



Détermination par D.P.A.X. de la structure fractale d'agrégats obtenus par collage d'amas. Etude de deux solutions d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_x$ avec $x = 2,5$ et 3

M. Axelos, D. Tchoubar, J.Y. Bottero, F. Fiessinger

► To cite this version:

M. Axelos, D. Tchoubar, J.Y. Bottero, F. Fiessinger. Détermination par D.P.A.X. de la structure fractale d'agrégats obtenus par collage d'amas. Etude de deux solutions d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_x$ avec $x = 2,5$ et 3 . Journal de Physique, 1985, 46 (9), pp.1587-1593. 10.1051/jphys:019850046090158700 . jpa-00210105

HAL Id: jpa-00210105

<https://hal.science/jpa-00210105>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

Classification

Physics Abstracts

61.10 — 61.40K — 82.70D — 86.70E

Détermination par D.P.A.X. de la structure fractale d'agrégats obtenus par collage d'amas. Etude de deux solutions d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_x$ avec $x = 2,5$ et 3

M. Axelos, D. Tchoubar

Laboratoire de Cristallographie, U.A. n° 810, rue de Chartres, Université d'Orléans, 45046 Orléans Cedex, France

J. Y. Bottero

Centre de Recherche sur la Valorisation des Minerais,
rue du Doyen Roubault, 54500 Vandœuvre-les-Nancy, France

et F. Fiessinger

Société Lyonnaise des Eaux et de l'Eclairage, 38, rue du Président Wilson, 78230 Le Pecq, France

(Reçu le 11 octobre 1984, révisé le 6 mai 1985, accepté le 9 mai 1985)

Résumé. — Détermination, par diffusion aux petits angles des rayons X, de la structure et de la fractalité des agrégats colloïdaux présents dans les gels d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{2,5}$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Abstract. — We have studied the structure and the power-law correlation of two typical aluminium hydroxide colloidal aggregates, $\text{Al}(\text{OH})_{2,5}$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$, by small angle X-ray scattering. The reliability of this method according to the X-ray scattering scale is discussed.

1. Introduction.

L'agrégation de particules peut conduire à des amas possédant une structure fractale. De tels objets, connus depuis longtemps d'un point de vue mathématique [1], font actuellement l'objet de très nombreux travaux de simulation [2-5]. Par contre peu d'études expérimentales publiées illustrent ces structures particulières dans des objets réels.

L'étude expérimentale est liée à la difficulté d'accès à une grande gamme de tailles qui est nécessaire pour mettre en évidence les lois d'échelle. Toutes les méthodes d'observation directe, de la microscopie électronique à la photographie en grandeur réelle, sont actuellement les plus utilisées [6, 7]. Les méthodes interférentielles telles que la diffusion de la lumière [8], des neutrons [9] et des rayons X [8] sont également utilisées. Ces méthodes s'avèrent très intéressantes car elles permettent une observation *in situ* des systèmes. La diffusion aux petits angles des rayons X (D.P.A.X.) qui concerne typiquement des dimensions allant jusqu'à 1 000 Å se révèle valable lorsque les agrégats

sont formés par l'association d'unités de base dont le diamètre est de l'ordre de 10 Å. Dans ces conditions l'exploitation des données de la diffusion des rayons X permet de calculer, d'une part, la dimension fractale des agrégats, en observant la loi d'échelle et, d'autre part, de préciser la forme et la structure interne de ces agrégats à partir de l'étude des lois caractéristiques de l'espace réel.

Pour illustrer les possibilités de la D.P.A.X. et ses problèmes spécifiques, nous avons choisi deux solutions colloïdales d'hydroxyde d'aluminium de composition chimique moyenne $\text{Al}(\text{OH})_x$ avec $x = 2,5$ et 3. Les résultats obtenus sont comparés à des modèles théoriques d'agrégation par diffusion limitée.

2. Les échantillons.

Les solutions colloïdales d'hydroxyde d'aluminium sont obtenues par neutralisation partielle avec de la soude 1 N (NaOH Titrisol, Merck) d'une solution de chlorure d'aluminium à 0,5 M/l (AlCl_3 , 6 H_2O référence Merck n° 1084). Les deux solutions que nous

avons choisies sont caractérisées par la concentration finale en aluminium (Al) = 0,1 M/l et par leur taux de neutralisation $x = \frac{(\text{OH})}{(\text{Al})_{\text{total}}}$, $x = 2,5$ et $x = 3$ soit respectivement un pH de neutralisation de 5 et de 7.

