

Structure Locale de δ -FeOOH

PAR G. PATRAT, F. DE BERGEVIN, M. PERNET ET J. C. JOUBERT

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG,
166 X, 38042 Grenoble CÉDEX, France

(Reçu le 12 novembre 1981, accepté le 1 octobre 1982)

Abstract

Short-range order between 50% vacancies (\square) and 50% Fe on the Fe sites has been studied in the disordered compound iron hydrogenperoxide, δ -FeOOH, using powder X-ray diffuse scattering techniques. A preliminary treatment of the intensity was made in which the two Fe sites were considered as equivalent. Two conclusions were deduced: along the c axis, Fe cations can be nearest neighbours but their distance is 16% larger than the mean value obtained with the mean structure; along the c axis, the periodicity is $\text{Fe}\square\text{Fe}\square\dots$ on the sites separated by 4.56 Å. In a more accurate treatment the two Fe sites have been considered separately. To take into account the nearest-neighbour distance a local displacement $\pm\Delta$ of the Fe atoms from the mean positions along the c axis was introduced; a well defined chain structure of cations along the c axis was thus obtained. The best agreement between the calculated and the observed Fourier transform of the diffuse intensity was obtained when $\Delta = 0.60$ Å, which gives the shortest Fe–Fe distance 2.88 Å. From this calculation the first four experimental short-range-order parameters have been used to relate two adjacent chains and from this the intermixing of chains. A simple and remarkable arrangement between the chains has been found: in three pairs of adjacent chains, one pair is made up of two similar chains and the two other pairs of two different types of chains.

I. Introduction

Le composé δ -FeOOH est décrit dans une maille hexagonale $a = 2,95$, $c = 4,56$ Å et appartient au groupe d'espace $P\bar{3}m1$. Cette maille contient une unité de formule δ -FeOOH. Les oxygènes en site $2(d)$ [$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$; $z = 0,246$ (8)] forment une charpente hexagonale compacte. On y trouve des enchaînements d'octaèdres d'oxygènes reliés par une face commune et se propageant le long de c . Les atomes d'hydrogène sont dans le site $2(d)$ [$z' = 0,510$ (14)] qui remplit la moitié des lacunes tétraédriques de la charpente; ce site est statistiquement à demi occupé. Les atomes de fer sont

en $1(a)$ $(0,0,0)$ et $1(b)$ $(0,0,\frac{1}{2})$; ces deux sites remplissent toutes les lacunes octaédriques mais sont occupées partiellement à des taux égaux entre eux et valant $\frac{1}{2}$ (Fig. 1). Les positions des atomes de fer, oxygène, hydrogène ont été déterminées avec précision par des mesures de diffraction de neutrons. Ces mesures confirment que les ions fer sont localisés uniquement en sites octaédriques.

Les paramètres thermiques B sont différents pour les deux sites de fer: $B_{\text{Fe}}[1(a)] = 0,47$ Å², $B_{\text{Fe}}[1(b)] = 1,24$ Å² (Pernet, Joubert, Patrat & de Bergevin, 1982).

Nous nous intéressons ici à l'ordre entre Fe et lacunes (\square) en proportions égales sur les sites $1(a)$ et $1(b)$. Aucune réflexion de Bragg, ni aux rayons X, ni aux neutrons, ne permet de déceler un ordre à grande distance. Cependant un diagramme de rayons X permet de mettre en évidence une répartition non uniforme et très marquée de la diffusion. Signalons qu'il n'est pas possible de former des monocristaux de ce composé instable à haute température. Nous avons donc entrepris de déterminer l'arrangement local des ions Fe par rapport aux lacunes dans δ -FeOOH au moyen d'enregistrement de la diffusion des rayons X sur poudre.

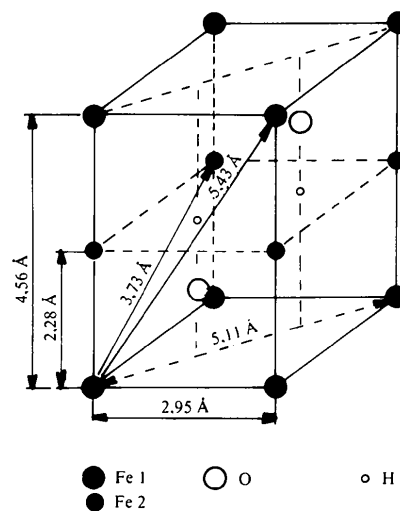


Fig. 1. Structure moyenne de δ -FeOOH (écart-type $\sim 0,01$ Å).

