comparisons pour la structure hexagonale-double de Drits *et al.* [18].

Empilement compact aléatoire
pour la structure hexagonale-double
proposée par Drits *et al.*

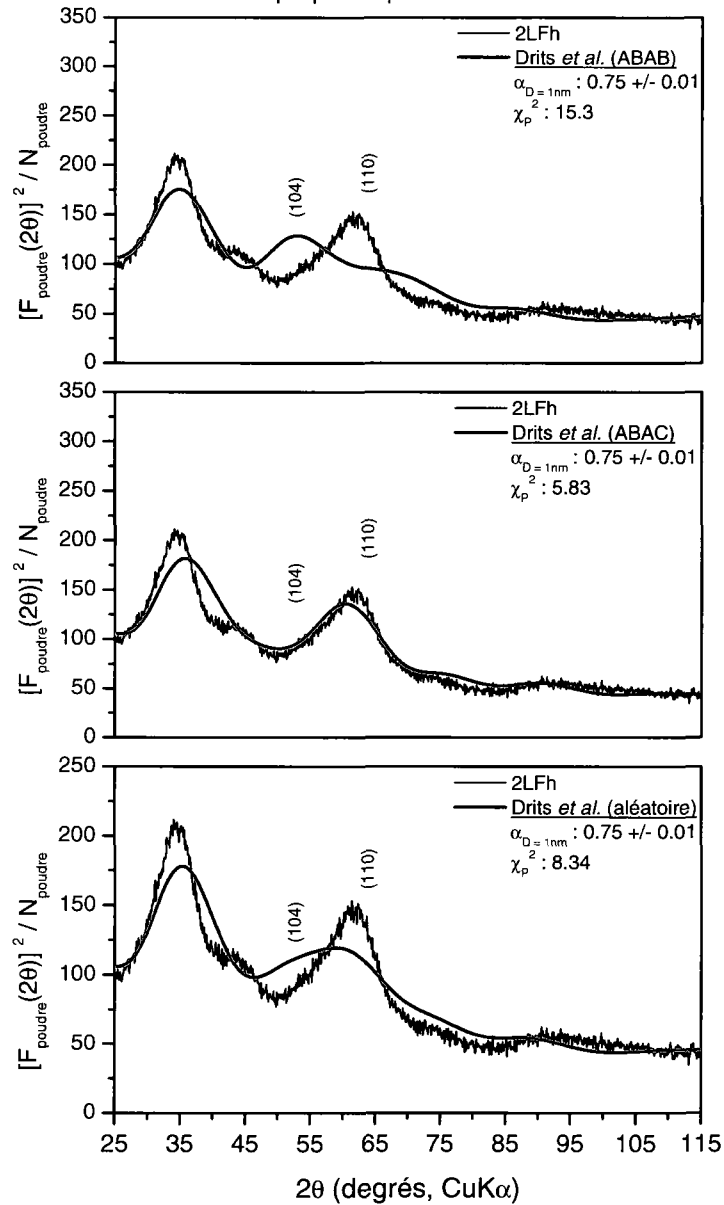


Figure 5.5.4 : Effet de l'empilement compact aléatoire sur des particules sphériques de 1 nm de diamètre, pour la structure hexagonale-double de Drits *et al.* [18]. L'intensité relative de la réflexion (110) diminue par rapport à la (104). Le nombre de segments ABA et ACA est de 2 par particules. L'empilement compact aléatoire correspond à un mélange statistique équiprobable de particules possédant des structures hexagonales (ABAB) et hexagonales-doubles (ABAC).

Section 5.6 : Comparaisons pour la proposition de Janney *et al.*

Selon la proposition de Janney *et al.* [19-21], la 6LFh est principalement composée par la structure hexagonale-double de Drits *et al.* [18] (50 à 70 %) et la 2LFh composée par trois autres structures : « très désordonnée » (50%), « chaîne-double » (33 %) et « type-maghémitite » (17%). Janney *et al.* [19-21] proposent que les 2LFh et 6LFh sont structurellement distinctes, ce qui n'a plus beaucoup d'autorité depuis 2007, car les PDFs des 2LFh et 6LFh indiquent que ces dernières partagent la même structure [10]. La figure (5.6.1) montre que seule la structure « type-maghémitite » semble être un bon candidat pour la 2LFh, mais qu'elle n'indexe pas correctement les réflexions de la 6LFh. Janney *et al.* [19-21] n'ont fait aucune proposition formelle pour la structure « très désordonnée », mais suggèrent un empilement compact aléatoire d'oxygène, dont tous les sites octaédriques et tétraédriques sont occupés de manière équiprobable par le fer. À la figure (5.3.1), nous avons déjà observé qu'une structure, dans laquelle le fer est distribué de manière équiprobable sur tous les sites, n'est susceptible que de reproduire les périodes courtes ($2\theta > 55^\circ$) des 2LFh et 6LFh.