Les conditions opératoires pour réaliser cette neutralisation sont très précises, elles ont été décrites par Bottero *et al.* [10] et doivent être respectées rigoureusement afin d'obtenir toujours les mêmes structures des espèces présentes. Le polychlorure basique d'aluminium (P.C.B.A.), ainsi fabriqué est un agent de floculation très efficace qui est utilisé au cours de la phase de clarification dans le traitement des eaux. Des études antérieures sur l'évolution des hydroxydes d'aluminium amorphes ont montré que des processus complexes de dépolymérisation et d'agrégation de particules très petites ont lieu au cours du vieillissement et conduisent à différentes espèces cristallines suivant le pH initial de neutralisation et les ions présents [11, 12]. Les conditions opératoires de la neutralisation, le pH, le temps du vieillissement au moment de l'observation étant différents d'un auteur à l'autre, les comparaisons sont souvent difficiles aussi il est nécessaire de rappeler les résultats déjà obtenus sur le P.C.B.A. En 1980, Bottero *et al.* [10] ont mis en évidence par titration potentiométrique et R.M.N. en solution de l' Al^{27} , suivant le taux de neutralisation, cinq espèces allant des monomères au polymère de 13 aluminiums. Ils se trouvèrent également en présence d'un gel colloïdal chargé non décantable, responsable de la turbidité des solutions au-delà de $x = 2,2$.

La répartition de ces différentes espèces en fonction de x ou du pH, ainsi que la structure du polymère Al_{13} sont données sur la figure 1. En 1982 [13] des études de D.P.A.X., en statique, leur a permis de mettre en évidence pour $x = 2,0$ que le polymère Al_{13} , isolé en solution, est assimilable à une sphère de 12,5 Å de rayon. Le gel colloïdal, pour $x = 2,5$ présente des particules de taille et de forme différentes suivant le temps de vieillissement; il semble être formé par l'agglomération de particules sphériques dont la taille est voisine de celle du polymère Al_{13} isolé.

Des expériences récentes de R.M.N. du solide de l'aluminium 27 (102 MHz) selon la méthode de rotation rapide à l'angle magique sur le gel, $x = 2,5$ lyophilisé frais (temps de vieillissement inférieur à 1 heure) ont permis de prouver en calculant le rapport de concentration de l'aluminium en coordinance tétraédrique sur l'aluminium total, soit $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}_T \sim 0,08$, que ce gel colloïdal est formé uniquement par l'agrégation des polymères Al_{13} [14].

Pour $x = 3$, le gel colloïdal ne contient plus que des aluminiums en coordinance octaédrique comme l'a montré également la R.M.N. [14]. Il ne peut plus alors être décrit comme une agrégation de polymères Al_{13} .

3. Technique d'enregistrement des spectres de diffusion.

Les expériences de diffusion ont été réalisées au laboratoire L.U.R.E. avec le faisceau de rayons X

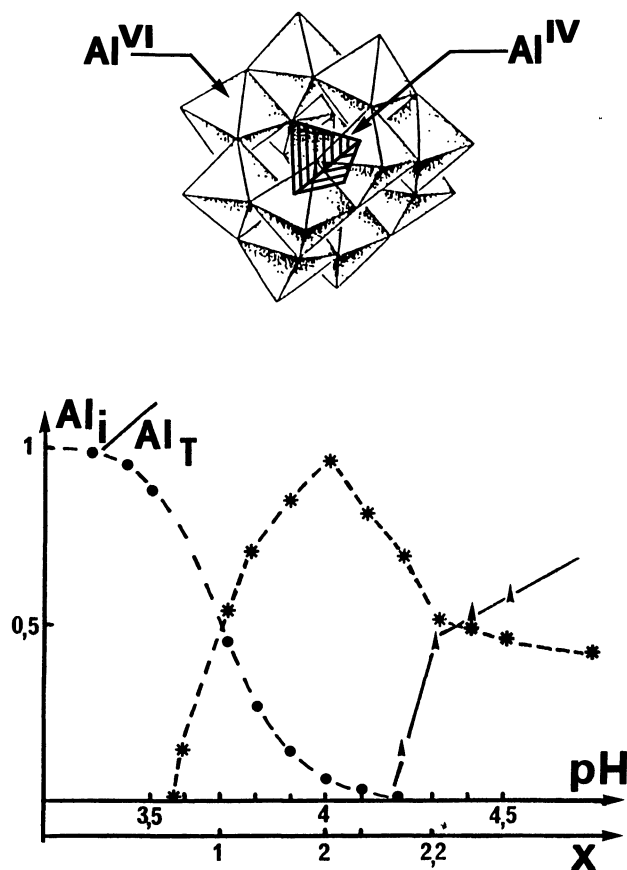


Fig. 1. — Schéma de la structure du polymère Al_{13} . Celui-ci est constitué d'un aluminium tétraédrique entouré de 12 aluminiums octaédriques (18). Résultats de la titration potentiométrique et de la R.M.N. en solution Bottero *et al.* [13] : ● Monomères; * Polymère Al_{13} ; ▲ Gel colloïdal chargé.

[Structure of Al_{13} polymer. It is built with one aluminium atom in tetrahedral coordination which is surrounded by 12 aluminiums in octahedral coordination. N.M.R. and potentiometric titration results by Bottero *et al.* [13] : ● Monomers; * Al_{13} polymer; ▲ Nonsettling colloidal gel.]