II. Partie expérimentale

1. Préparation

Notre échantillon a été préparé de façon suivante: la précipitation par la soude de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ à partir d'une solution de chlorure ferreux a été effectuée sous atmosphère d'azote. Le précipité obtenu oxydé avec une solution de 15% d' H_2O_2 à une température de 313–323 K se transforme en δ -FeOOH qui est lavé puis séché sous P_2O_5 . L'analyse chimique donne un pourcentage de fer égal à 61,11% pour une valeur théorique de 62,85%.

L'échantillon utilisé a été contrôlé par diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre de Guinier. Les diagrammes présentent cinq raies caractéristiques du composé, de largeur normale, associées à un fond continu intense en dehors des réflexions de Bragg.

2. Mesures

La diffusion des rayons X a été mesurée au moyen d'un diffractomètre à poudre sur lequel l'échantillon était sous vide, ce qui évite la diffusion par l'air. La mesure a été opérée à la radiation monochromatique $\text{Co K}\alpha$, produite par un tube de 1,5 kW, en plaçant le monochromateur à lame de graphite courbe après l'échantillon: la diffusion Compton est ainsi en partie éliminée. La mesure a été faite en pas à pas, par pas de 5/100 de degré, de 6 à 55° en θ , à raison de une minute par point. Nous avons interpolé l'intensité diffuse sous les réflexions de Bragg. L'erreur ainsi commise est relativement faible compte tenu de l'importance de la diffusion. Nous avons ramené à une échelle absolue l'intensité diffuse en mesurant dans les mêmes conditions de puissance et de collimation les réflexions de Bragg d'un échantillon de nickel en poudre. Le facteur de normalisation est déterminé avec une précision $\leq 4\%$.

III. Traitement simplifié des résultats

Les deux sites occupés par le fer peuvent être regroupés en un seul réseau de Bravais de périodicité \mathbf{a} , $\mathbf{c}/2$. Nous profitons ainsi du fait que ces deux positions ont même taux d'occupations, mais nous négligeons la différence entre leurs facteurs de Debye–Waller. On peut alors appliquer à ce réseau unique les formules usuelles pour la détermination des paramètres d'ordre à courte distance et de corrélation de déplacement.

1. Rappels théoriques

Nous appelons $I(s)$ l'intensité de diffusion normalisée et corrigée de la diffusion thermique et pseudo-thermique (Brunel & de Bergevin, 1969; Warren,

Averbach & Roberts, 1951). Dans le cas d'un diagramme de poudre cette intensité s'exprime ainsi:

$$I(s) = Nm^{\text{Fe}}m^{\square}f_{\text{Fe}}^2 \left\{ 1 + \sum_{i=1}^{\infty} c_i \alpha_i \frac{\sin(sr_i)}{sr_i} - \sum_{i=1}^{\infty} c_i \beta_i \left[\frac{\sin(sr_i)}{sr_i} - \cos(sr_i) \right] - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{f_0}{f_{\text{Fe}}} \frac{1}{m^{\square}m^{\text{Fe}}} c_j \varepsilon_j^{\text{FeO}} \left[\frac{\sin(sr_j)}{sr_j} - \cos(sr_j) \right] \right\} \quad (1)$$

où m^{Fe} et m^{\square} sont les proportions de Fe^{3+} et \square sur le même réseau, $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, N est le nombre d'atomes concernés par le désordre, i décrit les liaisons cation–cation, j décrit les liaisons cation–anion, $\alpha_i = 1 - P_i^{\text{Fe}\square} / m^{\square}$ est le paramètre d'ordre à courte distance pour les i^{e} voisins, $P_i^{\text{Fe}\square}$ est la probabilité de trouver une lacune à une distance r_i d'un atome de fer, c_i est le nombre d'atomes i^{e} voisins d'un atome origine, β_i est le coefficient d'effet de charge c'est-à-dire:

$$\beta_i = \left(\frac{m^{\text{Fe}}}{m^{\square}} + \alpha_i \right) \varepsilon_i^{\text{FeFe}}; \quad \varepsilon_i^{\text{FeFe}} = \frac{r_i^{\text{FeFe}} - \langle r_i^{\text{FeFe}} \rangle}{\langle r_i^{\text{FeFe}} \rangle},$$

c_j est le nombre d'anions oxygène j^{e} voisins d'un ion fer, $\varepsilon_j^{\text{FeO}}$ représente les variations locales des distances interatomiques anion–cation, selon la nature du cation.