Nous considérons qu'il serait tout de même intéressant de tenter une explication des résultats de Janney *et al.* [19-21], qui reposent en fait sur des observations par diffraction des électrons. Selon Michel *et al.* [22], le faisceau d'électrons à haute énergie aurait endommagé la structure des particules de la ferrihydrite. Janney *et al.* [19-21] nous assurent cependant que le profil et l'intensité des diffractogrammes d'électrons ne variait pas en fonction du temps d'exposition au faisceau. Nous sommes plutôt de l'avis que l'approche de Janney *et al.* [19-21] est inadéquate pour les nanoparticules, en raison des variations structurales aléatoires non négligeables qui se produisent d'une particule à l'autre dans un même échantillon. Janney *et al.*

[19-21] ont observé une centaine de nanoparticules individuelles fixées dans des orientations précises. La probabilité d'observer la structure moyenne avec une telle méthode est significativement réduite avec des nanoparticules et les résultats peuvent ainsi se voir interprétés de plusieurs façons. Par exemple, l'échantillon monophasique peut se voir interprété comme un échantillon polyphasique. Le PDF est moins sujet à ce genre d'erreur, car il est obtenu en prenant la transformée de Fourier du diffractogramme de rayons X d'un échantillon en poudre, soit de plusieurs particules orientées aléatoirement, et n'affiche que la structure moyenne [33].

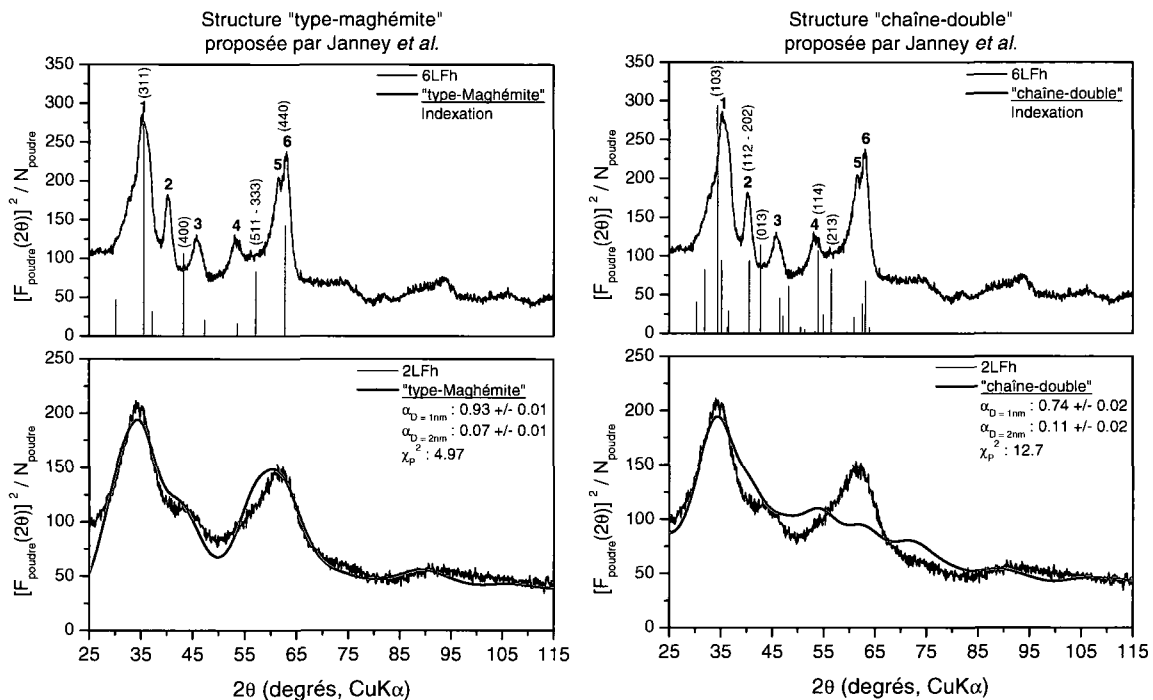


Figure 5.6.1 : Comparaisons pour les structures « chaîne-double » et « type-maghemite » proposées par Janney *et al.* [19-21], pour la 2LFh.

Section 5.7 : Comparaisons pour la proposition de Michel *et al.*

La figure (5.7.1) montre que la structure hexagonale-double de Michel *et al.* [22] ne reproduit que les périodes longues ($2\theta < 40^\circ$) et courtes ($2\theta > 65^\circ$) de la 6LFh. La réflexion (213) du modèle est également problématique.