émis par l'anneau de stockage D.C.I. de l'accélérateur linéaire d'Orsay.

Pour l'étude de solutions colloïdales faiblement diffusantes, le faisceau synchrotron présente deux atouts majeurs :

1) Sa faible divergence verticale qui permet de travailler dans les conditions de collimation quasi ponctuelle. On obtient ainsi des spectres sans déformation instrumentale, ce qui facilite considérablement l'observation des lois caractéristiques sur les courbes de diffusion.

2) Sa très forte intensité, qui permet des temps d'enregistrement très courts et, par conséquent, l'observation de l'évolution cinétique d'un système.

Le montage expérimental utilisé est celui de la ligne D.11 du L.U.R.E. qui, pour une longueur d'onde

λ de 1,6 Å et une distance échantillon-détecteur de 1 m, permet d'observer la gamme de distances comprise entre 20 et 900 Å.

L'enregistrement des spectres est effectué dans les mêmes conditions pour les deux échantillons.

Le temps de comptage est de 100" à partir du temps $t = 0$ qui marque la fin du temps de stabilisation de 15 min qui suit la neutralisation proprement dite.

4. Méthode d'exploitation des données expérimentales.

4.1 LES LOIS CARACTÉRISTIQUES [15]. — Dans le cas des objets fractals, le domaine central relatif à la loi de Guinier fournit un paramètre qui n'a plus un sens physique évident car il ne correspond pas obligatoirement au rayon de giration des amas mais dépend de l'échelle d'observation.

C'est dans le domaine moyen qu'il sera possible d'observer la loi d'échelle, car ce domaine dépend de la structure interne de l'amas. Il sera donc influencé à la fois par la forme des unités de base et leur mode d'association. La distribution d'intensité s'exprime sous la forme du produit de l'intensité diffusée par l'unité de base isolée, $I_0(s)$, par la fonction d'interférence, $G(s)$, qui traduit les interactions entre ces particules élémentaires

$$I(s) = I_0(s) \cdot G(s) \quad (1)$$

s : module du vecteur de diffusion : $s = \frac{\varepsilon}{\lambda}$, ε angle de diffusion avec

$$G(s) \simeq s^{-D_F} \quad (2)$$

où D_F est la dimension fractale.

La partie externe de la courbe de diffusion, ou domaine de Porod, qui donne une mesure de la surface spécifique de l'objet, est, dans le cas d'un agrégat, à l'échelle de la surface spécifique des unités de base. Si ces unités de base ne présentent pas une fractalité de surface, l'intensité dans ce domaine décroît comme s^{-4} .

4.2 LES DISTRIBUTIONS CARACTÉRISTIQUES DANS L'ESPACE DIRECT [16]. — Ces distributions sont déterminées par la transformation de Fourier (T.F.) de l'intensité normée $I_N(s)$ définie ainsi :

$$I_N(s) = \frac{I(s)}{P_0}$$

où P_0 est le pouvoir diffusant total calculé à partir de l'intégrale suivante :

$$P_0 = \int_0^\infty 4 \pi s^2 I(s) ds. \quad (3)$$

La fonction de corrélation $\gamma(r)$ de l'espace direct est

égale à :

$$\gamma(r) = \int_0^\infty 4 \pi s^2 I_N(s) \frac{\sin 2 \pi sr}{2 \pi sr} ds. \quad (4)$$

Cette fonction renferme les informations sur les caractéristiques géométriques des unités de base et leur mode d'association ; elle se présente donc comme le produit de convolution de $\gamma_0(r)$, fonction de corrélation des unités de base isolées, par $C(r)$ la fonction de corrélation interparticulaire :

$$\gamma(r) = \gamma_0(r) * C(r). \quad (5)$$

Dans le cas d'une agrégation fractale, $C(r)$ est proportionnelle à r^{D_F-d} où d est la dimension euclidienne de l'espace objet (en D.P.A.X., $d = 3$). Pour préciser la forme des agrégats et leur compacité, il est nécessaire d'étudier les distributions de distances $f(r)$ et $P(r)$:

$$\begin{cases} f(r) = r\gamma(r) \\ P(r) = r^2 \gamma(r) \end{cases}$$

La fonction $f(r)$ est sensible surtout au domaine des petites distances, dans le cas des agrégats, elle traduit le mode d'arrangement aux premiers voisins des particules élémentaires.

La fonction $P(r)$ a une forme caractéristique de celle de l'objet diffusant, elle s'annule pour les valeurs de r supérieures à la corde maximale de l'objet et son intensité est proportionnelle au volume de matière. La figure 2 permet d'illustrer cette dernière propriété, le rapport des intensités entre le modèle d'agrégation et la particule dense qui le contient est égal au rapport des volumes de matière. Ce sont ces deux paramètres $I_{\max}$ et $r_{\max}$ qui permettront de mettre en évidence l'extension bidimensionnelle des agrégats que nous avons observés.