2. Calcul des paramètres

On utilise en pratique:

$$K(s) = \frac{I(s)}{Nm^{\text{Fe}}m^{\square}f_{\text{Fe}}^2} - 1$$

et sa transformée de Fourier radiale $G(r)$.

$$G(r) = \int_{s_{\text{min}}}^{s_{\text{max}}} s P(s) K(s) \sin(sr) ds.$$

$P(s)$ est une fonction de pondération; s_{min} et s_{max} définissent le domaine mesuré. Par la méthode des moindres carrés, on ajuste les paramètres α_i , β_i et ε_j pour obtenir la concordance entre les valeurs de $G(r)$ d'une part expérimentale, d'autre part calculée au moyen des paramètres. Les facteurs de diffusion f_{Fe} ont été corrigés des dispersions f' et f'' (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974). Le domaine réciproque s utilisé est compris entre 0,85 et 5 \AA^{-1} . Les valeurs de $G(r)$ ont été mesurées et calculées dans le domaine r compris entre 0,2 et 6 \AA .

Les paramètres d'ordre à courte distance obtenus par affinement et permettant de dégrossir le problème sont donnés dans le Tableau 1.

L'affinement des paramètres pour les plus proches voisins (2,28 \AA le long de \mathbf{c}) fait apparaître une valeur de α_1 positive, +0,41, ce qui signifie qu'il existe des

Tableau 1. Paramètres d'ordre à courte distance obtenus avec le traitement simplifié

<i>i</i>	<i>r_i</i> (Å)	<i>c_i</i>	<i>α_i</i>	<i>ε_i</i>
1	2,28	2	+0,41	$\epsilon^{FeFe} = 0,16$
2	2,95	6	-0,34	
3	3,73	12	+0,12	
4	4,56	2	-1	
5	5,11	6	+0,22	
FeO	2,12	6		$\epsilon^{FeO} = -0,08$

liaisons FeFe entre premiers voisins. La valeur de $\epsilon_{2,28\text{Å}}^{FeFe}$ est positive et très grande ce qui signifie que la distance entre ces fers est plus grande (de 16%) que la distance moyenne 2,28 Å.

Ce premier résultat indique la présence de liaisons FeFe entre premiers voisins. Une distance aussi courte que 2,28 Å aurait été invraisemblable, mais il faut remarquer que la distance obtenue avec $\epsilon_{2,28\text{Å}}^{FeFe}$ (2,65 Å) est encore courte puisque la distance trouvée dans Fe₂O₃ pour des sites octaédriques disposés de la même manière est de 2,88 Å. On remarquera aussi que la formule (1) est une approximation du premier ordre par rapport aux déplacements ϵ ; on peut donc douter de sa validité lorsque ces derniers sont aussi grands.

C'est pourquoi nous avons effectué un deuxième traitement des résultats en remplaçant le site 1(b) par un site d'ordre double 2(c) ($00\frac{1}{2} \pm \Delta$), Fig. 2, affecté d'un taux d'occupation deux fois moindre; ceci est suggéré par le fort facteur de Debye-Waller de ces atomes de fer sur le site 1(b). Ce paramètre Δ est le déplacement local entre ions fer, introduit pour prendre en compte les résultats préliminaires.

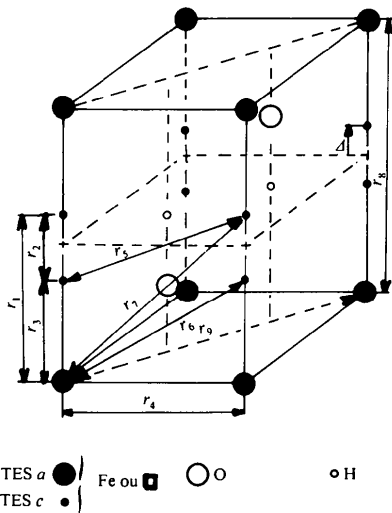


Fig. 2. Structure moyenne dans l'hypothèse du dédoublement des sites (b) en sites (c).