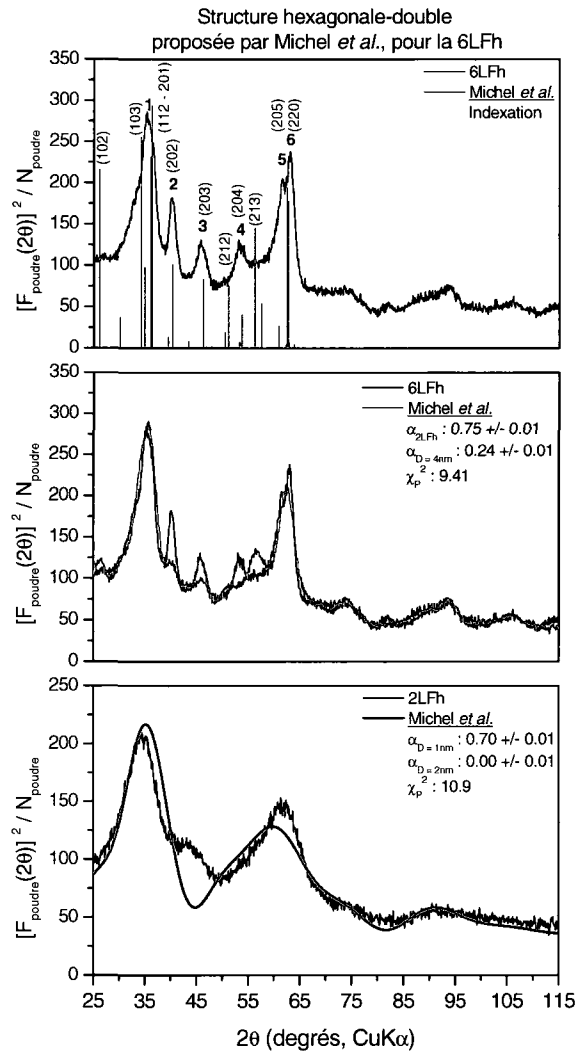


Figure 5.7.1 : Comparaisons pour la structure hexagonale-double de Michel *et al.* [22].

La structure hexagonale-double de Michel *et al.* [22] résulte d'un affinement basé sur celle de l'akdalaite [38], effectué avec les PDFs des 2LFh et 6LFh. Nous considérons que l'affinement a été correctement effectué avec les PDFs, car la structure hexagonale-double de Michel *et al.* [22] est celle qui reproduit le mieux les périodes courtes ($2\theta > 65^\circ$) de la 6LFh parmi toutes les structures proposées. Nous considérons donc que le problème réside dans la supposition initiale que la ferrihydrite est isostructurale à l'akdalaite [38], qui fut avancée en raison de la similarité de son diffractogramme de rayons X avec celui de la 6LFh. La figure

(5.7.2) nous permet d'ailleurs de remarquer que, contrairement aux structures hexagonales-doubles d'Eggleton & Fitzpatrick [13] et de Drits *et al.* [18], celle de Michel *et al.* [22] est dépourvue de symétries intermédiaires, selon l'axe c , entre les sites occupés par le fer. La comparaison des figures (5.4.1), (5.5.3) et (5.7.1) nous montre également que les structures hexagonales-doubles d'Eggleton & Fitzpatrick [13] et de Drits *et al.* [18] reproduisent mieux les périodes intermédiaires de la 6LFh ($40^\circ < 2\theta < 65^\circ$) que celle de Michel *et al.* [22].

Dans le but précis d'améliorer la structure hexagonale-double de Michel *et al.* [22], nous lui avons donc fait les modifications suivantes :

- Ajout de 2 sites octaédriques supplémentaires aux endroits où il y a le plus d'espace vide dans la structure (voir figure 5.7.3), ce qui crée 2 symétries intermédiaires selon l'axe c .
- Réduction du taux d'occupation des sites de fer à 80%, afin que la charge totale demeure inchangée.
- Modification des paramètres de maille, soient à $|\vec{a}| = 5.92 \text{ \AA}$ et $|\vec{c}| = 9.40 \text{ \AA}$, afin qu'ils soient équivalents à ceux des structures hexagonales-doubles d'Eggleton & Fitzpatrick [13] et de Drits *et al.* [18].

La figure (5.7.4) montre que les modifications ci-dessus engendrent une nette amélioration de la structure de Michel *et al.* [22], au niveau des périodes intermédiaires ($40^\circ < 2\theta < 65^\circ$). Même si la dernière exploration n'apporte aucune véritable contrainte au problème de la structure de la ferrihydrite, nous trouvons tout de même constructif de faire remarquer l'importance des dernières symétries intermédiaires. Nous désirons ainsi seulement prévenir que de futures erreurs « évitables » soient commises dans les suppositions initiales.