4.3 MISE EN ÉVIDENCE DE LA STRUCTURE FRACTALE DES AGRÉGATS. — La mise en évidence de la structure fractale des agrégats peut se faire à partir des équations (1) ou (5).

Il s'agit alors de définir $I_0(s)$ et $\gamma_0(r)$.

— Soit on a accès à la distribution expérimentale $I_0(s)$.

— Soit on connaît la taille et la forme des unités de base et il est alors aisé de simuler $I_0(s)$.

Dans ces deux cas, D_F est obtenue dans le domaine moyen par l'équation

$$\text{Log} \frac{I_N(s)}{I_0(s)} = - D_F \text{Log}(s). \quad (6)$$

Dans l'hypothèse où les unités de base sont très petites, $\gamma_0(r)$ est assimilable à une Dirac et il vient :

$$\gamma(r) \simeq r^{D_F-3}. \quad (7)$$

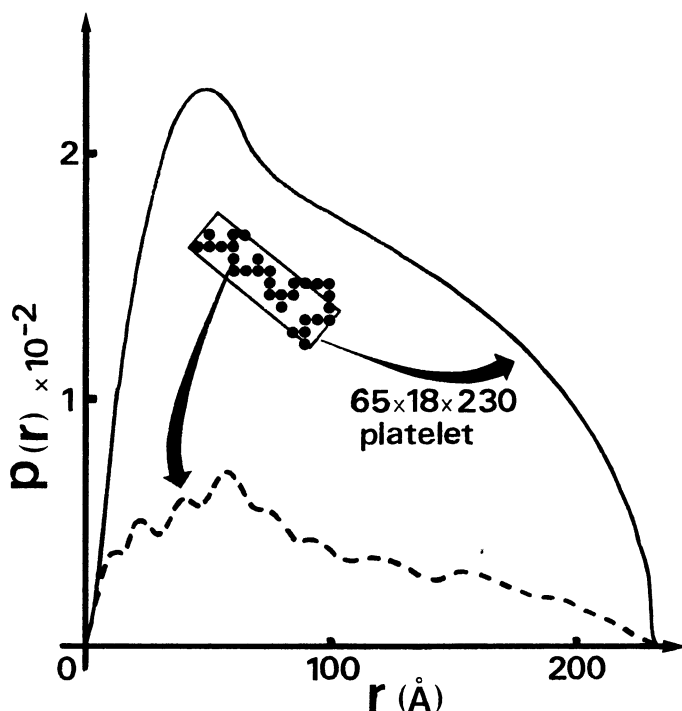


Fig. 2. — Comparaison entre la distribution $P(r)$ théorique d'un agrégat de sphères de 9 Å de rayon (---) et celle d'une plaquette dense le contenant (—).

[Comparison between the computed $P(r)$ distribution of the 9 Å sphere radius cluster (---) and the $P(r)$ distribution of the dense platelet (—).]

Cette loi d'association traduit la fractalité d'un système à condition que le domaine où elle est observable ait une extension suffisante. Nous reviendrons sur ce point au cours de l'exposé des résultats.

5. Résultats.

5.1 SOLUTION D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM $\text{Al}(\text{OH})_{2,5}$ ENTRE 0 ET 100" DE VIEILLISSEMENT.

5.1.1. — Cette solution présente une turbidité très faible, son aspect bleuté traduit le fait que les particules colloïdales contenues dans cette solution ont des tailles de l'ordre de la centaine d'angströms. Pour ce taux de neutralisation, nous savons d'après les résultats de la R.M.N. que la solution fraîche renferme uniquement le polymère Al_{13} qui se présente pour 25 % sous forme isolée et pour 75 % sous forme d'agrégats formant le gel colloïdal.

La détermination de la structure de ces agrégats est obtenue à partir de la transformée de Fourier de l'intensité expérimentale $I_N(s)$, équation (4) du paragraphe 4.2. Pour éviter les oscillations de fin de série lors de la transformation de Fourier, il est nécessaire d'extrapoler les données expérimentales d'une part jusqu'à l'origine par une loi de la forme :

$$I_N(s) = I_0(s) \exp(-Ks^2)$$

et d'autre part vers les grandes valeurs de s par une loi de la forme :

$$s^4 I_N(s) = \text{Cte.}$$

dont la constante est déterminée expérimentalement dans le domaine de Porod.

La fonction $\gamma(r)$ ainsi obtenue permet de calculer les distributions $f(r)$ et $P(r)$.

La fonction $f(r)$, figure 3, qui est maximale pour $r = 8$ Å puis qui décroît rapidement et présente une première modulation à 40 Å environ est significative d'une association où les particules élémentaires sont de petite taille et bien individualisées, c'est-à-dire qu'elles ne forment pas un arrangement compact aux premiers voisins.

