



**Contribution à l'étude des interactions ions-surfaces :
application aux systèmes Se(IV), Se(VI), U(VI) sur
TiO₂ rutile et Eu(III) sur dickite**

Sébastien Cremel

► **To cite this version:**

Sébastien Cremel. Contribution à l'étude des interactions ions-surfaces : application aux systèmes Se(IV), Se(VI), U(VI) sur TiO₂ rutile et Eu(III) sur dickite. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2007. Français. NNT : 2007NAN10085 . tel-01748275

HAL Id: tel-01748275

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748275>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement

Thèse
présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

En Chimie et Physico-chimie Moléculaires

par

Sébastien CREMEL

**Contribution à l'étude des interactions ions-
surfaces :
Application aux systèmes Se(IV), Se(VI), U(VI) sur
TiO₂ rutile et Eu(III) sur dickite.**

Membres du jury :

Présidente du jury :

Mme Marie-Odile SIMONNOT, Professeur, ENSIC, Nancy

Rapporteurs :

M. Jacques JUPILLE, Directeur de Recherche CNRS, Université Paris 6 et 7

M. Jean-Marie HERRMANN, Directeur de Recherche CNRS, Université Lyon 1

Examineurs :

M. Patrick MAUCHIEN, Docteur/Ingénieur CEA Saclay

M. Manuel DOSSOT, Maître de Conférences, Université Nancy 1

M. Jean-Jacques EHRHARDT, Directeur de recherche CNRS, Nancy



Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement

Thèse
présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

En Chimie et Physico-chimie Moléculaires

par

Sébastien CREMEL

**Contribution à l'étude des interactions ions-
surfaces :
Application aux systèmes Se(IV), Se(VI), U(VI) sur
TiO₂ rutile et Eu(III) sur dickite.**

Membres du jury :

Présidente du jury :

Mme Marie-Odile SIMONNOT, Professeur, ENSIC, Nancy

Rapporteurs :

M. Jacques JUPILLE, Directeur de Recherche CNRS, Université Paris 6 et 7

M. Jean-Marie HERRMANN, Directeur de Recherche CNRS, Université Lyon 1

Examineurs :

M. Patrick MAUCHIEN, Docteur/Ingénieur CEA Saclay

M. Manuel DOSSOT, Maître de Conférences, Université Nancy 1

M. Jean-Jacques EHRHARDT, Directeur de recherche CNRS, Nancy

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (UMR 7564). Je remercie Monsieur *Jean-Claude Block*, directeur de l'établissement pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Mes premières pensées vont à l'ensemble du personnel du LCPME, durant ces dernières années, j'y ai côtoyé des gens extraordinaires, trouvant en ces lieux une seconde famille. Mes travaux de recherche ne seraient pas ce qu'ils sont sans l'ambiance conviviale régnant au sein du laboratoire. Mes pensées sont remplies de souvenirs agréables et toute ma vie LCPME rimera avec ambiance sereine, franche camaraderie et fou-rires en pagaille. Je tiens à remercier particulièrement : *Jérôme Grausem* (look at the cow !), *Pascal Kissienne* (Van der Kiki Generator), *Didier Louber* (planteur master !), *Moustapha Abdelmoula* (ou devrais-je dire Zappabdelmoula !!), *Christelle Charbault* (sans toi le labo coule ;)), *Khalil Hanna* (mon camarade, un jour on la ferra...la révolution), *Fabien Gaboriaud* (tu as bien fais d'abandonner le ping-pong professionnel pour la recherche !), *Martine Mullet* (tu viens faire du vélo au Canada quand tu veux !), Jean-Paul Moulin (ma poire est meilleure que la tienne ;)), *Gérard Paquot* (record à battre : 3 étages à pied au 174 Rue Jeanne d'arc en une demi-heure top-chrono), *Jacques Lambert* (merci pour tout ce que tu m'a appris sur l'XPS et les plans rando en Suisse), *Marie Tercier* et *Jacqueline Druon* pour leur infinie gentillesse, *Jérôme Cortot* (le dealer de bons produits chimiques), *Patrick Bombardier* (« je ne connais plus personne en Kubota-Davidson »)....

Monsieur *Jean-Jacques Ehrhardt* a été mon encadrant de thèse, malgré ces charges et fonctions au sein du CNRS, il a su encadré cette thèse de toute son expérience. Merci pour sa confiance et son soutien dans la recherche d'un post-doc.

Monsieur *Manuel Dossot* a été mon co-encadrant de thèse et je lui exprime ma plus chaleureuse amitié. Ce fut un honneur pour moi d'être le premier thésard de cet enseignant-chercheur passionné, dynamique et enthousiasme en toute circonstance. Merci Manu, pour ces quatre années (DEA included), pour ta confiance, ton soutien et tes conseils avisés. C'est grâce à des personnalités comme la tienne que mon aspiration à devenir chercheur se trouve renforcée.

Un grand merci également au Professeur *Bernard Humbert* pour ces énormes compétences scientifiques et pédagogiques mais également pour son soutien et son aide précieuse notamment pour le post-doc canadien.

J'exprime ma plus profonde gratitude à Madame *Marie-Odile Simonnot* pour l'honneur qu'elle m'a fait d'accepter de prendre la présidence de mon jury de thèse. L'expression de ma gratitude va également à Messieurs *Jean-Marie Ehrmann* et *Jacques Jupille* d'avoir accepter d'assurer les rôles de rapporteurs de mes travaux. Ma reconnaissance cordiale va également à Monsieur *Patrick Mauchien* qui a accepté de juger mes travaux en tant que rapporteur.

Je tiens également à remercier mes collègues du monitorat en Pharmacie : Messieurs *Pierre Leroy* et *Jean-Claude Chevin* ainsi que *Stéphanie Marchand* qui m'ont permis de me confronté au monde impitoyable de l'enseignement supérieur.

Merci également à tous les doctorants/post-doc/stagiaires et autres qui ont croisés ma route au cours de ces années. Tout d'abord : *Nicolas Bion*, *Marie-Camille Jodin*, *Emmanuel Rinnert*,

Frédéric Demoisson, Cyril Delacôte, Hugues Aubriet, Germain « Gé » Gayrault, Meng-Huot Phe, Josiane Tachou-Konig, Anne Dellile. Puis la nouvelle génération, je pense particulièrement à Asfaw « bonhomme » Zegewe, la vedette en chef partie rejoindre le pays de la bière plate et des argiles blanches, Lucie « in the sky » Huguet, un jour je te promets on sauvera la planète ensemble, Emilie Sibottier, patrimoine du CNRS, Etienne Dague, Aurélie Goux, Lydie Tzanis (et son inséparable Toufic), Tchoub, Natalya Svenchenko, le p'tit Mathieu, Benoit Rush....

Enfin, je remercie tout particulièrement ma famille à qui je dois tant et sans qui rien de tout ceci n'aurait été possible. Ce mémoire est pour eux :

A ma mère : *Nicole*, mon père, *Pascal* et ma sœur *Fanny*. Ainsi qu'à mes grands-parents, *Emilien « Mimi » Fousse* et *Marie-Louise « Nini » Crémel*.

Sommaire

Sommaire	10
Avant-propos.....	18
Partie I :.....	24
Sorption des oxo-anions Se(IV) et Se(VI) sur TiO ₂ rutile monocristal et poudre	24
Chapitre I :	26
Etude bibliographique.....	26
1.Sorption aux interfaces solide/liquide	28
1.1 Enjeu de l'étude des phénomènes aux interfaces	28
1.2 Surface et interface / définition.....	28
1.3 Sorption, adsorption.....	29
1.4 Charge de surface, point de charge nulle et point isoélectrique	29
1.5 Les différents mécanismes de sorption aux interfaces solide/liquide.....	31
Précipitation/dissolution.....	32
Précipitation de surface.....	32
Echange d'ions	32
Adsorption par complexation de surface	33
1.6 Structure de la double couche.....	34
1.7 Les modèles MUSIC et CD-MUSIC	36
1.8 Modèle 2pKa	36
1.9 Code de calcul FITQEL	37
2. Choix et description des systèmes étudiés	38
2.1 Sélénium.....	38
a) Historique et applications.....	38
b) Propriétés chimiques.....	39
c) Le sélénium dans l'environnement	41
d) Risques toxicologiques et radiochimiques liés au sélénium	44
2.2 Uranyle	45
2.3 Europium	45
2.4 Le dioxyde de titane TiO ₂	46
2.5 Matrice verre.....	49
2.6 Dickite	50
Chapitre II :	60
Etude des monocristaux de rutile	60
1. Description des faces cristallines du rutile.....	62
1.1 Présentation de la face (110)	62
1.2 Présentation de la face (001)	65
2. Protocole de nettoyage.....	67
2.1 Protocole.....	67
2.2 Validation du protocole.....	68
3. Raman polarisé en champ lointain sur monocristaux de TiO ₂ rutile	70
3.1 Etude de symétrie de la maille rutile.....	70
3.2 Dénombrement des différents modes de vibration et identification des modes actifs.....	72
3.3 Conditions d'analyse.....	75
3.3 Théorie sur la face (001)	76
3.4 Théorie sur la face (110)	78
3.5 Résultats expérimentaux	81
a) Face (001).....	81
b) Face (110).....	82