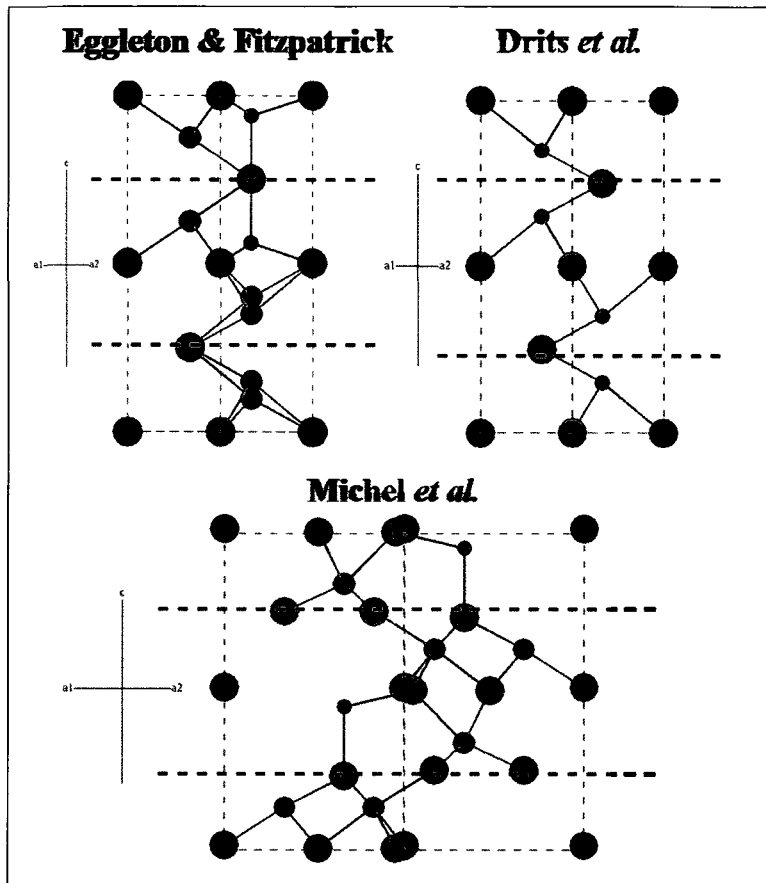


Figure 5.7.2 : Comparaisons des structures hexagonales-doubles proposées par Eggleton & Fitzpatrick [13], Drits *et al.* [18] et Michel *et al.* [22]. La structure de Michel *et al.* [22] est dépourvue de symétries intermédiaires, selon l'axe c , entre les sites occupés par le fer. Les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes de fer octaédriques en noir et les atomes de fer tétraédriques en bleu.

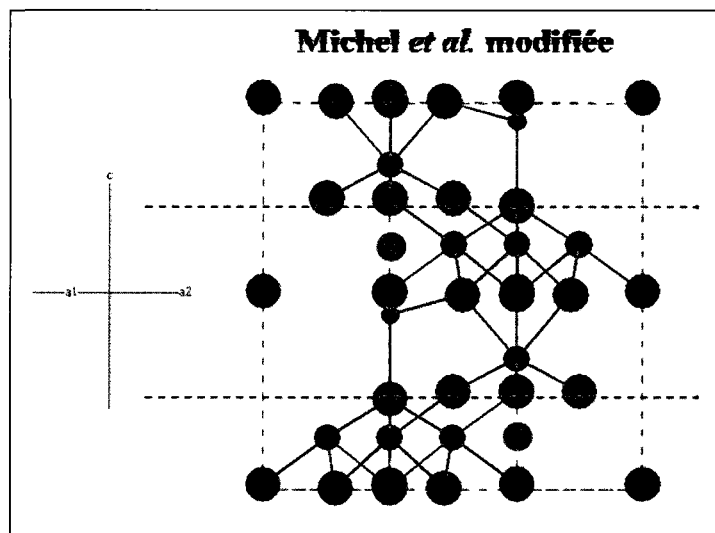


Figure 5.7.3 : Illustration (en vert) des 2 sites de fer octaédriques ajoutés à la structure hexagonale-double de Michel *et al.* [22]. Ces derniers correspondent aux endroits où il y a le plus d'espace vide dans la structure.