Par modélisation, on obtient une taille de particule sphérique de 9 Å environ. Par rapport aux mesures effectuées précédemment sur les polymères isolés [13], le passage de 12,5 Å à 9 Å peut être attribué à la compaction de la couche diffuse de contre-ions Cl^- due à l'association. La distribution $P(r)$ présente entre 0 et 180 Å une série de maxima qui sont typiques d'une structure d'agrégats formés par l'association d'unités plus petites, figure 4 courbe 1. La valeur faible de l'intensité au maximum de la courbe puis la forme générale de sa décroissance jusqu'à 400 Å sont caractéristiques d'un système se développant à 2 dimensions avec une structure locale linéaire.

La présence des oscillations qui modulent la partie décroissante de cette courbe au-delà de 200 Å est sûrement attribuable à la précision sur la statistique de comptage pour cet échantillon très faiblement diffusant. Nous rappelons que pour s'affranchir de

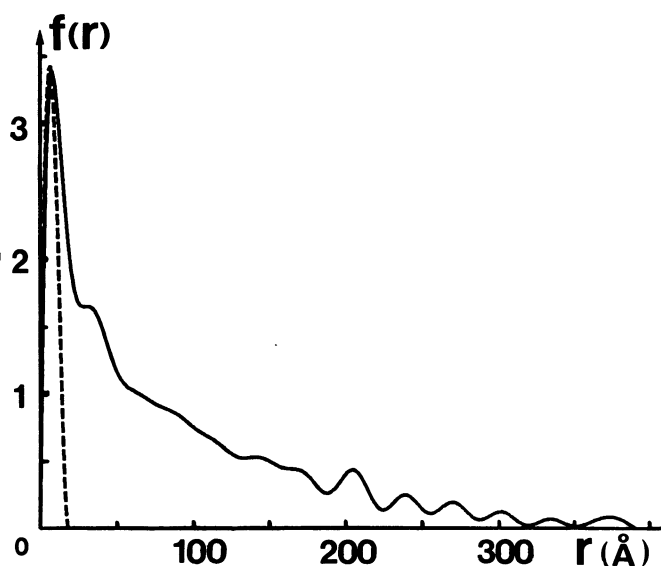


Fig. 3. — Comparaison entre la distribution $f(r)$ expérimentale (—) de $\text{Al}(\text{OH})_{2,5}$ avec la distribution $f(r)$ théorique de sphères isolées de 9 Å de rayon (---).

[Comparison of the function $f(r) = P(r)/r$ of $\text{Al}(\text{OH})_{2,5}$ (—) and a sphere with radius $r = 9$ Å (---).]

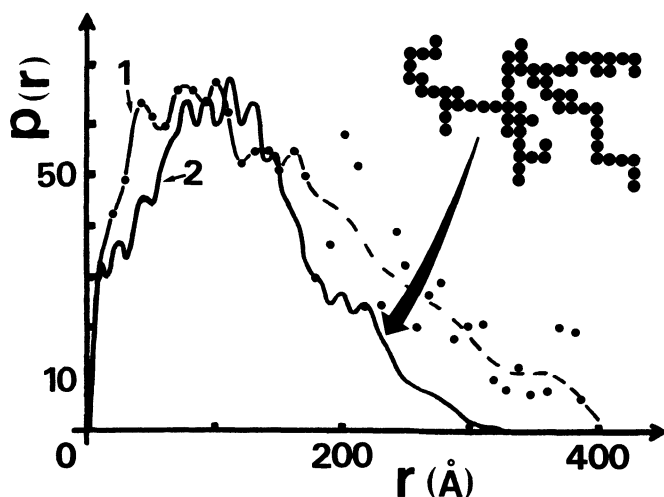


Fig. 4. — Courbe 1 (---) : Distribution $P(r)$ expérimentale de $\text{Al}(\text{OH})_{2,5}$. Courbe 2 (—) : Distribution $P(r)$ théorique calculée pour le modèle d'agrégation constitué de sphères de 9 Å de rayon.

[Curve 1 (---) : Experimental distance distribution $P(r)$ of $\text{Al}(\text{OH})_{2,5}$. Curve 2 (—) : The computed $P(r)$ distribution of the 9 Å sphere radius cluster.]

l'évolution de la structure avec le vieillissement, nous avons été obligés de réduire les temps de comptage à 100 secondes.

Une configuration particulière, à 60 particules de 9 Å de rayon, issue d'un modèle de diffusion limitée par collage d'amas [3, 4], représentée sur la figure 4, conduit à la fonction $P(r)$ représentée sur la courbe 2. Pour rendre compte exactement de la courbe expérimentale, il faudrait tenir compte d'un très grand nombre de configurations locales différentes construites selon ce modèle d'agrégation et de la distribution en taille des amas.

Cette simulation, bien que correspondant à un modèle d'organisation locale particulier, illustre clairement la structure de principe des agrégats observés.