4. Raman polarisé en champ proche sur monocristaux de TiO ₂ rutile.....	84
4.1 Conditions d'analyse et montage expérimental.....	84
4.2 Résultats expérimentaux	85
5. Caractérisation XPS des monocristaux : analyse en température	87
5.1 Protocole.....	88
5.2 Evolution et assignation des composantes du pic O1s.....	88
6. Caractérisation XPS des monocristaux : analyse en fonction du pH	93
6.1 Protocole.....	93
6.2 Evolution et analyse du pic O 1s	93
7. Caractérisation AFM des faces monocristallines	99
7.1 Partie expérimentale.....	99
a) Préparation des échantillons	99
b) Mesures AFM.....	99
7.2 Résultats	100
Chapitre III :.....	108
Etude de la sorption du Se(IV) et du Se(VI) sur monocristaux rutile	108
1. Protocole de sorption sur monocristaux.....	110
1.1 Sélénium.....	110
a) Saut de sorption	110
b) Sorption à pH fixe pour analyse angulaire.....	110
c) Pour analyse SHG	110
1.2 Uranyle	110
a) Pour analyse SHG	110
2. Sorption sur monocristaux : résultats XPS	112
2.1 Références et étalons.....	112
2.2 Influence du pH sur la sorption	113
2.3 Influence de la Force Ionique sur la sorption	114
a) Comparaison Se(IV) / Se(VI)	115
b) Influence de la Force Ionique	115
2.4 XPS angulaire	116
2.5 Etude des déplacements chimiques.....	118
2.6 Etude des électrons Auger	119
3. AFM : mesure de forces sur faces sorbées.....	122
4. Spectroscopie de Génération de Seconde Harmonique (GSH) sur monocristaux	123
4.1 Description du processus de génération de seconde harmonique.....	123
4.2 Modèle simplifié d'une interface : théorie de la feuille de polarisation	125
a) Introduction	125
b) Etape 1 : champs harmoniques rayonnés par la feuille de polarisation.	127
c) Etape 2: relation entre polarisation et champ électrique incident.....	129
d) Calcul de l'intensité du rayonnement GSH.....	129
e) Application à la détermination de la symétrie de surface d'un métal, d'un oxyde ou d'un semi-conducteur.....	130
4.3 Montage expérimental.....	130
4.4 Résultats expérimentaux sur le système Uranyle / TiO ₂	131
4.5 Simulation et calcul des éléments du tenseur pour le système Uranyle / TiO ₂	133
4.6 Discussions et proposition de complexes de surface	135
4.7 Résultats expérimentaux sur les systèmes Se(4) / TiO ₂ et Se(6) / TiO ₂	136
Chapitre IV :.....	140
Etude de la sorption des oxo-anions du sélénium sur poudre TiO ₂ rutile	140
1. Caractérisation des poudres nues.....	142

1.1 Protocole de lavage	142
1.2 Analyse par diffraction des Rayons X	143
1.3 Granulométrie	143
1.4 Mesure BET d'aire spécifique par adsorption d'azote.....	145
1.5 Microscopie Electronique à Balayage.....	145
1.6 Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	147
1.7 Caractérisation par diffusion Raman	149
1.8 Spectroscopie Infra-rouge	149
2. Mesure de potentiel Zêta.....	151
2.1 Influence de TiO ₂ sur le pH de la solution	151
2.2 Zétamétrie.....	152
a) Appareillage	152
b) Commentaire sur la taille des agrégats	153
c) Obtention de courbes Zêta –pH	155
3. Sorption en batch	158
3.1 Cinétiques de sorption.....	158
a) Cinétique 1 : à la lumière du jour	158
b) Cinétique 2 : à l'abri de la lumière du jour	161
3.2 Isotherme d'adsorption.....	162
a) Définitions	162
b) Protocole	164
c) Résultats	164
3.3 Saut de sorption	166
a) Protocole.....	166
b) Résultats	166
4. XPS et Raman sur poudre sorbée	170
4.1 Résultats XPS	170
4.2 Blancs et références	173
4.3 Résultats Raman	176
5. Photoréduction sur TiO ₂	182
5.1 Bibliographie	182
a) Mécanisme de photocatalyse	182
b) Photooxydation.....	183
c) Photoréduction.....	184
5.2 Résultats spectroscopiques et proposition de mécanisme	184
Partie II :	192
Etude du cation Europium(III) en matrice verre aluminé et réactivité vis-à-vis de la Dickite	192
Chapitre I :	194
Etude par fluorescence en champ proche d'un verre aluminé dopé Europium(III)	194
1.1 Matériels et méthode	196
a) Verre.....	196
b) Fluorescence résolue temporellement en champ lointain	197
c) Fluorescence en champ proche.....	197
d) Procédure de fit des déclin de fluorescence.....	198
1.2 Résultats et discussion.....	199
a) Fluorescence en champ lointain.....	199
b) Fluorescence en champ proche.....	200
c) Fluorescence résolue temporellement en champ proche.....	202
d) Mise en évidence d'hétérogénéités locales	204

Chapitre II :	208
Interaction Europium(III)/ Dickite	208
Conclusion générale	230
Annexes	236

Avant-propos

L'activité humaine a un impact non négligeable sur l'environnement et celui-ci ne cesse de croître de manière effrénée depuis maintenant plusieurs décennies. L'équilibre et la survie de l'ensemble des systèmes naturels qui nous entourent sont dangereusement remis en cause par l'épuisement des ressources énergétiques, les pollutions et dégradations des sols et de l'atmosphère... Les milieux naturels reposent sur des équilibres complexes entre les particules minérales, l'eau, la matière organique et les organismes vivants.

Dans ce contexte, l'étude des comportements des espèces polluantes en solution, au contact de particules minérales, d'organismes et de microorganismes, revêt tout son intérêt. Ce vaste et récent domaine de recherche ne peut être abordé, dans un premier temps, que par des contributions scientifiques multiples et transdisciplinaires faisant intervenir des domaines tels que la physique, la chimie, la biologie, la médecine. Les recherches dans le domaine de la physico-chimie se focalisent essentiellement sur l'étude de la spéciation et de la mobilité des espèces polluantes ainsi que sur l'étude des mécanismes réactionnels régissant leur fixation et leur réactivité à la surface de particules minérales présentes dans les sols ou l'atmosphère. Les mécanismes d'interaction entre un ion en solution aqueuse et une surface ne sont pas triviaux et sont influencés par de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la composition, la température et le pH de la solution, la nature cristallographique et les défauts de la surface, pour n'en citer que quelques uns.

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse contribuent à la compréhension du comportement d'ions polluants ou potentiellement polluants à l'interface entre un solide minéral de type oxyde et une solution aqueuse.

Ces travaux ont été motivés par une volonté de collecter des informations tant à l'échelle microscopique que macroscopique sur les systèmes considérés en analysant le solide et la solution. L'étude à l'échelle macroscopique a consisté à caractériser la phase solide (charge de surface, hydroxylation, taille moyenne des particules) avant et après sorption des ions, et à réaliser les cinétiques, isothermes et sauts de sorption. L'étude à l'échelle microscopique ou nanoscopique a consisté à récolter des informations quantitatives et qualitatives sur les surfaces adsorbantes et les ions adsorbés par le biais de différentes techniques spectroscopiques (spectroscopies électroniques, vibrationnelles, de force....).

Les principaux polluants étudiés dans ce mémoire sont les espèces mobiles du Sélénium : Se(IV) et Se(VI). Le Sélénium 79 est l'un des isotopes radioactifs ultimes produits par la fission de l'Uranium. C'est également un élément présent dans certains sols contaminés par l'industrie et qui peut se révéler toxique. La surface minérale réactive a été choisie pour sa grande stabilité en fonction du pH et son statut d'oxyde de référence dans la communauté des sciences de surfaces : il s'agit du dioxyde de titane TiO_2 sous sa forme cristallographique rutile.

La première partie de ce mémoire de thèse se focalise essentiellement sur les résultats expérimentaux obtenus sur les systèmes oxo-anions du Sélénium/ TiO_2 .

Le premier chapitre s'intéresse à l'étude bibliographique concernant l'élément Sélénium ainsi que le dioxyde de titane sous sa forme cristalline rutile. Nous verrons qu'il existe très peu d'informations sur ce système malgré le grand nombre d'articles consacrés au dioxyde de titane.

Le second chapitre présente l'étude détaillée de la surface hydratée des faces monocristallines (110) et (001) du dioxyde de titane au moyen de diverses techniques de spectroscopie de surface telles que la diffusion Raman polarisée, en champ lointain mais aussi en champ

proche, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la microscopie à force atomique (AFM). L'étude des monocristaux s'inscrit dans une démarche simplificatrice visant à étudier l'adsorption sur des surfaces bien orientées avant de passer sur une poudre polycristalline.

Le troisième chapitre présente les résultats des travaux de sorption des oxo-anions Se(IV) et Se(VI) réalisés sur les deux faces cristallographiques (110) et (001). Les techniques spectroscopiques utilisées sont les mêmes qu'au second chapitre. Nous explorons également la pertinence d'une spectroscopie d'optique non-linéaire : la spectroscopie de Génération de Seconde Harmonique de surface (GSH) dans l'étude des complexes de surface du cation uranyle UO_2^{2+} sorbé sur TiO_2 . ce type d'étude est également tenté pour la sorption des oxo-anions du sélénium.

Le quatrième chapitre, quant à lui, présente les résultats des sorptions réalisées sur le TiO_2 rutile poudre, l'influence de plusieurs paramètres tels que la force ionique, le pH et la présence de lumière a été étudiée. Les phénomènes de photocatalyse mis en évidence à la surface du dioxyde de titane sont également abordés.

Les travaux présentés dans cette première partie s'inscrivent dans le contexte du projet inter-laboratoires MIDIS (Mécanismes, Interactions, Dynamique de Ions avec les Surfaces) financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR 2006).

La seconde partie de ce mémoire concerne des travaux de recherche exploratoires réalisés pendant ces trois années sur le cation Europium(III).

Le premier chapitre concerne l'étude par spectroscopie de fluorescence en champ proche d'un verre aluminaté dopé avec de l'Europium(III). Ces travaux se rattachent à une thématique très proche d'étude de fixation et d'analyse spectroscopique des radionucléides et sont basés sur la technique novatrice de luminescence en champ proche.

Le second chapitre présente une étude par une approche multi-techniques de l'interaction entre ce même cation Eu^{3+} et une argile de la famille des kaolins : la dickite. Ces travaux préliminaires d'adsorption sur une argile de référence ouvrent la perspective intéressante d'une étude en spectroscopie de champ proche avec la mise en évidence d'une capacité de sorption différente en fonction de faces cristallographiques de la dickite.

Partie I :

**Sorption des oxo-anions Se(IV) et Se(VI)
sur TiO₂ rutile monocristal et poudre**

Chapitre I :

Etude bibliographique

Ce chapitre introductif est une double étude bibliographique. Dans un premier temps, ce chapitre se propose de réaliser un état de l'art des diverses définitions et représentations des interfaces solide/liquide ainsi que des phénomènes d'adsorption à ces interfaces. Dans un second temps, les différents systèmes étudiés au cours de cette thèse seront présentés, avec un état des lieux des connaissances physico-chimiques les concernant.