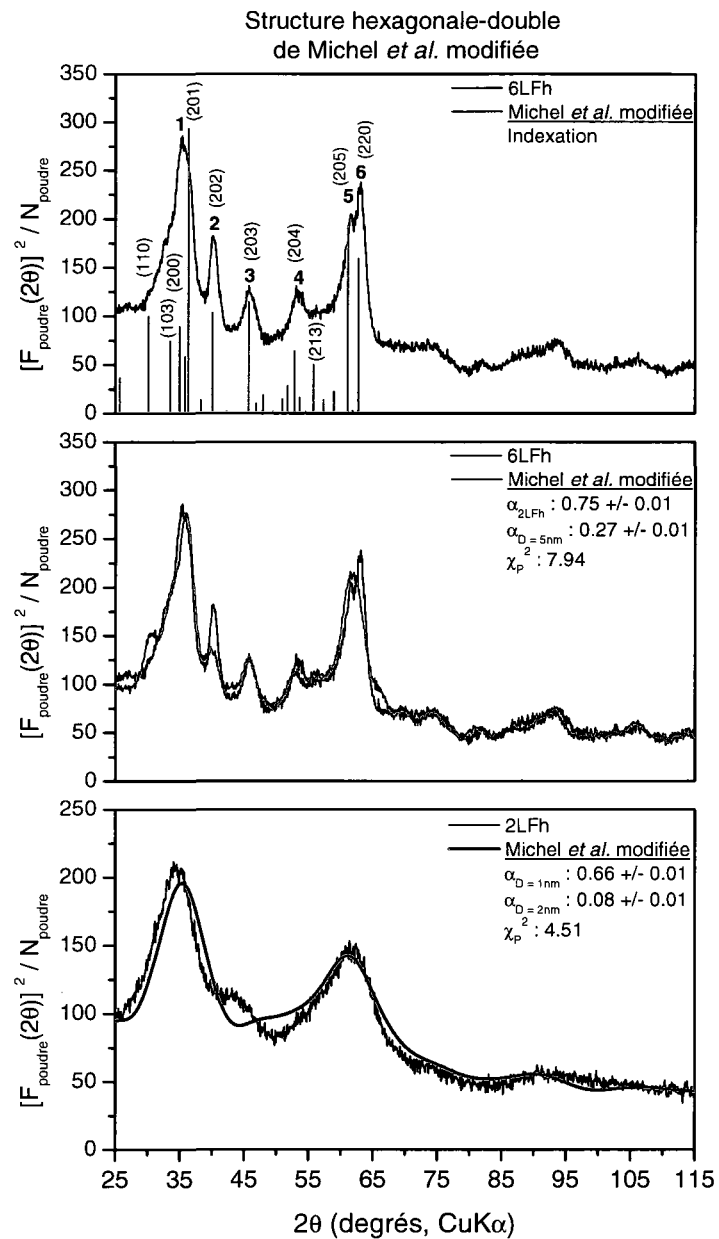


Figure 5.7.4 : Comparaisons pour la structure hexagonale-double de Michel *et al.* [22] modifiée.

Section 5.8 : Suggestion d'une méthode susceptible de déterminer la structure de la ferrihydrite

Dans la présente section, nous mettons de l'avant la méthode que nous considérons la plus susceptible de déterminer la structure de la ferrihydrite, soit la juste disposition (ou le groupe d'espace) des atomes de fer dans l'empilement compact hexagonal-double d'oxygène d'Harrison *et al.* [17].

En premier lieu, nous considérons qu'Harrison *et al.* [17] ont obtenu le maximum d'information structurale avec la méthode de détermination standard [29, 31], i.e. la forme hexagonale et les dimensions de la maille élémentaire. L'information structurale du FSI de la 6LFh est insuffisamment précise pour contraindre le groupe d'espace des atomes à une solution unique. La méthode de détermination standard [29, 31] consiste à éliminer une fraction des groupes d'espace possibles, à partir de l'absence (ou de l'extinction) de certaines réflexions caractéristiques de la maille élémentaire. En observant la figure (5.8.1), nous remarquons toutefois qu'il est impossible de déterminer si les réflexions (003), (004), (005) et (006) sont absentes ou seulement d'intensité faible dans le FSI des 6 réflexions de la 6LFh. Le nombre total de groupes d'espace compatibles avec une maille élémentaire hexagonale se chiffre à 52 et il est seulement possible d'en éliminer 14, sur la base que ces derniers engendrent l'absence des réflexions (100), (101), (102), (103), (104), (105) ou (110) [59].

En deuxième lieu, il est possible d'éliminer 22 des 38 groupes d'espace restants sur la base que ces derniers ne permettent pas d'engendrer un empilement compact hexagonal-double [59]. Le tableau (5.8.1) montre les 16 groupes d'espace compatibles avec l'empilement compact

hexagonal-double d'oxygène d'Harrison *et al.* [17]. Nous rappelons que l'idée de la structure hexagonale-double n'est pas un résultat direct de la méthode de détermination standard [29, 31], mais plutôt d'une interprétation des résultats de cette dernière, i.e. que les dimensions de la maille élémentaire trouvées par Harrison *et al.* [17], soient $|\vec{a}| = 2.94 \text{ \AA}$ et $|\vec{c}| = 9.40 \text{ \AA}$, sont physiquement compatibles avec un empilement compact d'oxygène de périodicité 4. Nous rappelons également que ce sont les résultats des comparaisons pour les structures hexagonales-doubles d'Eggleton & Fitzpatrick [13] et de Drits *et al.* [18] (voir figures 5.4.1 et 5.5.3) qui suggèrent conjointement que la dernière interprétation est correcte.

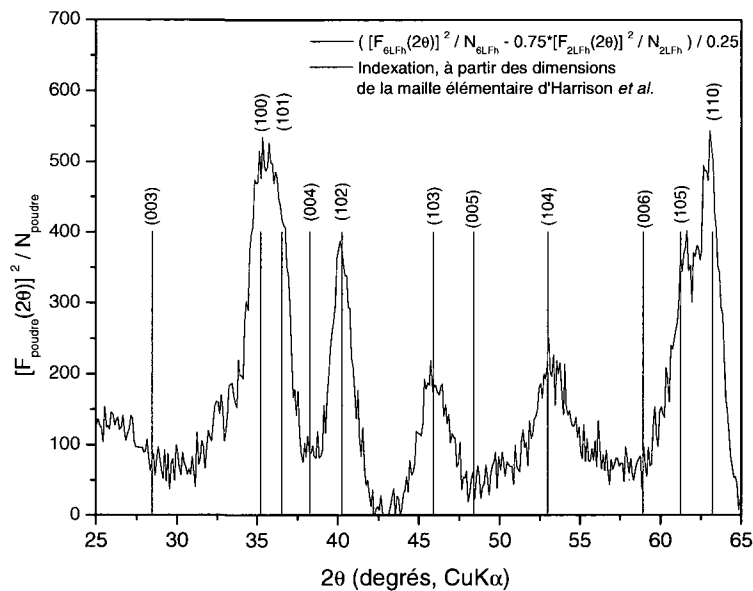


Figure 5.8.1 : Indexation du FSI des 6 réflexions de la 6LFh, à partir des dimensions de la maille élémentaire d'Harrison *et al.* [17].