5.1.2 Dimension fractale de l'agrégat. — La courbe 1 de la figure 5, $\log(I(s)) = f(\log(s))$, qui découle des équations (1) et (2), présente une partie linéaire pour $50 \text{ Å} < s^{-1} < 500 \text{ Å}$ dont la pente est la dimension fractale :

$$D_F = 1,57 \pm 0,03.$$

En tenant compte de la dimension de l'unité de base, l'expression (6) conduit à la courbe 2 de la figure 5. La dimension fractale effective est alors :

$$D_F = 1,42 \pm 0,03.$$

La différence entre les 2 valeurs de D_F montre qu'à l'échelle d'observation de la D.P.A.X. on ne peut pas négliger la dimension de l'unité de base lorsque cette dernière a un diamètre supérieur ou égal à 20 Å.

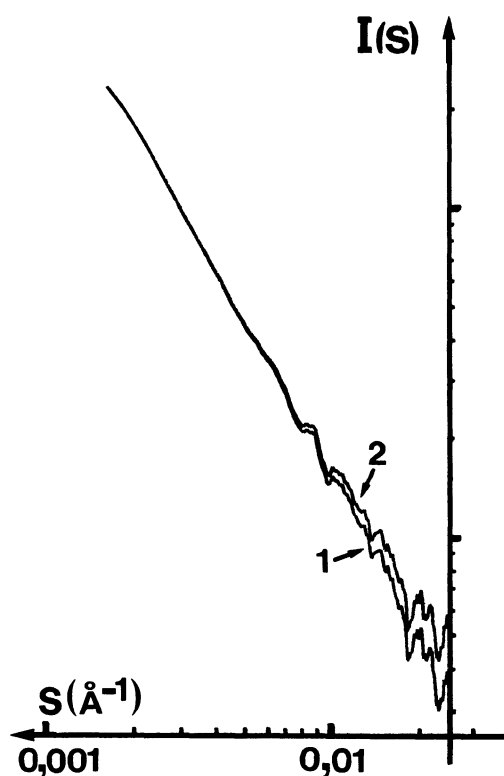


Fig. 5. — Loi d'échelle expérimentale (courbe 1) et loi d'échelle expérimentale corrigée des unités de base de 9 Å de rayon (courbe 2).

[The plots show the experimental power-law obtained from the scattering data, curve 1, and the power-law obtained after the correction of the subunit size effect, curve 2.]

L'expérience a montré qu'il faut tenir compte de cet effet de taille dès que le diamètre des unités de base est supérieur à 10 Å. La valeur expérimentale $D_F = 1,42$ confirme le modèle d'agrégation envisagé avec des amas à croissance bidimensionnelle. L'unité de base qui est ici le polymère Al_{13} , assimilable à une sphère du point de vue de la diffusion à cause de sa petite taille, présente en fait, comme le montre la figure 1, une anisotropie structurale à l'échelle de l'organisation des octaèdres qui peut induire des interactions préférentielles entre ces polymères. Ceci expliquerait le développement bidimensionnel de l'agrégation.

5.2 SOLUTION D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM $\text{Al}(\text{OH})_3$.

— Le taux d'hydrolyse de cette solution correspond à une sursaturation par rapport au trihydroxyde d'aluminium, amorphe ou cristallisé.

Contrairement à la solution $\text{Al}(\text{OH})_{2,5}$, celle-ci présente une très forte turbidité ; les particules colloïdales forment des flocons visibles à l'œil nu, d'où son aspect laiteux.

5.2.1 Description des particules diffusantes. — La courbe $P(r)$ (Fig. 6) est plus intense et moins dissymétrique que dans le cas précédent ; pour une corde maximale analogue à celle obtenue pour le P.C.B.A.

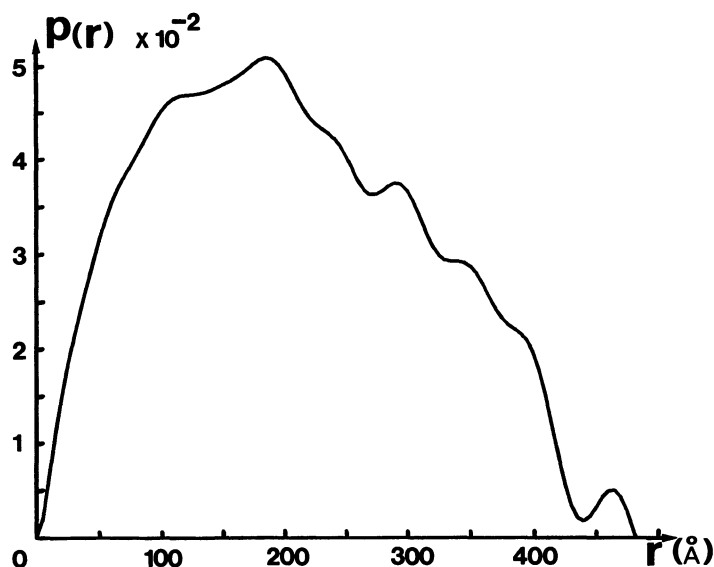


Fig. 6. — Distribution expérimentale, $P(r)$, de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

[Experimental distance distribution function $P(r)$ of $\text{Al}(\text{OH})_3$.]