IV. Traitement dans l'hypothèse du dédoublement des sites 1(b)

1. Rappels

Il n'est plus possible de considérer que les Fe et les □ sont répartis sur un seul réseau.

Nous empruntons à Hayakawa & Cohen (1975) les formules qui s'appliquent au cas où le désordre occupe plusieurs sous réseaux. Si *j* et *l* désignent des éléments chimiques, *r* une distance interatomique, et μ et ν les positions respectivement origine et extrémité de *r*, on peut définir un paramètre d'ordre

$$\alpha^{jl}(\mathbf{r}) = 1 - \frac{P_{\mu\nu}^{jl}(\mathbf{r})}{m_{\nu}^l}$$

où $P_{\mu\nu}^{jl}$ est la probabilité d'avoir un atome de type *l* à l'extrémité de *r* si un atome *j* est à l'origine; m_{ν}^l est la proportion d'atomes *l* sur la position ν . Nous n'avons à considérer ici que deux éléments, Fe et □. Dans ce cas l'intensité de Laue (c'est-à-dire la moyenne de la diffusion) s'écrit:

$$I_L(s) = N \sum_{\mu} m_{\mu}^{Fe} m_{\mu}^{\square} f_{Fe}^2(s)$$

où *N* est le nombre de mailles concernées par le désordre et μ est sommé toutes les positions équivalentes de tous les sites d'une maille participant au désordre. La diffusion due à l'ordre à courte distance peut s'exprimer au moyen des seuls $\alpha^{Fe\square}$

$$I(s) = I_L(s) \sum_{\mathbf{r}_i} \left[\frac{m_{\mu}^{Fe} m_{\nu}^{\square} \alpha_{\mu\nu}^{Fe\square}(\mathbf{r}_i)}{\sum_{\mu'} m_{\mu'}^{Fe} m_{\mu'}^{\square}} \right] \exp(is\mathbf{r}_i).$$

Dans cette formule chaque valeur de \mathbf{r}_i implique μ et ν et on somme sur les vecteurs \mathbf{r}_i ayant leur origine dans une seule maille. La sommation sur μ' est la même que dans $I_L(s)$.

On peut remarquer que, si $n_{\mu\nu}^{Fe\square}$ représente la proportion des liaisons $\mu\nu$ occupées par Fe□, nous avons:

$$n_{\mu\nu}^{FeFe} = m_{\mu}^{Fe} - n_{\mu\nu}^{Fe\square} = m_{\nu}^{Fe} - n_{\nu\mu}^{Fe\square}.$$

Ceci entraîne que l'on peut définir un paramètre d'ordre α_i unique pour \mathbf{r}_i et $-\mathbf{r}_i$, tel que

$$\begin{aligned} \alpha_i \sum_{\mu'} m_{\mu'}^{Fe} n_{\mu'}^{\square} &= m_{\mu}^{Fe} m_{\nu}^{\square} \alpha_{\mu\nu}^{Fe\square}(\mathbf{r}_i) \\ &= m_{\nu}^{Fe} m_{\mu}^{\square} \alpha_{\nu\mu}^{Fe\square}(-\mathbf{r}_i). \end{aligned}$$

L'intensité d'un diagramme de poudre est

$$I(s) = I_L(s) \sum_l c_l \alpha_l \frac{\sin_l s r_l}{s r_l}$$

(pour le seul ordre à courte distance). c_i désigne le nombre par maille de liaisons équivalentes à r_i en comptant deux vecteurs opposés comme équivalents.