1. Sorption aux interfaces solide/liquide

1.1 Enjeu de l'étude des phénomènes aux interfaces

La chimie et la mobilité d'espèces polluantes dans un environnement naturel sont contrôlées par des réactions intervenant en phases solide, aqueuse et gazeuse. Ces réactions sont souvent variées et complexes et elles induisent des changements de formes chimiques et des transferts de masse entre les espèces inorganiques, organiques et biochimiques.

Lorsque l'on s'intéresse à l'étude de polluants environnementaux à haute toxicité ou/et à haute longévité radioactive, de bonnes prédictions sur le comportement chimique, le transport et l'affinité chimique de ces polluants avec d'autres espèces sont nécessaires. Pour ceci, il nous faut collecter le plus d'informations possibles sur la spéciation et les cycles géo-bio-chimiques que suivent ces espèces pour réagir et se transformer en fonction des conditions physico-chimiques. De même, il nous faut trouver des informations sur les réactions d'immobilisation de ces espèces par les sols, les minéraux, les microorganismes et les végétaux.

Une grande partie de ces informations est accessible si l'on collecte des données de type moléculaire, c'est-à-dire si l'on quitte l'échelle de vision macroscopique. Ceci nous est permis grâce à une gamme de techniques spectrochimiques dont certaines sont toujours en plein développement (techniques d'optique de champ proche ou non linéaires).

1.2 Surface et interface / définition

La surface d'un objet est par définition sa limite, sa frontière avec le reste de l'Univers. La notion d'interface sous-entend quant à elle l'existence de deux milieux bien distincts (liquide, solide ou gazeux), elle définit dans ce cas la frontière commune, la zone intermédiaire entre ces deux objets ou milieux.

Du point de vue de la physico-chimie, l'interface est une zone peu connue, une imperfection, une brisure d'un volume souvent connu et bien organisé. Les informations sur la structure de la surface sont difficiles à obtenir. Celle-ci est en effet sujette à de nombreux réarrangements d'ordre physique et chimique.

La nécessité d'aborder la notion d'interface grâce à des visions simplifiées et modélisées s'est donc imposée à la communauté scientifique. Ces modèles moléculaires surfaciques se sont originellement basés sur des observations macroscopiques de l'adsorption de surface, de l'hydroxylation, de l'hydratation, des charges électrostatiques, des réactions et des propriétés oxydo-réductrices. Ils peuvent désormais être complétés par des résultats provenant

d'investigations spectroscopiques et microscopiques. Il est intéressant de noter que les modèles moléculaires de complexation de surface utilisés aujourd'hui pour décrire la partition des espèces entre une phase aqueuse et une phase solide ont été proposés avec très peu de données spectroscopiques (Schindler *et al.* 1987).

Cependant, on observe de plus en plus de publications apportant de nouveaux éléments dans la modélisation des processus aux interfaces solide/solution. Elles concernent l'énergie libre des surfaces (Park 1990), les processus d'adsorption (Davis *et al.* 1990), les processus de surfaces dans les sols (Sposito 1984), l'application des contraintes spectroscopiques obtenues par spectroscopie d'adsorption des rayons X aux modèles de complexation surfaciques (Hayes *et al.* 1996).

A tout ceci s'ajoute les nombreux modèles s'intéressant à la charge de la surface tels que les modèles de Stumm *et al.* (Stumm *et al.* 1970, 1980 ; Stumm 1992) et les modèles MUSIC et CD-MUSIC (Hiemstra *et al.* 1989, Hiemstra *et al.* 1996), qui seront présentés dans les chapitres suivants.

1.3 Sorption, adsorption

L'**adsorption**, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules ou des ions se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Le phénomène inverse se nomme **désorption**.

Le terme de **sorption**, contrairement au terme adsorption, a une portée non pas macroscopique mais microscopique, il sous-entend la fixation d'un élément, d'un ion, étudiée à l'échelle atomique.

On distingue deux grands types de sorption :

- La physisorption
- La chimisorption

La physisorption d'une espèce est due à des interactions de type intermoléculaires (Van der Waals), inter-atomiques (liaisons hydrogènes) ou électrostatiques.

La chimisorption, quant à elle, engage des interactions d'énergies plus importantes car elle implique la création de liaisons chimiques covalentes ou iono-covalentes.

1.4 Charge de surface, point de charge nulle et point isoélectrique

La charge d'une surface d'oxyde en milieu aqueux est dépendante des propriétés intrinsèques du solide et des paramètres physico-chimiques de la solution (composition, pH et Force Ionique).

En présence d'un électrolyte, la surface de l'oxyde d'un métal M possède des propriétés d'échange protonique qui vont dicter le caractère acido-basique caractéristique de cet oxyde.

La charge d'une surface va donc dépendre du degré de protonation de ces groupes de surface mais également de la présence éventuelle de défauts surfaciques dans le réseau cristallin et de la présence d'ions sorbés.

En se basant sur les travaux de Sposito (Sposito 1998), la schématisation de la figure I-1-1 peut être adoptée pour une interface oxyde/solution lorsque l'on se place dans le modèle de la couche diffuse.

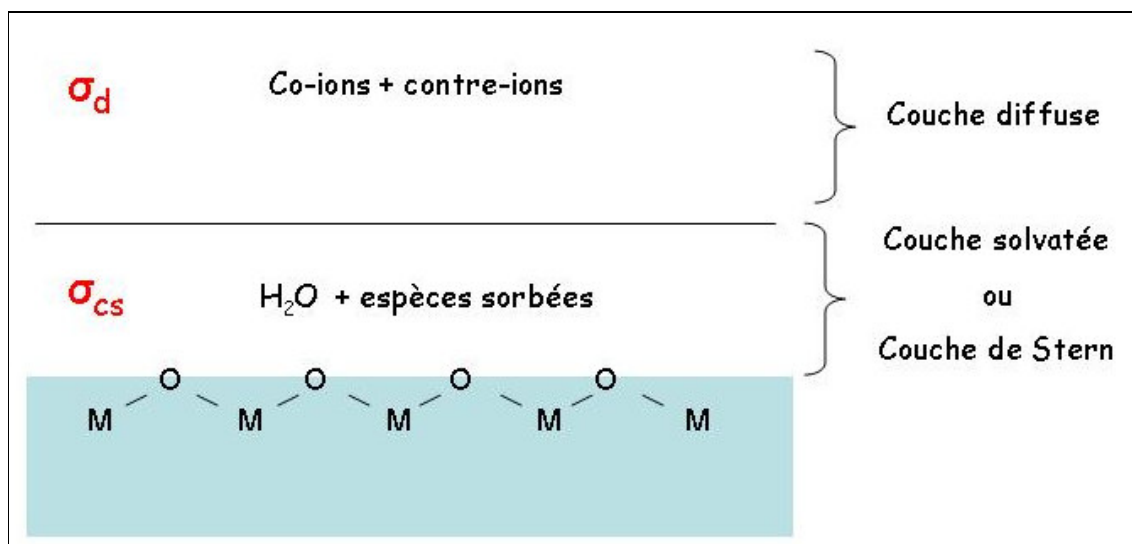


Figure I-1-1 : Une interface oxyde-solution schématisée

La surface de l'oxyde est décrite comme étant composée de trois parties : le volume solide (ici en bleu), une couche solvatée (ou couche de Stern) présente à l'interface (cette couche fine contient des molécules d'eau et des espèces sorbées) enfin la couche diffuse, la plus éloignée de l'interface, qui contient des molécules d'eau et des co et contre-ions non liés ayant pour rôle de contrebalancer les charges et d'assurer l'électroneutralité de l'ensemble.

En plus de la charge de la couche de Stern σ_{cs} , on définit la charge σ_d correspondant à la charge de la couche diffuse qui, grâce à la présence de contre et co-ions, doit permettre d'assurer l'électroneutralité du système :

$$\sigma_{cs} + \sigma_d = 0$$

Sposito, se situant dans la continuité des travaux de Stumm sur les charges de surface, définit trois grandes catégories distinctes de charges à l'interface :

- les charges structurales propres aux sites de surfaces σ_0
- les charges dues aux protons et hydroxydes présents en surface σ_H
- les charges portées par les anions ou cations (hormis H^+ et OH^-) sorbés dans la couche de solvation (chimisorption) ou dans la couche diffuse (physisorption) Δq

L'électroneutralité du système devant être assurée, l'équation suivante doit être constamment vérifiée :

$$\sigma_0 + \sigma_H + \Delta q = 0$$

Pour homogénéiser les différentes définitions de point de charge nulle, il a été nécessaire de définir d'autres charges de surface, notamment :

- la charge intrinsèque σ_{in} :

$$\sigma_{in} = \sigma_0 + \sigma_H$$

- la charge totale de la particule σ_p :

$$\sigma_p = \sigma_{in} + \sigma_{cs}$$

Le point de charge nulle (ou Point of Zero Charge PZC) a été défini pour la première fois par Parks (Parks 1965) et il existe de nombreuses subtilités liées à sa définition. On peut ainsi considérer :

Le **PZNPC** : Point of Zero Net Proton Charge $\sigma_H = 0$

Il correspond au pH pour lequel il y a autant de protons que d'hydroxyles à la surface de la particule, il est défini expérimentalement grâce aux courbes de charges obtenues par titrage potentiométrique.

Le **PZNC** : Point of Zero Net Charge $\sigma_{in} = 0$

Il correspond au pH pour lequel la charge intrinsèque (charges protoniques et structurelles) de la particule est nulle.

Le **PZC** : Point of Zero Charge $\sigma_p = 0$

Il correspond au pH pour lequel la charge totale de la particule est nulle, cela peut arriver dans le cas d'une absence totale de charge ou dans le cas d'une compensation exacte des charges positives et négatives présentes dans la double couche.

Le **IEP** : Isoelectric Point

Il correspond au pH pour lequel les particules ont un mouvement nul dans un champ électrique et il est déterminé par mesure électrocinétique (cf chap 4.2 zétamétrie).

On peut remarquer que, en l'absence totale de toute adsorption d'anions ou de cations sur la surface, IEP, PZNC et PZC sont identiques.