Afin de déterminer le meilleur groupe d'espace parmi les 16 donnés au tableau (5.8.1), nous suggérons d'effectuer la vérification systématique et automatisée de chacun, à partir des PDFs des 2LFh et 6LFh. En d'autres mots, reprendre les travaux de Michel *et al.* [22] avec 16 structures potentielles, plutôt qu'avec l'akdalite [38]. Nous considérons que le PDF de la 2LFh est nécessaire en raison de la forte concentration de 2LFh dans la 6LFh, quantifiée à un

maximum de (75.2 +/- 0.3) % à la section (4.5). Pour chaque groupe d'espace, un affinement structural effectué avec les PDFs permettrait de trouver la disposition optimale du fer sur les sites octaédriques et tétraédriques disponibles. La dernière étape consisterait en la vérification des solutions acceptables, à partir d'une méthode de comparaison similaire à celle que nous avons développée dans le présent mémoire. Nous rappelons qu'une mesure directe de la distribution de tailles de particule des 2LFh et 6LFh permettrait également de restreindre le nombre de solutions acceptables et qu'il serait important de le faire à l'avenir. Nous considérons la dernière méthode de détermination comme étant la plus susceptible de déterminer la structure de la ferrihydrite, car le maximum d'information structurale fut déjà extrait du FSI de la 6LFh.

Groupes d'espace	
<i>P</i> 3 (143)	<i>P</i> 6 ₃ (173)
<i>P</i> -3 (147)	<i>P</i> -6 (174)
<i>P</i> 312 (149)	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> (176)
<i>P</i> 321 (150)	<i>P</i> 6 ₃ 22 (182)
<i>P</i> 3 <i>m</i> 1 (156)	<i>P</i> 6 ₃ <i>mc</i> (186)
<i>P</i> 31 <i>c</i> (159)	<i>P</i> -6 <i>m</i> 2 (187)
<i>P</i> -31 <i>c</i> (163)	<i>P</i> -62 <i>c</i> (190)
<i>P</i> -3 <i>m</i> 1 (164)	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> (194)

Tableau 5.8.1 : Les 16 groupes d'espaces hexagonaux compatibles avec l'empilement hexagonal-double d'oxygène d'Harrison *et al.* [17].

Chapitre 6 : Conclusion

La ferrihydrite, $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, est un hydroxyde de fer naturel qui est un important agent de contrôle de la quantité de fer dissout dans les eaux de surface et les organismes vivants, ainsi qu'un absorbeur de nombreux polluants environnementaux. La ferrihydrite existe uniquement sous la forme de nanoparticules et sous différentes phases, qui manifestent de 2 à 6 réflexions sur le diffractogramme de rayons X d'un échantillon en poudre. Ces dernières phases sont caractérisées par des fonctions de distribution des paires atomiques (PDF) identiques sur une distance de 2 nm et partagent la même structure [10]. Ces mêmes PDFs suggèrent également une taille de particule maximale de 2 nm pour la 2LFh et de 6 nm pour la 6LFh, ce qui est appuyé par des observations au microscope électronique en transmission (TEM) [10-13].

Les nanostructures posent généralement des difficultés majeures quant à leur détermination, soient l'inapplicabilité des méthodes cristallographiques standards et de l'affinement structural automatisé *Rietveld*, l'absence de méthode de détermination standard pour le PDF, la zone de surface non négligeable par rapport au volume de la structure et la polydispersité (ou non uniformité) des nanoparticules d'un même échantillon. La structure de la ferrihydrite ne fait pas exception à cette dernière règle et est sujette à un débat qui dure depuis plus de 40 ans, où six différentes propositions de structures furent avancées de façon souvent contradictoire.

Dans le présent mémoire de maîtrise, nous avons vérifié la totalité des propositions de structures en comparant les diffractogrammes de rayons X mesurés et calculés avec la théorie des poudres de nanoparticules (somme de Debye). Plus spécifiquement, nous avons comparé les facteurs de structure intrinsèques (FSI), i.e. une quantité extraite du diffractogramme de rayons X mesuré qui renferme la totalité de l'information structurale, qui est indépendante des conditions de mesure et qui permet une analyse quantitative. Nous avons ainsi présenté la première vérification des structures proposées pour la ferrihydrite avec la théorie des poudres de nanoparticules, contrairement à la vérification de 1993 [18], qui employait la théorie des poudres de petits cristaux. Nous avons d'ailleurs illustré l'inapplicabilité de la théorie des poudres de petits cristaux aux cas des nanoparticules, en montrant les erreurs théoriques qu'engendre l'enchevêtrement des réflexions de Bragg et l'insuffisance de la maille élémentaire moyenne pour modéliser un échantillon en poudre de nanoparticules. À cet égard, nous avons développé une approche qui modélise les variations structurales aléatoires non négligeables qui se produisent d'une nanoparticule à l'autre dans un échantillon en poudre, en distribuant les lacunes en fer des structures proposées sur des échantillons statistiques de plusieurs particules.