En ce qui concerne δ -FeOOH nous avons:

$$m_a^{\text{Fe}} = \frac{1}{2}, m_a^{\square} = \frac{1}{2}, m_c^{\text{Fe}} = \frac{1}{4}, m_c^{\square} = \frac{3}{4}$$

$$I_L(\mathbf{s}) = Nm_a^{\text{Fe}} m_a^{\square} f_{\text{Fe}}^2 + 2Nm_c^{\text{Fe}} m_c^{\square} f_{\text{Fe}}^2 = L f_{\text{Fe}}^2$$

$$K(\mathbf{s}) = \frac{I(\mathbf{s})}{I_L(\mathbf{s})} - 1$$

$$= \sum_{i \neq 0} c_i \alpha_{aa,i} \frac{\sin sr_i}{sr_i} + \sum_i c_i \alpha_{ac,i} \frac{\sin sr_i}{sr_i}$$

$$\alpha_{aa,i} = \frac{m_a^{\text{Fe}} m_a^{\square}}{L} \left(1 - \frac{p_{aa,i}^{\text{Fe}\square}}{m_a^{\square}} \right)$$

$$\alpha_{ac,i} = m_a^{\text{Fe}} m_c^{\square} \left(1 - \frac{p_{ac,i}^{\text{Fe}\square}}{m_c^{\square}} \right)$$

$$\alpha_{cc,i} = \frac{m_c^{\text{Fe}} m_c^{\square}}{L} \left(1 - \frac{p_{cc}^{\text{Fe}\square}}{m_c^{\square}} \right).$$

2. Contraintes imposées aux paramètres d'ordre

Le traitement préliminaire avait donné, pour le vecteur \mathbf{c} , une valeur du paramètre d'ordre $\alpha_{(4,56\text{Å})}$ voisine de -1 . Cette zone de la transformée de Fourier des intensités diffusées n'était pas encombrée de proches voisins. Nous pouvons donc avoir confiance dans la valeur obtenue. Cette valeur de α implique qu'un ion Fe^{3+} soit entouré de deux lacunes à la distance \mathbf{c} et réciproquement.

Pour respecter les proportions $m_c^{\text{Fe}} = \frac{1}{4}$; $m_c^{\square} = \frac{3}{4}$, les positions $2(c)$ séparées de 2Δ ne peuvent être occupées que par $\square\square$ ou $\square\text{Fe}$. La valeur escomptée de Δ est en effet beaucoup trop faible ($\Delta = 0,37\text{Å}$ par le traitement

simplifié) pour autoriser la présence d'une paire FeFe; cela conduit à une contrainte:

$$\alpha_{cc}^{\text{Fe}\square}(2\Delta) = -\frac{1}{3}.$$

De même la distance séparant une position $1(a)$ de la position $2(c)$ la plus proche ($2,28 - \Delta$) Å est sûrement inférieure à $2,28\text{Å}$ et cette distance ne convient pas à une paire FeFe, donc $\alpha_{ac}^{\text{Fe}\square}(2,28 - \Delta) = -\frac{1}{3}$. Etant données les deux premières contraintes et la proportion des ions Fe sur les sites (c), cela conduit à la contrainte supplémentaire $\alpha_{ac}^{\text{Fe}\square}(2,28 + \Delta) = +\frac{1}{3}$.

À cause de ces contraintes l'arrangement sur une chaîne de cations parallèle à \mathbf{c} est entièrement déterminé à une inversion près par rapport au site $1(a)$, comme l'indique la Fig. 3.

3. Affinement du modèle trouvé

À partir de la transformée de Fourier de la diffusion $K(\mathbf{s})$ expérimentale, Fig. 4, nous avons entrepris deux séries d'affinements.

(a) En imposant un déboulement du site (c) de $\Delta = 0,37\text{Å}$, ce qui correspond à la distance $r_1 = 2,65\text{Å}$ trouvée dans l'affinement préliminaire.

(b) En imposant un déboulement du site (c) de $\Delta = 0,60\text{Å}$ qui correspond à $r_1 = 2,88\text{Å}$: qui est la distance FeFe entre premiers voisins rencontrée dans l'oxyde de fer Fe_2O_3 .

Les essais effectués en introduisant en plus un paramètre β sur les proches voisins ont été négatifs; ce paramètre a fortement tendance à faire diverger les paramètres laissés libres.