Ces définitions sont théoriques. Expérimentalement, il est difficile de retrouver de manière exacte ces relations mathématiques simples entre les différentes charges et ceci se traduit par les grandes disparités dans les valeurs de PZC mesurées pour un même matériau. Ces fortes disparités s'expliquent par :

- des variations de pureté d'un échantillon à l'autre
- des problèmes de contaminations extérieures se traduisant par des sorptions indésirables et difficilement quantifiables ; l'exemple le plus courant est certainement le problème de l'interférence importante des carbonates (CO_3^{2-}) à pH basique (Jodin *et al.* 2005)
- des variations de structure cristalline et de morphologie des particules (Colombo 1994)
- des historiques de traitements physico-chimiques et thermiques différents des particules (Berubé *et al.* 1968)
- des variations de paramètres thermodynamiques comme la température.

1.5 Les différents mécanismes de sorption aux interfaces solide/liquide

La description des mécanismes de sorption présentée ici se base essentiellement sur deux ouvrages de Stumm et Sigg (Sigg *et al.* 1992, Stumm 1992).

Les notations suivantes seront adoptées dans la suite : $\equiv\text{SOH}$ représentera un groupe hydroxyle surfacique avec $\equiv\text{S}$ atome de métal du volume et OH groupement hydroxyle de surface.

Précipitation/dissolution

Lorsqu'un solide est mis en suspension dans une solution, on observe un phénomène de dissolution partielle. Ce phénomène de dissolution peut être négligeable ou très important en fonction du solide considéré et des conditions physico-chimiques de la solution (notamment le pH et la température). Les ions ainsi libérés peuvent participer à des phénomènes de précipitation avec des éléments présents en solution et ceci en impliquant souvent des réactions d'oxydoréduction. Par réaction chimique, une nouvelle phase contenant un élément initialement présent en solution se trouve formée à la surface.

Ces phénomènes de sorption par précipitation suite à une dissolution sont courants avec les oxydes et hydroxydes de fer (Sposito 1996) et oxydes de cuivre comme la cuprite (CuO) (Vieillard 1988).

Précipitation de surface

La précipitation de surface est un mécanisme qui combine adsorption et précipitation. On peut l'observer même si la surface n'est pas saturée et contrairement à une sorption, la précipitation de surface est indépendante du nombre de sites présents initialement sur la surface.

L'exemple suivant représente la précipitation d'un cation divalent M^{2+} sur un hydroxyde de fer $\equiv Fe-OH$, conduisant à la formation de deux précipités : $Fe(OH)_{2(s)}$ et $M(OH)_{2(s)}$:

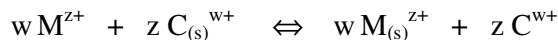


Fardley (Fardley *et al.* 1985) a proposé une modélisation de ce phénomène de précipitation de surface.

Echange d'ions

Une réaction d'échange d'ions implique l'échange d'un cation sorbé par un cation présent en solution.

On peut écrire la réaction plus générale du processus d'échange de cations :



C^{w+} étant le cation initialement présent à la surface

M^{z+} étant le cation initialement présent en solution

W et z étant les coefficients stoechiométriques et les charges formelles

L'indice (s) signifie que l'espèce est présente en surface.

Cette réaction intervient très majoritairement pour des phases solides possédant une charge électrique fixe telles les zéolithes, les résines échangeuses et bien sûr les argiles.

Adsorption par complexation de surface

La complexation de surface est un modèle de type microscopique se proposant de présenter les phénomènes d'échanges d'ions en tenant compte des interactions électrostatiques. Si les ions considérés sont des protons et des hydroxyles, on parle de titrages acide-base. Si les ions considérés sont des espèces anioniques et cationiques on parle de courbes de sorption en fonction du pH ou « sorption-edge ».

Cette approche microscopique de la réaction consiste en l'indentification de réactions entre une espèce réactive présente en solution et des sites spécifiques de la surface du minéral.

L'adsorption par complexation peut mener à deux types de complexes formés :

- les complexes de sphère internes se caractérisant par la formation d'une liaison covalente forte.
- les complexes de sphère externe formés grâce à des forces de nature électrostatique ou des liaisons hydrogène.

La figure I-1-2, est une représentation schématique de la formation de ces deux types de complexes dans le cas d'anions du sélénium sur une surface de goethite avec NaCl en sel de fond.

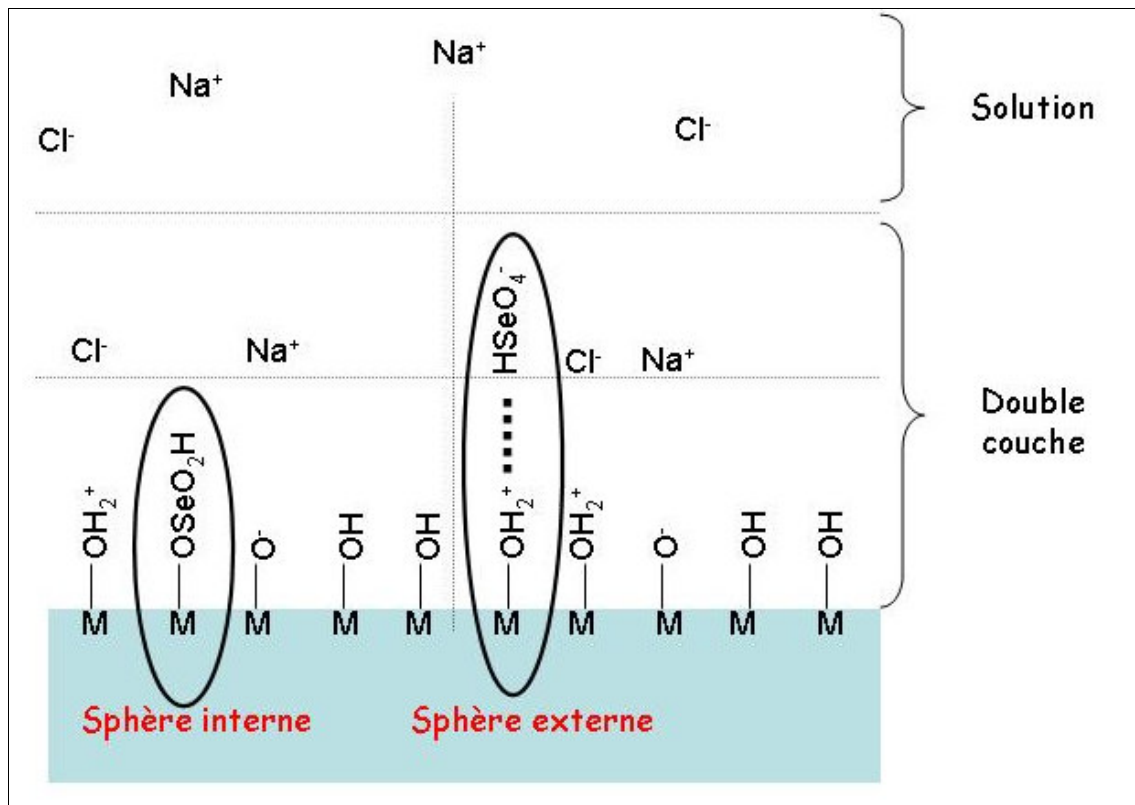
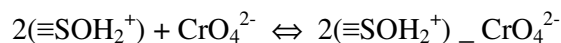
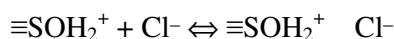
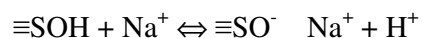


Figure I-1-2 : Différentiation complexe de sphère interne/complexe de sphère externe dans le cas d'anions du sélénium sur une surface de goethite avec NaCl en sel de fond

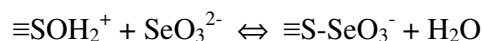
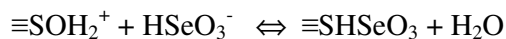
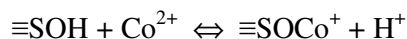
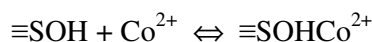
Cet exemple tiré de la littérature (Hayes *et al.* 1988, Zhang *et al.* 1990) montre que l'adsorption du sélénite sur la goethite se fait par formation d'un complexe de sphère interne alors que celle du séléniate se fait par formation d'un complexe de sphère externe. On remarque que les ions sorbés ne se localisent pas dans la même zone de la double couche en fonction du type de complexe formé : sphère interne ou sphère externe.

Ces complexes peuvent être de plusieurs types en fonction du nombre de sites de surface engagés dans la réaction, du nombre de protons intervenant dans la réaction et de l'intervention éventuelle de l'eau dans la réaction. Une série d'exemples est proposée ci-dessous (O'Day 1999). L'emploi des termes mono, bi, multi nucléaires permet de décrire le nombre d'ions provenant de la solution et intervenant dans la réaction de complexation. Les termes mono, bi, tri dentate traduisent le nombre de sites surfaciques intervenant dans la réaction de complexation.

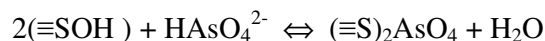
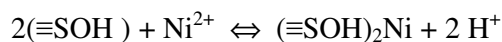
Sphère externe mononucléaire



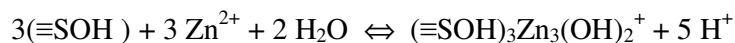
Sphère interne mononucléaire monodentate



Sphère interne mononucléaire bidentate



Sphère interne multinucléaire tridentate



1.6 Structure de la double couche

Avant d'aborder la présentation des modèles de complexation de surface, il est utile de s'intéresser à la modélisation de la zone interfaciale et plus précisément à la double couche de

solution contenant tous les co- et contre-ions présents pour assurer l'électroneutralité du système.

Les différents modèles proposés diffèrent principalement par la représentation qu'ils font de la surface : état d'hydratation, localisation des contre-ions et relation entre la charge de surface et le potentiel créé par cette charge.