$x = 2,5$, elle indique que la solution de $x = 3$ est formée de particules beaucoup plus denses. L'intensité de cette distribution nous permet de préciser qu'à l'échelle des rayons X ces particules ne sont pas isotropes dans les trois dimensions mais auraient plutôt une forme de plaquette. L'épaisseur moyenne c de ces plaquettes est déterminée expérimentalement par la pente de la courbe caractéristique $\text{Log}(s^2 I(s)) = f(s^2)$, [15], soit $c = 15 \text{ Å}$. Il ne s'agit plus dans ce cas d'une agrégation de particules sphériques bien individualisée mais la comparaison entre la courbe $P(r)$ issue de l'expérience et celle calculée à partir d'un modèle géométrique de disque de 400 Å de diamètre et de 15 Å d'épaisseur indique que les particules de P.C.B.A. $x = 3$ ne sont pas tout à fait denses et doivent être formées par l'association de type « mosaïque » de zones de densité homogène qui ne sont plus assimilables aux polymères Al_{13} .

5.2.2 Etude des courbes $\text{Log } I(s) = f[\text{Log}(s)]$. — La figure 7 met en évidence premièrement que l'intensité diffusée par une plaquette décroît effectivement comme s^{-2} uniquement pour un objet infiniment mince (courbe 1). Dès que l'objet diffusant n'est plus strictement bidimensionnel (courbe 2), on constate que la partie linéaire de pente égale à -2 apparaît dans un domaine beaucoup plus restreint. Ensuite, au fur et à mesure que les valeurs de s augmentent, la courbure s'accroît pour rejoindre une pente de -4 dans le domaine de Porod.

Cette observation montre que, pour s'affranchir de l'effet lié à l'épaisseur des lamelles, on doit utiliser la partie linéaire de la courbe expérimentale dans le domaine limité sur le graphique par les 2 traits verticaux (courbe 3). La pente expérimentale est alors égale

à :

$$1,92 \pm 0,03.$$

Cette valeur signifie que les particules observées ne sont pas uniformément denses mais doivent être considérées comme des associations dans le plan de particules plus petites qui sont reliées entre elles par des zones de beaucoup plus faible densité électronique (correspondant, par exemple, à des liaisons hydrogène).

6. Conclusion.

La D.P.A.X. associée au rayonnement synchrotron est une méthode très performante pour étudier les structures dans les systèmes en évolution car elle permet de travailler *in situ* avec des temps d'acquisition de spectres de l'ordre de quelques dizaines de secondes. L'application de cette technique à l'étude des hydroxydes d'aluminium de type $\text{Al}(\text{OH})_{2,5}$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$ a permis de déterminer les structures des espèces colloïdales présentes dans ces solutions avant l'apparition des premiers germes cristallins.

Les résultats obtenus traduisent l'existence de régimes d'agrégation différents en fonction du taux de neutralisation. Les particules colloïdales du P.C.B.A. $x = 2,5$ sont formées par l'association en chaînes ramifiées des polymères Al_{13} qui avaient été mis en évidence, par D.P.A.X. et R.M.N. de Al^{27} , à l'état dilué sur le P.C.B.A. $x = 2$ en 1982 [13]. Les agrégats ainsi formés ont une taille moyenne de 400 Å et sont caractérisés par une dimension fractale de $1,42$ dans la gamme d'échelle $20\text{--}1\,000 \text{ Å}$. Pour le P.C.B.A. $x = 3$, l'échelle de la D.P.A.X. ne permet pas de connaître la structure des floccs blanchâtres qui

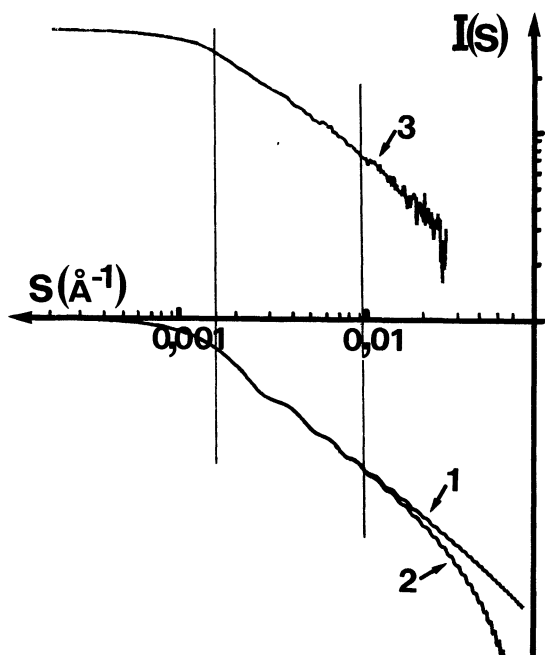


Fig. 7. — Courbes $I(s)$ en fonction de s pour des plaquettes prismatiques de même surface basale ($400 \times 400 \text{ \AA}$) et d'épaisseur variable 1 : $c = 0,1 \text{ \AA}$; 2 : $c = 15 \text{ \AA}$; 3 : courbe expérimentale de Al(OH)_3 .