Les affinements effectués avec les deux valeurs de Δ en fixant $\beta_1 = 0$ donnent le résidu

$$\frac{\int [G_{\text{obs}}(r) - G_{\text{cal}}(r)]^2 dr}{\int G_{\text{obs}}^2(r) dr}$$

égal à 0,033 pour $\Delta = 0,60\text{Å}$ et 0,19 pour $\Delta = 0,37\text{Å}$

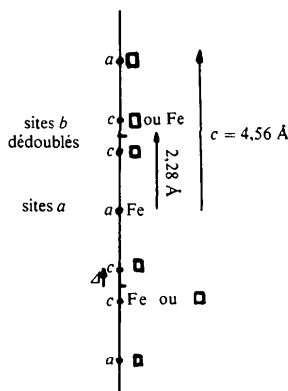


Fig. 3. Structure de chaîne de cations selon \mathbf{c} .

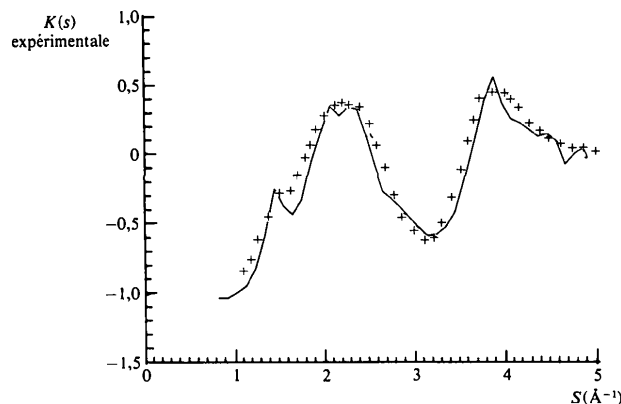


Fig. 4. Intensité diffusée expérimentale, normalisée, $K(\mathbf{s})$ — et $K(\mathbf{s})$ calculée avec les paramètres affinés avec $\Delta = 0,60\text{Å}$ +.

(G_{obs} = transformée de Fourier observée), Fig. 5. Dans ces affinements, les valeurs des α trouvées au paragraphe précédent ont été laissées fixes. Malgré ces contraintes, imposées par le modèle, l'accord entre transformée de Fourier observée et calculée est bon pour la valeur $\Delta = 0,60 \text{ \AA}$ (Fig. 5); nous retenons donc cette solution.

Le Tableau 2 indique les valeurs des paramètres d'ordre à courte distance obtenus. Nous avons représenté, Fig. 4, la courbe $K(s)$, intensité diffuse, théorique pour $\Delta = 0,60 \text{ \AA}$ et $K(s)$ expérimentale.

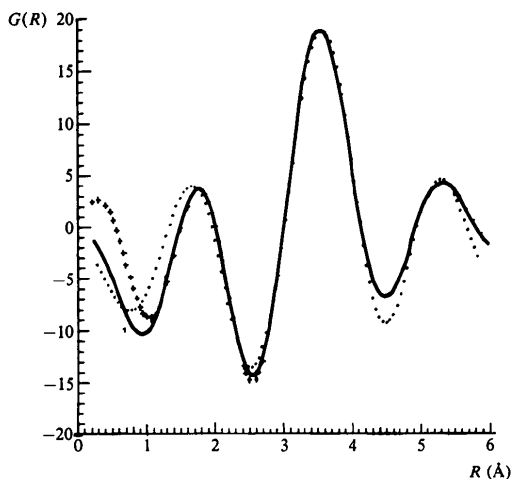


Fig. 5. Transformée de Fourier $G(R)$ de l'intensité diffusée: $-G(R)$ expérimentale; $+G(R)$ calculée avec $\Delta = 0,60 \text{ \AA}$; $\bullet G(R)$ calculée avec $\Delta = 0,37 \text{ \AA}$.

Tableau 2. Valeur des paramètres pour $\Delta = 0,60 \text{ \AA}$ (les valeurs soulignées correspondent aux contraintes, $i = 11$ correspondant à $r_8 - 2\Delta$, $i = 12$ à $r_8 + 2\Delta$)

i	$r_i (\text{Å})$	α_i^\dagger	$p_{\mu\nu}^{\text{FeO}}$
1	2,88	<u>+0,33</u>	$p_{aa}^{\text{FeO}} + p_{cc}^{\text{FeO}} = 1,28$ $p_{cc}^{\text{FeO}} = 1$ $p_{ac}^{\text{FeO}} = 0,53$ $p_{ac}^{\text{FeO}} = 0,67$
2	1,20	<u>-0,33</u>	
3	1,68	<u>-0,33</u>	
4	2,95	<u>-0,02</u>	
5	3,18	<u>-0,33</u>	
6	3,39	<u>+0,30</u>	
7	4,12	<u>+0,11</u>	
8	4,56	<u>-1</u>	
9	5,11	<u>+0,5</u>	
10	5,43	<u>+0,09</u>	
11	3,36	<u>-0,33</u>	
12	5,76	<u>-0,33</u>	
0	2,12	$\epsilon^{\text{FeO}} = -0,045$	