Modèle de la double couche diffuse

Ce modèle est basé sur des hypothèses simplificatrices : la surface est supposée plane et infinie (sans effet de bords) et les charges ponctuelles sont réparties de manière uniforme. La première couche en contact avec le solide contient les ions adsorbés et des molécules d'eau fortement structurées et liées par des liaisons hydrogène, le potentiel dans cette couche est supposé constant. La seconde couche est la couche diffuse contenant les contre-ions supposés indifférents vis-à-vis du solide. Le potentiel dans cette couche décroît de manière exponentielle avec la distance x à la surface et la distribution des charges est donnée par les équations de Boltzmann et de Poisson (Gouy 1910, Chapman 1913).

Modèle à capacitance constante

Ce modèle est une simplification du modèle de la double couche où tous les complexes formés sont supposés faire partie du solide car liés au solide sous forme de complexes de sphère interne. Ce modèle assimile l'interface à un condensateur de capacitance constante C et utilise la relation simplifiée suivante entre la charge Q et le potentiel Ψ de la surface :

$$Q = C \Psi. \text{ (Schindler } et al. 1968).$$

Ce modèle ne prend pas en compte l'effet de force ionique et la description linéaire du potentiel n'est valable que pour les faibles valeurs de potentiel. Il n'est donc valable que pour des forces ioniques élevées (Hiemstra 1991).

Modèle de Stern

Ce modèle présente une légère modification au modèle de la couche diffuse. Ce dernier montrant ses limites pour des valeurs de potentiel élevées. Stern a proposé d'insérer une couche supplémentaire entre la surface et la couche diffuse : la couche de Stern au potentiel constant. Les protons et les complexes de sphère interne sont toujours localisés à distance nulle de la surface, la couche de Stern contenant un lit compact de contre-ions non solvatés.

Modèle de la triple couche ou modèle de Stern étendu

Ce modèle présente une évolution du modèle de Stern en considérant que la couche intermédiaire de Stern peut également contenir des contre-ions solvatés et des complexes adsorbés en sphère externe, ce qui a pour conséquence de masquer partiellement la charge de surface (Davies *et al.* 1978a, Davies *et al.* 1978b)

Le modèle le plus répandu pour la complexation de surface est le modèle MUSIC (pour MUltiSIte Complexation) développé par le groupe néerlandais de Hiemstra.

1.7 Les modèles MUSIC et CD-MUSIC

Ce modèle, aussi appelé modèle 1-pKa, repose sur une vision cristallographique de la surface. Il considère qu'il existe plusieurs sites distincts qui ne peuvent être impliqués que dans une seule réaction de protonation/déprotonation. Les atomes d'oxygène de la surface sont donc à considérer comme ayant des charges formelles fractionnaires (Hiemstra *et al.* 1989). La compensation des charges dans un cristal donné repose sur une correction du concept de liaison de valence pour le cation métallique (principe de Pauling) :

$$v = \frac{Z}{CN}$$

où v est la valence formelle de liaison définie par Pauling, Z la charge du cation et CN le nombre de coordination du cation.

Cette première approche MUSIC considère de manière simplificatrice qu'il n'existe qu'une seule et unique distance moyenne métal-oxygène dans le matériau.

Une modification récente de ce modèle est la version CD-MUSIC (pour Charge Distribution MultiSite Complexation) (Hiemstra *et al.* 1989, Hiemstra *et al.* 1996). Dans ce modèle, la distance métal-oxygène est variable, ce qui va influencer les charges résiduelles δ sur les atomes d'oxygènes. Ces charges δ confèrent leur caractère acido-basique aux atomes d'oxygène, l'acidité d'un oxygène étant d'autant plus marquée que sa charge formelle est positive. Il est ensuite possible de calculer des valeurs de constantes d'acidité en se basant sur une formule empirique présentée par Brown *et al.* (Brown *et al.* 1985).

1.8 Modèle 2pKa

Le modèle 2 pKa repose sur le caractère amphotère des sites hydroxylés à la surface d'un oxyde. Plus simple que le modèle MUSIC, le modèle 2 pKa considère la surface comme étant constituée de 3 types de groupements hydroxyles distribués au hasard sur la surface et correspondant à 3 états de protonation bien distincts avec des charges formelles entières :

- S-O^-
- S-OH
- S-OH_2^+

(Davies *et al.* 1980, Stumm *et al.* 1992, Dzombak 1989)

On considère donc la surface comme étant le lieu de deux réactions acide-base réversibles de constantes de réaction K_1 et K_2 :



On peut exprimer le Point de Charge Nulle (PZC) de la surface grâce à la relation :

$$\text{PZC} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$$

1.9 Code de calcul FITQEL

FITQEL est un programme basé sur une optimisation non-linéaire par la méthode des moindres carrés. Ce programme est utilisé pour trouver des constantes d'équilibres chimiques, en particulier des constantes de complexation, à partir de données expérimentales. Il a été développé par John C. Westall et A. Herbelin de l'Oregon State University. Dans un premier temps, ce programme ne contenait que les modèles d'interface les plus communs tels que le modèle de la couche diffuse, le modèle de Stern et le modèle de la triple couche (Herbelin *et al.* 1996). Une évolution : FITQEL 4.0 (Herbelin *et al.* 1999), permet désormais d'utiliser le modèle CD-MUSIC et il a été appliqué à des données d'adsorption de phosphate (Tadanier *et al.* 2002).

2. Choix et description des systèmes étudiés

Les éléments contaminants dont le comportement a été étudié au cours de ces travaux de thèse sont les oxo-anions du sélénium (Se(IV) et Se(VI)), le cation uranyle UO_2^{2+} et le cation Europium. Ces composés ont pour point commun d'être des composés d'intérêt majeur lorsque l'on s'intéresse à la thématique du stockage des déchets nucléaires en couches géologiques profondes.

2.1 Sélénium

a) Historique et applications

Le sélénium a été découvert en 1817 par le chimiste suédois Jöns Jacob Berzélius qui analysait les impuretés contenues dans l'acide sulfurique (H_2SO_4). Il pensait premièrement que cet élément était le tellure, découvrant qu'il s'agissait d'un nouvel élément et du fait de la ressemblance entre ces deux éléments toujours liés dans les minerais, comme le sont la Terre à la Lune, il l'a baptisé sélénium du grec $\Sigma\epsilon\lambda\eta\nu\eta$ « selène », la Lune, par opposition au tellure, du latin tellus, la Terre. Dans la classification périodique de Mendéléiev, il porte le numéro atomique 34 et a pour masse atomique $78,96 \text{ g.mol}^{-1}$.

Le sélénium est le 69^{ème} élément par ordre d'abondance dans la croûte terrestre et son abondance moyenne est de $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$. On le trouve dans des minéraux naturels mais très rares tels que l'eucarite (CuAgSe), la crooksite (CuThSe), l'umangite (Cu_3Se_2) et la clausthalite (PbSe). On le trouve principalement dans les minéraux sulfurés du cuivre, du fer et du plomb tels que la chalcopirite (CuFeS_2), la bornite (Cu_5FeS_4) et la pyrite (FeS_2). Les principales sources de sélénium sont les mines de cuivre.

Le sélénium est un sous-produit de l'industrie d'extraction du cuivre. Le processus d'extraction du sélénium est très complexe et implique de nombreux traitements hydro- et pyro-métallurgiques.

La première application industrielle du sélénium est apparue au début du 20^{ème} siècle : il était utilisé pour colorer les verres et les émaux en rouge-rubis. Comme substitut du manganèse, il permet de décolorer la teinte verte de certaines bouteilles en verre due aux impuretés du fer. On l'utilise également dans l'industrie du pigment. Il est alors source d'une grande variété de couleurs telles que le marron, le rouge ou l'orange dans les céramiques, les plastiques ou les peintures.

Comme la résistance du sélénium métallique à un courant électrique dépend fortement de l'intensité lumineuse qu'il reçoit de nouvelles applications dans l'industrie de l'électronique ont vu le jour. Le sélénium à l'état très pur sert dans des composants électroniques tels que les cellules photoélectriques pour caméras ou copieurs, les cellules photovoltaïques dites « amorphes » à base de CuInSe_2 , les détecteurs infrarouges, les récepteurs de rayons X dans le domaine de l'imagerie médicale car il permet la conversion directe rayonnement $\rightarrow$ flux d'électrons. Ces propriétés semi-conductrices (semi-conducteur de type p) le font intervenir dans de nombreux types de composants électroniques à l'état solide tels que des rectificateurs, des composants transformant le courant alternatif en courant continu.

Le sélénium sert également d'additif à l'acier dans l'industrie métallurgique et il intervient en agriculture où il est ajouté sous forme de traces à l'alimentation animale, aux préparations vétérinaires ou encore à certains engrais.

b) Propriétés chimiques

La chimie du sélénium ressemble beaucoup à celle du soufre de part la proximité de ces deux éléments dans le groupe 16 du tableau périodique, celui des chalcogènes. Ce groupe contient outre le soufre et le sélénium, l'oxygène, le tellure et le polonium.