[$I(s)$ versus s plot for various lamellar particles of the same basal plane ($400 \times 400 \text{ \AA}$) and varying thickness. 1 : $c = 0.1 \text{ \AA}$; 2 : $c = 15 \text{ \AA}$; 3 is the experimental plot of Al(OH)_3 .]

apparaissent mais elle révèle que les particules les constituant sont des plaquettes minces de $15 \text{ \AA}$ d'épaisseur formées par l'association, semblable à une mosaïque, d'unités plus petites qui ne sont plus assimilables aux polymères Al_{13} . Ce type d'association conduit à une densification des objets diffusants qui se traduit par une pente proche de -2 dans le domaine moyen de la courbe de diffusion.

La poursuite de ces travaux comprend une étude cinétique des différentes solutions de P.C.B.A. de $x = 2$ à $x = 3$, par D.P.A.X. et R.M.N. de Al^{27} , afin de suivre à deux échelles différentes les premières étapes de la formation des germes cristallins [14, 17]. En tant qu'agent de coagulation dans le traitement des eaux, il est nécessaire aussi de déterminer la structure du P.C.B.A. $x = 2,5$, entre $1\,000$ et $5\,000 \text{ \AA}$, afin d'essayer de relier l'efficacité spécifique de celui-ci avec sa structure très ramifiée.

En ce qui concerne l'interprétation des données de la D.P.A.X., nous insisterons sur la nécessité d'une exploitation complète des données, c'est-à-dire la détermination de la fonction de corrélation $\gamma(r)$ et de ses premiers moments afin de préciser la taille et la forme des unités élémentaires, leur mode d'association, la taille des agrégats formés. L'observation des lois d'échelle par D.P.A.X. nécessite l'utilisation de montages performants, tels que ceux du L.U.R.E. à Orsay, afin de pouvoir atteindre une gamme d'échelle assez large. Actuellement, cette gamme s'étend de 10 à $2\,000 \text{ \AA}$ et peut être ainsi directement relayée par la diffusion de la lumière. Pour des particules suffisamment petites par rapport à la dimension maximale observable, les expériences réalisées sur les nouveaux montages utilisant le faisceau synchrotron permettent, à elles seules, d'établir le caractère fractal d'une aggrégation. Dès que les unités élémentaires ont des rayons de giration supérieurs à $10 \text{ \AA}$ environ, la diffusion de la lumière doit venir compléter l'information obtenue avec les rayons X [8].

Remerciements.

Nous remercions toute l'équipe de L.U.R.E. et de l'Accélérateur Linéaire d'Orsay pour son assistance technique et plus particulièrement le Docteur Vachette, responsable du montage D. 11.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du G. S. « Traitement Chimique des Eaux ».

References

- [1] MANDELBROT, B. B., *Fractals, Form, Chance and Dimension* (Freeman, San Francisco) 1977.
- [2] WITTEN, T. A. and SANDER, L. M., *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 1400.
- [3] KOLB, M., BOTET, R. and JULIEN, R., *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 1123.
- [4] MEAKIN, P., *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 1119.
- [5] ALLAIN, C. and JOUHIER, B., *J. Physique* **44** (1983) 1421.
- [6] WEITZ, D. and OLIVERA, M., *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1433.
- [7] MATSUSHITA, M., SANO, M., HAYAKAWA, Y., HONJO, H. and SAWADA, Y., *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 286.
- [8] SCHAEFER, D. W., MARTIN, J. E., WILTZIUS, P., CANNELL, D., *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 2371.
- [9] SINHA, S. K., FRELTOFT, T., KJEMS, J., *Proc. Conf. Kinetics of Aggregation and Gelation Athens Ga.*, 1984.
- [10] BOTTERO, J. Y., CASES, J. M., FIESSINGER, F. and POIRIER, J. E., *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 2933.
- [11] FRIPIAT, J., PENNEQUIN, M., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **244** (1965) 1655.
- [12] BALE, H. D., SCHMIDT, P. W., *J. Chem. Phys.* **31** (1959) 1612.
- [13] BOTTERO, J. Y., TCHOUBAR, D., CASES, J. M. and FIESSINGER, F., *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3667.
- [14] FRIPIAT, J. et al., in preparation.
- [15] GUINIER, A. and FOURNET, G., *Small Angle Scattering of X-Rays* (Wiley, New York) 1955.
- [16] GLATTER, O. and KRATKY, O., *Small Angle X-Ray Scattering* (Academic Press) 1982.
- [17] AXELOS, M., TCHOUBAR, D., BOTTERO, J. Y., FIESSINGER, F., in preparation.
- [18] WELLS, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, Fourth Edition (Clarendon Press Oxford) 1975, p. 436.