Nous avons obtenu les FSI expérimentaux de la ferrihydrite, en mesurant les diffractogrammes de rayons X d'échantillons en poudre de ferrihydrite synthétique de 2LFh, 4LFh et 6LFh. Les FSI furent extraits des diffractogrammes de rayons X avec une méthode reposant sur le principe de conservation de la puissance diffractée totale (ou de l'intensité intégrée). Des comparaisons entre les FSI mesurés nous ont permis de quantifier une concentration maximale de 2LFh qui se chiffre à $(82.7 \pm 0.4) \%$ pour l'échantillon de 4LFh et à $(75.2 \pm 0.3) \%$ pour l'échantillon de 6LFh (basée sur le nombre total d'atomes dans

l'échantillon). Les comparaisons de la figure (4.5.1) montrent clairement que la concentration de 2LFh diminue et que la taille de particule maximale augmente (réflexions plus étroites) en allant de la 4LFh à la 6LFh. Ceci nous permet d'expliquer la différence principale entre les phases de la ferrihydrite, soit que la moyenne et l'étendue de la distribution de tailles de particule augmentent en passant de la 2LFh à la 6LFh, puisque ces dernières partagent la même structure [10].

Pour la vérification des structures proposées, nous avons développé une méthode qui permet de comparer le FSI de ces dernières « seulement » aux 6 réflexions du FSI de la 6LFh, qui contiennent l'information structurale la plus précise sur la ferrihydrite. Notre méthode de comparaison tient également compte de la forte concentration de 2LFh dans la 6LFh. Les comparaisons et notre analyse ont montré que toutes les structures proposées pour la ferrihydrite sont incorrectes; ceci constitue le résultat central du présent mémoire. En outre, les propositions d'Harrison *et al.* [17], d'Eggleton & Fitzpatrick [13] et de Drits *et al.* [18] suggèrent conjointement que le problème de la structure de la ferrihydrite pourrait être résolu en trouvant la juste disposition (ou le groupe d'espace) des atomes de fer dans un empilement compact hexagonal-double d'oxygène. À cet égard, nous avons suggéré une méthode de détermination concrète, qui combine le FSI, le PDF et la mesure de la distribution de tailles de particule des 2LFh et 6LFh.

De par le présent mémoire, nous espérons avoir clarifié plusieurs contradictions concernant la structure de la ferrihydrite et avoir fait ressortir les véritables enjeux liés à sa détermination.

Bibliographie

- [1] Jambor, J.L. & Dutrizac, J.E. (1998), *Chemical Reviews*, v. 98, p. 2549 – 2585.
- [2] Thomson, A. *et al.* (2006), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, p. 1710 – 1727.
- [3] van der Zee, C. *et al.* (2003), *Geology*, v. 31, p. 993 – 996.
- [4] Schwertmann, U. & Cornell, R.M. (1991), *Iron Oxides in the laboratory, Preparation and Characterization*, VCH, Weinheim, Germany, 137 pp.
- [5] Schwertmann, U. & Murad, E. (1983), *Clays and Clay Minerals*, v.31, p. 277 – 284.
- [6] Schwertmann, U. *et al.* (2004), *Clay Minerals*, v. 39, p. 433 – 438.
- [7] Cornell, R.M. & Schwertmann, U. (1996), *The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, VCH, Weinheim, Germany, 573 pp.
- [8] Chukhrov, F.V. *et al.* (1973), *Internat. Geogy Rev.*, v. 16, p. 1131 – 1143.
- [9] Schwertmann, U. *et al.* (2004), *Clays and Clay Minerals*, v. 52, p. 221 – 224.
- [10] Michel, F.M. *et al.* (2007), *Chem. Mater.*, v. 19, p. 1489 – 1496.
- [11] Janney, D.E. *et al.* (2000), *Clays and Clay Minerals*, v. 48, p. 111 – 119.
- [12] Carta, D. *et al.* (2009), *Materials Chemistry and Physics*, v. 113, p. 349 – 355.
- [13] Eggleton, R.A. & Fitzpatrick, R.W. (1988), *Clays and Clay Minerals*, v. 36, p. 111 – 124.
- [14] Stumpf, S. *et al.* (2006), *Environ. Sci. Technol.*, v. 40, p. 3522 – 3528.
- [15] Filip, J. *et al.* (2007), *Environ. Sci. Technol.*, v. 41, p. 4367 – 4374.
- [16] Towe, M.T. & Bradley, W.F. (1967), *Journal of Colloid and Interface Science.*, v. 24, p. 384 – 392
- [17] Harrison, P.M. *et al.* (1967), *Nature*, v. 216, 1188 – 1190.
- [18] Drits, V.A. *et al.* (1993), *Clay Minerals*, v. 28, p. 185 – 207.
- [19] Janney, D.E. *et al.* (2000), *American Mineralogist*, v. 85, p. 1180 – 1187.
- [20] Janney, D.E. *et al.* (2001), *American Mineralogist*, v. 86, p. 327 – 335.
- [21] Cowley, J.M. *et al.* (2000), *Journal of Structural Biology*, v. 131, p. 210 – 216.
- [22] Michel *et al.* (2007), *Science*, v. 316, p. 1726 – 1728.
- [23] Rancourt, D.G. & Meunier, J.-F. (2008), *American Mineralogist*, v. 93, p. 1412 – 1417.
- [24] Manceau, A. (2009), *Clay Minerals*, v. 44, p. 19 – 34.
- [25] Billinge, S.J.L. & Levin I. (2007), *Science*, v. 316, p. 561 – 565.