Le sélénium, tout comme le soufre, peut exister sous 4 degrés d'oxydation différents :

- Le séléniure $\text{Se}(-\text{II})$
- Le sélénium élémentaire $\text{Se}(0)$
- Le sélénite $\text{Se}(+\text{IV})$
- Le séléniate $\text{Se}(+\text{VI})$

Les réactions d'oxydo-réduction sont des processus importants qui influencent tant la spéciation chimique du sélénium que sa stabilité. Ces réactions en milieux aqueux sont fortement influencées par le pH et le potentiel. La figure I-2-1 représente le diagramme potentiel-pH du sélénium pour une activité de $10^{-7} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$, les données thermodynamiques utilisées sont présentées dans le tableau I-2-1. (Séby 1998, Elrashidi 1987)

Réactions redox Se(0)/Se(-II)	Potentiel standard (V)
$\text{Se(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se(aq)}$	-0,115
$\text{Se(s)} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HSe}^-$	-0,227
$\text{Se(s)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$	-0,641
Se(IV)/Se(0)	
$\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,740
$\text{HSeO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,780
$\text{SeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,903
Se(VI)/Se(IV)	
$\text{HSeO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	1,090
$\text{HSeO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HSeO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,008
$\text{HSeO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,760
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	1,139
$\text{SeO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HSeO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,060
$\text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,811
Réactions acido-basiques Se(-II)	pK _a
$\text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSe}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	3,8
$\text{HSe}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Se}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	1,4
Se(IV)	
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSeO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	2,68
$\text{HSeO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	8,4
Se(VI)	
$\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSeO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	-2,01
$\text{HSeO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	1,73

Tableau I-2-1 : Valeurs thermodynamiques standards utilisées pour réaliser le diagramme potentiel-pH

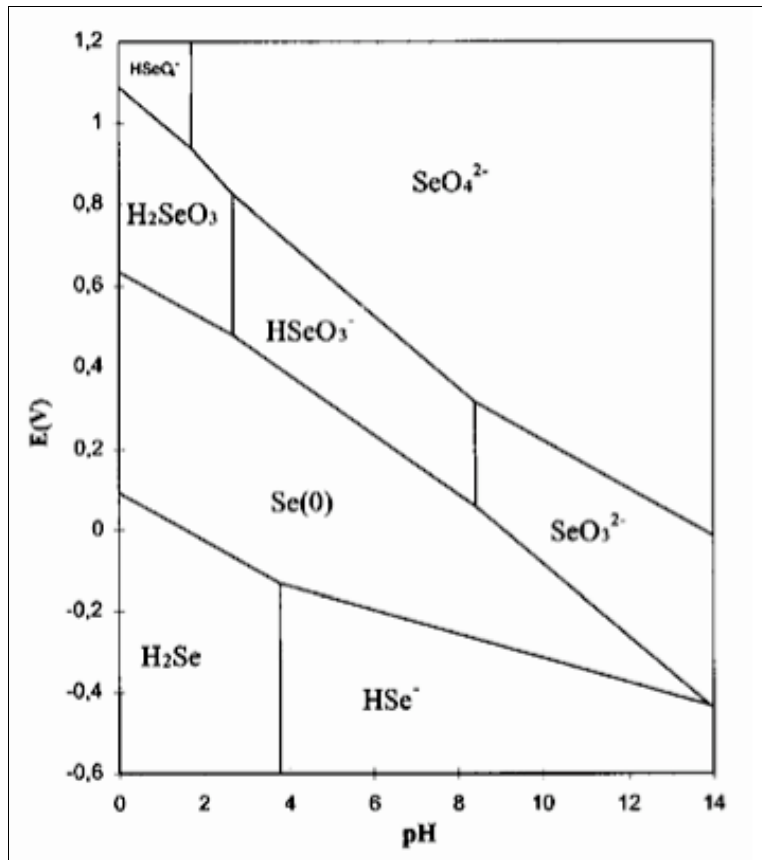


Figure I-2-1 : Diagramme potentiel-pH du sélénium à 25°C

Le sélénium aux degrés d'oxydation (IV) et (VI) est étudié de manière prioritaire lorsque l'on s'intéresse à des problématiques environnementales. En effet le Se(0) et la plupart des séléniures métalliques, analogues aux sulfures, sont très peu solubles et se retrouvent donc peu dans les eaux surfaciques et souterraines (Séby 1998).

La figure I-2-2 suivante nous présente les domaines de prédominance des deux états d'oxydation du sélénium qui ont été étudiés : (IV) et (VI).



Figure I-2-2 : Domaine de prédominance des espèces Se(IV) et Se(VI)

c) Le sélénium dans l'environnement

Comme la plupart des éléments que l'on trouve sous forme de traces, le sélénium peut réagir de nombreuses façons : il peut interagir avec une phase minérale solide, se lier à des molécules organiques ou inorganiques, participer à des réactions d'oxydo-réduction ou encore être transformé par des micro-organismes ou des végétaux. (Séby 1998)

Tous les états d'oxydation du sélénium existent dans la nature : séléniure (-II), le sélénium élémentaire (0), le sélénite (IV) et le séléniat (VI), leurs concentrations relatives dépendent

du potentiel d'oxydoréduction et du pH du sol. La figure I-2-3 nous décrit de manière schématique le cycle biogéochimique du sélénium.

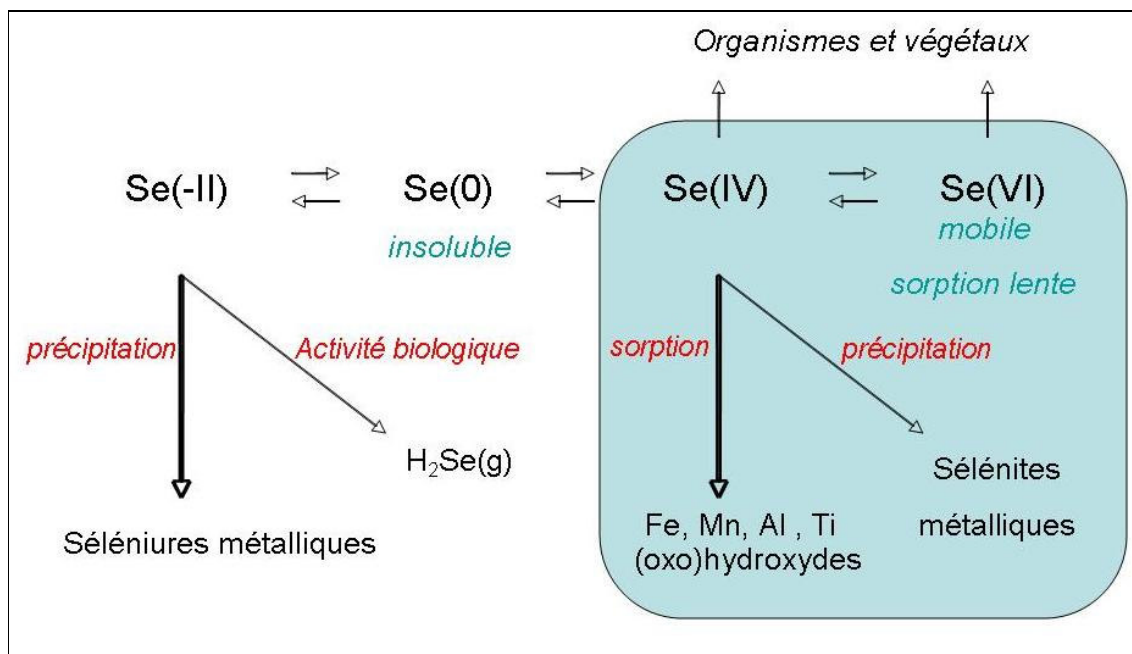


Figure I-2-3 : Cycle biogéochimique simplifié des espèces du sélénium

On trouve du sélénium quasiment partout sur notre planète, les concentrations d'une région à une autre changent considérablement et cela de manière naturelle, les sols riches en cuivre et en soufre seront également riches en sélénium. La présence de cet élément dans un sol peut être exogène car due à l'activité industrielle humaine. Dans la croûte terrestre, l'abondance moyenne du sélénium est de $0,05 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$ mais certains sols peuvent en surface atteindre des concentrations beaucoup plus importantes.

Dans les eaux naturelles, l'abondance en sélénium varie de $0,1$ à $400 \text{ } \mu\text{g} \times \text{L}^{-1}$ (Fishbein 1984), la concentration étant plus importante dans les eaux douces ($200 \text{ } \mu\text{g} \times \text{L}^{-1}$) que dans les eaux de mer ($100 \text{ } \mu\text{g} \times \text{L}^{-1}$) (Guan *et al.* 1991), le sélénium en milieu aqueux est essentiellement présent sous les formes sélénite (SeO_3^{2-}) et séléniate (SeO_4^{2-}). Les interactions du Se dans les organismes vivants sont à la base de plusieurs recherches (Conde *et al.* 1997). Le séléniate et, en moindre proportion, le sélénite sont absorbés par les plantes où ils sont convertis en sélénométhionine. Celle-ci se fixe aux protéines, aux composés inorganiques solubles, à certains acides aminés et aux composés organosélénisés volatils. Le sélénium élémentaire, le dioxyde de sélénium et les composés organo-sélénisés peuvent être trouvés en milieu atmosphérique.

Le tableau I-2-2 compile les formes les plus communes du sélénium dans l'environnement.

Nom	Formule	Localisation et comportement
Sélénure	Se^{2-}	Milieux réducteurs. Forme des complexes métalliques stables. Faible mobilité.
Diméthyl-sélénure	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}$	Gaz formé par volatilisation à partir des bactéries du sol et des fougères.
Diméthyle-disélénure	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$	Gaz formé par volatilisation à partir des végétaux.
Diméthyl-sélénone	$(\text{CH}_3)_2\text{SeO}_2$	Composé volatil, intermédiaire avant la réduction en diméthyl-sélénure.
Acide sélénhydrique	H_2Se	Gaz. Instable à l'air humide et se décomposant en Se^0 en milieu aqueux.
Sélénite	SeO_3^{2-}	Forme anionique, soluble et très mobile dans les sols ou les particules de l'air. Disponible pour les végétaux.
Acide sélénieux	H_2SeO_3	Forme protonée courante du Se(IV). Adsorbé sur les oxydes ou hydroxydes de fer dans les sols.
Anhydride sélénieux	SeO_2	Gaz formé par combustion fossile. Se dissout dans l'eau pour former l'acide sélénieux.
Hydrogénosélénite	HSeO_3^-	Forme protonée courante du Se(IV). Commun dans les sols pour des gammes de pH de 3 à 8.
Séléniate	SeO_4^{2-}	Forme anionique stable en milieu oxydant, soluble et très mobile dans les sols. Disponible pour les végétaux.
Acide sélénique	H_2SeO_4	Forme protonée courante du Se(VI). Acide fort. Non présent dans les eaux naturelles.
Hydrogénoséléniate	HSeO_4^-	Commun dans les sols très acides.