$R = 0,033$

* Deux types de liaisons existent à 2,95 Å.

† La précision sur les paramètres est difficile à évaluer car l'affinement est fait sur la transformée de Fourier radiale. En supposant qu'il n'y avait pas d'erreur systématique, si l'on prend comme nombre d'informations indépendantes, le nombre de points mesurés, les erreurs sur les α_i sont $\leq 0,05$.

Le paramètre ϵ^{FeO} donne en principe la distance Fe—O, mais il existe trois types de distance Fe—O dans la structure moyenne: la moitié des distances fer—oxygène fait 2,12 Å, un quart fait 1,75 Å et un quart, 2,35 Å. Nous n'avons pas pu traiter séparément les trois paramètres de déplacements locaux Fe—O à cause des fortes corrélations. La valeur $\epsilon^{\text{FeO}} = -0,045$, indique qu'en moyenne les distances Fe—O sont plus courtes de 4,5% que les distances données par la structure moyenne.

4. Corrélation entre chaînes

Les translations et inversions de la chaîne décrite ci-dessus engendrent quatre types de chaînes numérotées 0, 1, 2, 3 (Fig. 6). Le problème maintenant posé est de savoir comment ces chaînes sont disposées sur le réseau hexagonal plan **a, b**. L'affinement a permis de déterminer les probabilités p^{FeO} pour les distances r_4, r_5, r_6, r_7 , séparant deux chaînes voisines (Fig. 2 et Tableau 3); d'autre part le Tableau 3 donne les valeurs théoriques de ces probabilités pour toutes les paires de chaînes possibles (il suffit que ceci soit fait pour une seule chaîne origine, ici 0). Les proportions des quatre types de paires, qui font coïncider au mieux les probabilités mesurées et théoriques, sont ajustées par moindres carrés car il y a quatre équations pour trois inconnues. On trouve ainsi que les paires (0-1) et (0-2) sont absentes et que les autres sont représentées dans les proportions:

$$0,36 \text{ pour } (0-0) \quad 0,64 \text{ pour } (0-3).$$

Les valeurs trouvées pour les quatre proportions sont donc très proches des valeurs remarquables

$$\frac{1}{3}, 0, 0, \frac{2}{3}$$

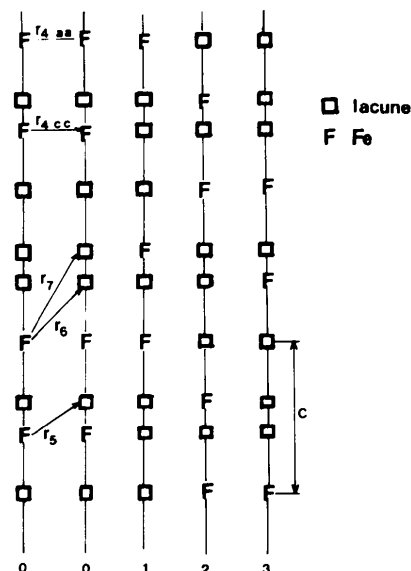


Fig. 6. Représentation des quatre types d'association de chaînes de cations possibles.