- [26] Billinge, S.J.L. (2008), *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, p. 1695 – 1700.
- [27] Banfield, J.F. & Navrotsky A. (2001), *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, v. 44, 349 pp.
- [28] Palosz, B. *et al.* (2001), *Acta Physica Polonica A*, v. 102, p. 57 – 82.
- [29] Warren, B.E. (1990), *X-ray Diffraction*, Dover, New York, 381 pp.
- [30] Rancourt, D.G. & Dang, M.-Z. (2005), *American Mineralogist*, v. 90, p. 1571 – 1586.
- [31] Young, R.A. (1993), *The Rietveld Method*, Oxford University Press, New York, 298 pp.
- [32] Blake, R.L. *et al.* (1967), *American Mineralogist*, v. 51, p. 123 – 129.
- [33] Egami, T. & Billinge, S.J.L. (2003), *Underneath the Bragg Peaks*, Pergamon, New York, 404 pp.
- [34] Petkov, V. *et al.* (2000), *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, p. 11571 – 11576.
- [35] Juhas, P. *et al.* (2006), *Nature*, v. 440, p. 655 – 658.
- [36] *Atoms*, v. 6.0 (2003), Shape Software, Kingsport, Tennessee.
- [37] Manceau, A. & Drits, V.A. (1993), *Clay Minerals*, v. 28, p. 165 - 184.
- [38] Demichelis, R. *et al.* (2008), *Journal of Physics : Conference Series*, v. 117, p. 012013.
- [39] Lagarec K. (2003), *NanoSim*, Département de Physique, Université d'Ottawa.
- [40] Wilson, A.J.C. & Prince E. (1999), *International Tables for Crystallography Volume C*, Kluwer Acad. Pub., London, 992 pp.
- [41] Balyuzi, H.H.M. (1975), *Acta Cryst.*, v. A31, p. 600 – 602.
- [42] Guinier, A. (1994), *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover, New York, 378 pp.
- [43] Stokes A.R. & Wilson A.J.C. (1944), *Proc. Camb. Phil. Soc.*, v. 38, p. 313 – 322.
- [44] W. Klaus & G. Nolze (2000), *PowderCell*, v. 2.4., Federal Institute for Material Research and Testing, Berlin.
- [45] Press, W.H. *et al.* (2002), *Numerical Recipes in C++*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K., 1002 pp.
- [46] Hogg, R.V. & Tanis, E.A. (2001), *Probability and Statistical Inference*, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 704 pp.
- [47] Campbell, A. *et al.* (1997), *Clay Minerals*, v. 32, p. 615 – 622.

- [48] Jenkins, R. & Snyder, R.L. (1996), *X-ray Powder Diffractometry*, Wiley, New York, 403 pp.
- [49] Berger, H. (1986), *X-Ray Spect.*, v. 15, p. 241 – 243.
- [50] Saleh, B.E.A. & Teich, M.C. (2007), *Fundamentals of Photonics*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 1177 pp.
- [51] Kimmel, G. (1987), *Powder Diffraction*, v. 2, p. 22 – 27.
- [52] Bowden, M.E. & Ryan, M.J. (1991), *Powder Diffraction*, v. 6, p. 78 – 81.
- [53] Freiman, S.W. & Trahey, N.M. (2000), *Standard Reference Material 660a Certificate*, National Institute of Standard and Technology, USA, 4 pp.
- [54] Coelho, A.A. & Cheary, R.W. (1996), *X-Fit*, School of Physical Sciences, University of Technology, Sydney, Australia.
- [55] Bevington, P.R. (1969), *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, New York, 336 pp.
- [56] Cardile C.H. (1988), *Clays and Clay Minerals*, v. 36, p. 537 – 539.
- [57] Pankhurst, Q.A. & Pollard, J. (1992), *Clays and Clay Minerals*, v. 40, p. 268 – 272.
- [58] Murad, E. (1996), *Phys. Chem. Minerals*, v. 23, p. 248 – 262.
- [59] Henry, N.F.M. & Lonsdale K. (1969), *International Tables for X-ray Crystallography Volume I*, Kynoch Press, Birmingham, England, 558 pp.