Tableau I-2-2: Formes les plus courantes du sélénium dans l'environnement

L'activité humaine est la source de l'augmentation locale de la concentration en sélénium dans les sols et les eaux, ce qui représente un risque écologique majeur. La pollution au sélénium est un phénomène mondial à associer avec une large gamme d'activités humaines allant de l'agriculture à l'industrie de haute technologie (Lemly 2004). La source principale de pollution exogène est l'industrie minière du charbon et celle de sa combustion. Le sélénium étant déjà très présent dans le charbon, les zones de stockage des cendres, produits de sa combustion, présentent des concentrations plus de mille fois supérieures à celles du charbon brut. A cause de leurs conditions de pH, ces cendres en milieu aqueux sont sources de dissolution des anions sélénites et séléniates dans l'environnement. L'industrie minière des métaux tels que l'or, le nickel ou encore l'argent est également source de pollution par le sélénium, tout comme l'industrie pétrolière.

d) Risques toxicologiques et radiochimiques liés au sélénium

Le sélénium est reconnu comme étant un oligo-élément essentiel pour de nombreuses espèces dont l'espèce humaine. Il a des vertus anti-oxydantes semblables à celles de la vitamine E, en réduisant les dommages causés par l'oxydation des tissus des cellules. Une déficience en sélénium peut déclencher les maladies de Kwashiorkor, Keshan et Kashin-Beck ainsi que des dystrophies musculaires, des désordres reproductifs, des carences dentaires, des nécroses du foie, des reins et du cœur ainsi que certains types de cancers.

Mais à forte dose, le sélénium n'est plus considéré comme un oligo-élément mais comme un réel poison toxique.

Les seuils de toxicité du sélénium dans les organismes sont connus : de 0,01 à 80 mg.L⁻¹ dans les algues, de 0,07 à 200 mg.L⁻¹ chez les invertébrés et de 0,09 à 82 mg.L⁻¹ chez les vertébrés (Maier 1987). En Europe et aux Etats-Unis, la législation fixe à 10 µg.L⁻¹ la concentration maximale en sélénium dans les eaux potables (Directive du Conseil de l'Union Européenne 80/778/ 15-7-1980 + Environmental Protection Agency, Drinking Water and Health Fed. Regist. 1977, 42, 35773). Une overdose de sélénium peut causer la mort et une intoxication à plus faible dose cause des irritations de la peau ainsi que des muqueuses respiratoires et oculaires (Meve 1985). Une intoxication chronique au sélénium provoque une sélénose qui se traduit par des nausées, une perte des cheveux et des ongles, une détérioration du système nerveux.

Les risques liés au sélénium ne sont pas seulement toxicologiques mais également radiochimiques. Le tableau I-2-3 recense les isotopes les plus stables du sélénium.

Isotope	Abondance naturelle	Désintégration			
		Période	Mode	Energie(MeV)	Produit
Se					
72	synthèse	8,4 jours	e	0,3	⁷² As
74	0,87%		stable avec 40 neutrons		
75	synthèse	120 jours	e	0,9	⁷⁵ As
76	9,36%		stable avec 42 neutrons		
77	7,63%		stable avec 43 neutrons		
78	23,78%		stable avec 44 neutrons		
79	synthèse	1,1×10 ⁶ ans	β	0,15	⁷⁹ Br
80	4,61%		stable avec 46 neutrons		
82	8,73%	1,08×10 ²⁰ ans	β	3	⁸² Kr

Tableau I-2-3 : Isotopes les plus stables du Se (Delacroix et al. 2003)

Le sélénium est produit par l'industrie nucléaire par irradiation des combustibles. Le sélénium ⁷⁹Se est un des produits de fission de l'uranium comme le molybdène et le technétium. La loi française du 30 décembre 1991 orientant le problème des déchets nucléaires de haute activité et à longue durée de vie vers le stockage en formations géologiques profondes, il est impératif de connaître le comportement physico-chimique du sélénium en environnement naturel. Il est nécessaire de trouver des méthodes de piégeage du sélénium sous ses diverses formes pour le

contraindre à rester dans un lieu de stockage précis de manière à éviter sa migration dans les sols et les effluents puis dans la biosphère.

2.2 Uranyle

La problématique liée à l'étude de la sorption de l'uranyle est la même que celle concernant les espèces du sélénium : la migration des radionucléides dans les sols.

La mobilité et la migration d'un radionucléide tel que l'uranium est une donnée cruciale lorsque l'on s'intéresse à l'épineux problème du stockage à long terme des déchets nucléaires en couches géologiques profondes.

Les études dans ce domaine se concentrent sur la répartition de l'espèce entre une phase liquide et une phase solide, ce qui implique de s'intéresser aux processus d'adsorption, de solubilisation et de percolation (Wang *et al.* 2001, Casas *et al.* 2002).

La sorption de l'uranyle sur diverses matrices a déjà été étudiée : sur les argiles (Kowal-Fouchard *et al.* 2004, Turner *et al.* 1996), les oxydes de silice et d'aluminium (Sylwester *et al.* 2000), sur des silicates et oxydes de zirconium (Lomenech *et al.* 2003), sur phosphates de lanthane (Ordonez-Regil *et al.* 2002).

Isotope	Abondance naturelle	Désintégration			
		Période	Mode	Energie(MeV)	Produit
U					
232	synthèse	68.9 ans	α	5,4	^{228}Th
233	synthèse	159 200 ans	α	4,8	^{229}Th
234	0,01%	245 500 ans	α	4,8	^{230}Th
235	0,72%	704×10^6 ans	α	4,8	^{231}Th
236	synthèse	23×10^6 ans	α	4,8	^{232}Th
238	99,27%	4.5×10^9 ans	α	4,8	^{234}Th

Tableau I-2-4 : Isotopes les plus stables de l'Uranium (Delacroix *et al.* 2003)

L'Uranium est un radionucléide modèle à longue durée de vie (tableau I-2-4) qui reste stable dans l'environnement sous divers degrés d'oxydation dont le degré VI, correspondant au cation uranyle UO_2^{2+} .

2.3 Europium

L'Europium est une Terre rare (ou Lanthanide) de numéro atomique 63. Le cation Europium III est étudié car il est un bon équivalent permettant de modéliser et comprendre le comportement d'actinides trivalents tels que Am^{3+} et Cm^{3+} , en s'affranchissant de tous les risques radiochimiques propres à l'étude de ces derniers.

L'euporium est facilement manipulable et possède surtout la propriété très intéressante d'être luminescent dans certaines gammes d'excitation. L'étude de sa sorption a déjà été abordée sur des supports tels que la Montmorillonite, (Kowal-Fouchard *et al.* 2004, Takahashi *et al.* 1999), la calcite (Piriou *et al.* 1997), la pyrite (Naveau *et al.* 2006), les silicates de calcium (Schlegel *et al.* 2003, Antits *et al.* 2003), les phosphates (Drot *et al.* 1998), les oxydes de fer

(Rabung *et al.* 1998, Catalette *et al.* 1998), les oxydes d'aluminium (Motavon *et al.* 2004, Alliot *et al.* 2006)

L'étude de l'interaction des cations et anions cités précédemment a été réalisée sur trois types de supports différents :

- Le dioxyde de titane TiO_2 sous sa forme cristallographique rutile qui sert dans cette étude d'oxyde métallique modèle.
- Une matrice en verre de stockage du type de celles qui vont être utilisées pour confiner les radionucléides.
- Une argile de référence : la dickite

2.4 Le dioxyde de titane TiO_2

L'étude des surfaces d'oxydes est un vaste domaine de recherche. Cet engouement s'explique par les nombreuses applications dans lesquelles les oxydes jouent un rôle. A cela s'ajoute le fait que sous conditions ambiantes, les métaux se couvrent d'une couche d'oxyde, l'étude de la surface métallique revient donc à étudier la surface de l'oxyde (Heinrich *et al.* 1994)

Le dioxyde de titane est certainement l'oxyde métallique le plus étudié compte tenu du large champ des applications possibles pour ce matériau. De ce fait de nombreux membres de la communauté scientifique voient en lui le système modèle lorsque l'on s'intéresse à l'étude des oxydes métalliques. L'étude de la surface du dioxyde de titane est le sujet d'un récent article de review de Dielbold (Dielbold 2003).

Le dioxyde de titane est utilisé en catalyse hétérogène comme photocatalyseur, dans les cellules solaires, il sert à la production d'hydrogène et d'énergie électrique. Les particules de TiO_2 sont reconnues comme étant très stables chimiquement et fortement actives pour dégrader les composés organiques. Cette application intéressante de photocatalyse sous rayonnement UV et visible est très prometteuse et constitue un des domaines le plus vaste de l'étude du dioxyde de titane par la communauté scientifique (Herrmann 2005, Linsebigler *et al.* 1995, Berry *et al.* 1994)

Ces applications sont potentiellement importantes de nos jours alors que l'industrie chimique est de plus en plus confrontée aux contraintes environnementales du législateur amorçant le virage de la chimie « verte ». Ce catalyseur permet de traiter les eaux polluées en oxydant totalement des molécules organiques dangereuses et polluantes (Cheng *et al.* 2001, Li *et al.* 2007, Vulliet *et al.* 2003, Thevenet *et al.* 2005)

Ces propriétés de dégradation sont dues au caractère semi-conducteur de ce matériau, sa largeur de bande interdite (band gap) est de l'ordre de 3 eV. Les paires électrons-trous formées par une irradiation lumineuse adéquate (le proche UV) peuvent se séparer, migrer à la surface et ainsi réagir avec l'eau adsorbée et l'oxygène pour produire des espèces radicalaires. Celles-ci attaquent les molécules organiques présentes à la surface et peuvent mener à une décomposition totale en CO_2 et H_2O .

Le dioxyde de titane est également utilisé comme pigment blanc dans les peintures et les cosmétiques, il sert également de revêtement optique, dans les céramiques et dans certains composants électroniques, on lui trouve des applications dans les batteries à base de Lithium et des composants électrochimiques.

Il joue également un rôle dans la technologie des capteurs à oxygène et monoxyde de carbone, ceci grâce à la réactivité de O_2 et CO sur ses défauts cristallographiques (Dutta *et al.* 1999). Il doit être étudié lorsque que l'on s'intéresse aux problèmes de biocompatibilité des implants et prothèses chirurgicales en titane (Zhu *et al.* 2006).

Le dioxyde de titane existe sous trois formes allotropiques :

- brookite
- anatase
- rutile

La formation d'une forme plutôt qu'une autre dépend de la température et de la pression lors de la formation de celui-ci. On peut retenir qu'à pression atmosphérique, c'est la forme anatase qui est majoritairement formée à base température. Pour des températures comprises entre 600 et 850°C, c'est la phase « haute température », c'est-à-dire la phase rutile qui se forme. La phase brookite, se formant sous certaines conditions de pressions, n'a été que très peu étudiée (Lee *et al.* 2006).