Tableau 3. Tableau des probabilités $P^{\text{Fe}\square}$ en fonction des vecteurs r_i considérés et du type d'association de chaînes

Par exemple $P_{\mu\nu(0-0)}^{\text{Fe}\square}$ exprime la probabilité d'avoir un fer sur le site μ et une lacune sur le site ν lorsqu'on associe deux chaînes de cations proches voisines du type (0-0), Fig. 7 ($\mu, \nu = a$ ou c).

r_i	$P_{\mu\nu(0-0)}^{\text{Fe}\square}$	$P_{\mu\nu(0-1)}^{\text{Fe}\square}$	$P_{\mu\nu(0-2)}^{\text{Fe}\square}$	$P_{\mu\nu(0-3)}^{\text{Fe}\square}$	$P^{\text{Fe}\square}$ expérimentale	$\frac{1}{3}P_{(0-0)}^{\text{Fe}\square} + \frac{2}{3}P_{(0-3)}^{\text{Fe}\square}$ calculée
$r_4(a-a)$ (2,95 Å)	0	0	1	1	1,28	1,33
$r_4(c-c)$ 2,95 Å	0	1	1	1		
$r_3(c-c)$ 3,18 Å	1	1	0	1	1	1
$r_6(a-c)$ 3,39 Å	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,53	0,66
$r_7(a-c)$ 4,12 Å	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	0,67	0,83

* La comparaison entre les probabilités $P^{\text{Fe}\square}$ théoriques et expérimentales n'est pas altérée pas les erreurs Δa_i donnés Tableau 2.

mais l'incertitude est supérieure à l'écart entre ces chiffres.

L'arrangement qui correspond à ces proportions est très vraisemblable: en effet les paires (0-1) et (0-2) amènent les Fe aux distances les plus courtes r_4 et r_3 , alors que les paires (0-3) les maintiennent plus éloignées. On s'attend donc à un nombre maximum de ces dernières; mais une propriété du réseau hexagonal (souvent baptisé triangulaire par les physiciens qui ont étudié ce problème) est l'impossibilité de dépasser la proportion $\frac{2}{3}$ pour les paires (0-3) (Wannier, 1950)

lorsqu'on dispose deux types d'objets étiquetés (0) et (3) sur ce réseau: on obtient au minimum $\frac{1}{3}$ de paires (0-0) ou (3-3), qui sont équivalentes pour le calcul ci-dessus. On sait de plus que cet optimum est réalisé pour une infinité de configurations.

Conclusion

L'étude de l'intensité diffusée nous a permis de déduire un modèle d'enchaînements des cations selon l'axe c de la structure. Nous avons ensuite déterminé un modèle local de structure pour δ -FeOOH; il correspond à un mélange de chaînes dans la proportion de $\frac{1}{3}$ de paire de chaînes adjacentes de même nature (0-0) pour $\frac{2}{3}$ de paire de chaînes proches voisines de nature différente (0-3), Fig. 6. De grandes similitudes existent entre cette structure locale et celle de α -Fe₂O₃: l'occupation selon l'axe c , des octaèdres d'oxygènes ayant une face en commun se fait avec la séquence FeFe□□... pour δ -FeOOH et FeFe□... pour α -Fe₂O₃, Fig. 7.

Références

- BRUNEL, M. & DE BERGEVIN, F. (1969). *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2011-2021.
 HAYAKAWA, M. & COHEN, J. B. (1975). *Acta Cryst.* A **31**, 635-645.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 PERNET, M., JOUBERT, J. C., PATRAT, G. & DE BERGEVIN, F. (1982). A paraître.
 WANNIER, G. H. (1950). *Phys. Rev.* **79**, 357-364.
 WARREN, B. E., AVERBACH, B. L. & ROBERTS, B. W. (1951). *J. Appl. Phys.* **22**, 1493-1496.

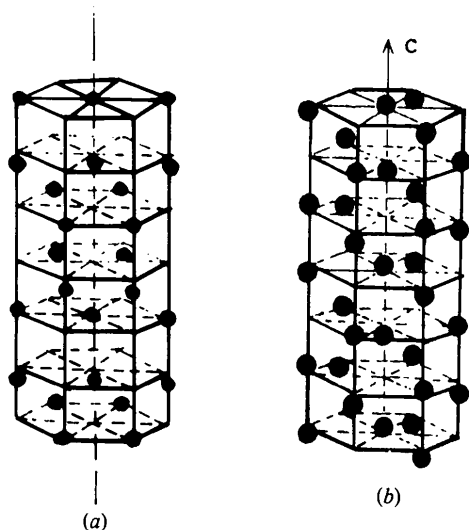


Fig. 7. Représentation de la structure locale de δ -FeOOH (a) comparée à la structure de α -Fe₂O₃ (b).