Le tableau I-2-5 compile les propriétés élémentaires de volume de ces trois formes cristallographiques (Dielbold 2003) :

Structure	Système	Groupe d'espace	Constantes de maille			
			a	b	c	c/a
Rutile	tétragonal	$D_{4h}^{14} - P4_2/mmm$	0,4584	0,4584	0,2953	0,644
Anatase	tétragonal	$D_{4h}^{19} - I4_1/amd$	0,3733	0,3733	0,937	2,51
Brookite	Rhomboédrique	$D_{2h}^{15} - Pbca$	0,5436	0,9166	0,5135	0,944

Tableau I-2-5 : Paramètres de volume du cristal de TiO_2

La forme étudiée dans les travaux ici présentés est la forme rutile car l'objectif initial est de travailler sur un oxyde modèle pour étudier la sorption et cela en s'affranchissant d'éventuelles photo-réactions à la surface, la forme rutile étant connue comme possédant des propriétés photocatalytiques moins importantes que la forme anatase. Cependant nous verrons par la suite que des processus photochimiques non négligeables sont tout de même observables avec cette phase.

Le TiO_2 rutile est un système cristallin tétragonal appartenant au groupe d'espace $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$. Les ions Ti^{4+} sont de coordinence 6 dans le volume : il apparaît dans la maille un octaèdre TiO_6 légèrement déformé compte tenu des longueurs des liaisons équatoriales et axiales ($d_{Ti-O_{eq}}=192,6pm$ et $d_{Ti-O_{ax}}=201pm$) (Angenault 2001). Il y a deux molécules de TiO_2 par maille primaire.

Cette structure peut être décrite (figure I-2-4), soit comme un assemblage compact d'oxygènes avec des atomes de titane qui occupent la moitié des lacunes octaédriques, soit comme un assemblage d'octaèdres TiO_6 liés par les sommets. Dans chaque cas, chaque atome d'oxygène appartient à trois octaèdres, occupant une position axiale dans un octaèdre et deux fois une position équatoriale pour les deux mailles adjacentes.

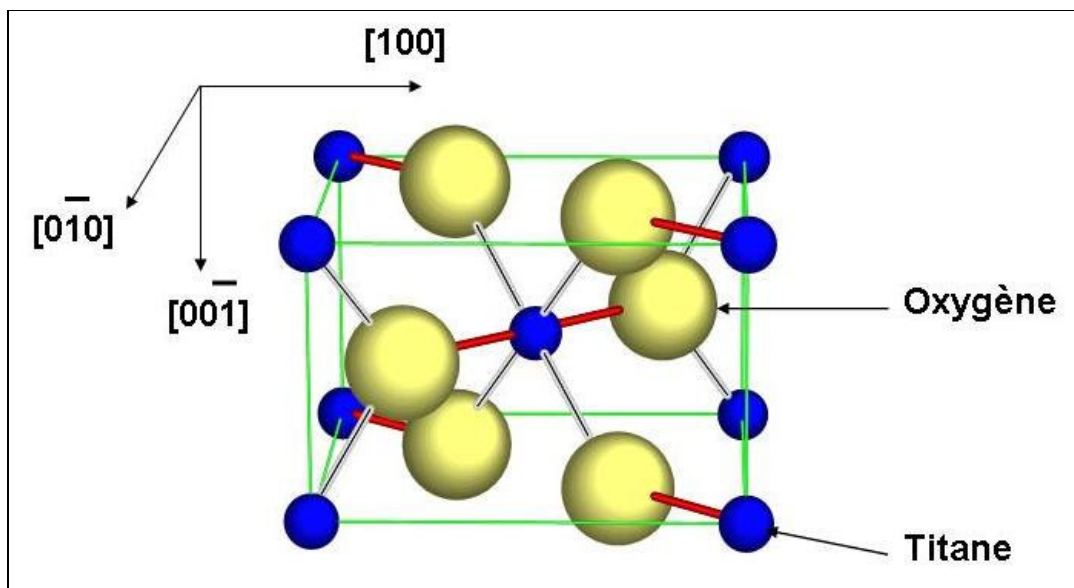


Figure I-2-4 : Maille élémentaire de rutile. Liaisons noires : liaisons équatoriales de 192,6 pm. Liaisons rouges : liaisons axiales de 201 pm.

L'étude de la réactivité de surface du dioxyde de titane va être réalisée à deux échelles : sur des faces monocristallines dans un premier temps puis sur des poudres polycristallines. Le but final étant de trouver une relation entre les deux et une éventuelle extrapolation des résultats sur monocristaux vers les poudres.

Les faces monocristallines étudiées sont les faces (001) et (110), elles seront plus longuement décrites et étudiées au chapitre II.

Le dioxyde de titane est certainement avec la silice (SiO_2) et les oxydes de fer, l'oxyde le plus étudié par la communauté scientifique compte tenu du grand nombre d'applications possibles pour ce matériau.

La représentation de la surface du dioxyde de titane fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. La face monocristalline (110) est de loin la plus étudiée car elle est considérée comme la face la plus stable (Onishi *et al.* 1994).

Comprendre l'état d'hydroxylation de la surface implique de décrire avec précision l'interaction des molécules d'eau avec la surface, point encore débattu au sein de la communauté scientifique. On distingue cependant deux processus distincts de sorption de l'eau en surface de TiO_2 (Perron 2007) :

- La sorption moléculaire au cours de laquelle la molécule d'eau s'adsorbe en conservant son intégrité et ne subit aucune transformation.
- La sorption dissociative au cours de laquelle une molécule d'eau donne deux entités : OH et H. OH se fixe sur un titane pour donner un groupe de type TiOH terminal et le proton réagit avec un atome d'oxygène bicoordiné pour donner un groupement TiOH pontant.

Des études récentes semblent montrer que la sorption de l'eau sur la surface se fait conjointement de manière dissociative et moléculaire. Cela a été montré par désorption à température programmée (TPD) et spectroscopie haute-résolution par perte d'énergies d'électrons (HREELS) (Henderson 1996), par spectroscopie XPS (Bullock *et al.* 1996) et par microscopie à effet tunnel (STM) (Maksymovych *et al.* 2003).

La sorption est dissociative sur les défauts, ceux-ci sont « soignés » par la sorption d'eau qui permet aux sites d'atteindre leur coordinance adéquate. En parallèle, des molécules d'eau intègres se déposent sur la surface et un phénomène de sorption moléculaire devient prédominant lorsque les défauts de surface sont comblés. Des analyses par XPS, UPS et STM ont montré la forte réactivité des sites oxygène vacants sur lesquels se dissocient les molécules d'eau (Wang *et al.* 1995, Brookes *et al.* 2001, Schaub *et al.* 2001) de manière à combler les lacunes.

2.5 Matrice verre

L'étude d'une matrice verre dopée à l'euporium(III) de ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) et plus particulièrement avec Ms Patrick Mauchien et François Viala (CEA Saclay DEN/DANS/DPC/SCP 91 Gif-sur-Yvette).

Le verre aluminaté utilisé dans ces travaux est l'un des quatre verres étudiés par le CEA en vue de modéliser la future matrice de stockage des déchets nucléaires (Thévenet *et al.* 2005). La vitrification est depuis 1978 le procédé utilisé pour confiner les déchets ultimes (dits déchets C ou fortement radioactifs) avant leur entreposage en surface ou leur enfouissement en couches géologiques profondes. Lorsque l'on liquéfie puis vitrifie un déchet, on diminue son volume et donc également sa surface de contact avec l'extérieur. De plus le verre est imperméable ce qui diminue fortement le risque de transport du radionucléide.

- le procédé de vitrification se déroule en quatre étapes principales :
- après divers traitements et liquéfactions les solutions de déchets sont évaporées
- les résidus obtenus sont calcinés afin d'obtenir une poudre
- cette poudre associée à des grains de verre alimente un four en fusion
- le colis chaud obtenu est refroidi avec un système de convection d'air froid

Ce verre est volontairement dopé à l'Euporium, lanthanide servant de radionucléide trivalent modèle, sa composition exacte (en pourcentage massique) est la suivante :

- 45,0% Al_2O_3
- 53,5% CaO
- 1,5% Eu_2O_3

L'échantillon est obtenu en mélangeant les poudres d'oxydes dans un creuset, le mélange se réalise à 1500°C, après une seconde étape à 700°C, l'échantillon est laissé à refroidir à température ambiante. C'est au cours de cette étape que quelques parties du verre subissent une cristallisation créant ainsi un échantillon très hétérogène tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique, présentant des zones polycristallines localisées dans le volume et à la surface de l'échantillon.

2.6 Dickite

La dickite est une argile de la famille des kaolins qui possède la particularité de ne pas contenir d'ions dans la zone inter-feuillets. Ceci en fait une référence plus simple à étudier que les autres argiles car aucun processus d'échange d'ions n'a lieu entre les inter-feuillets et la solution extérieure.

Ce composé sera plus largement décrit et étudié au chapitre II de la seconde partie de ce manuscript.

Alliot C., Bion L., Mercier F., Toulhoat P., Effect of aqueous acetic, oxalic, and carbonic acids on the adsorption of europium(III) onto α -alumina, *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 573–581, **2006**

Angenault J., Symétrie et structure : Cristalochimie du solide, *Supérieur Chimie*, Edition Vuibert, Paris, **2001**

Antits J., Stumpf T., Rabung T., Wieland E., Fanghänel T., Uptake of Cm(III) and Eu(III) by Calcium Silicate Hydrates: A Solution Chemistry and Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study, *Environmental Science & Technology*, 37, 3568-3573, **2003**

Beribe Y.G., de Bruyn, P.L., Adsorption at the rutile-solution interface. Thermodynamic and experimental study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 27, 2, 305-318, **1968**

Berry R.J., Mueller M.R., Photocatalytic decomposition of crude oil slicks using TiO₂ on a floating substrate, *Microchemical Journal*, 50, 28–32, **1994**

Brookes I.M., Muryn C.A., Thornton G., Imaging water dissociation on TiO₂(110), *Physical review Letter*, 87, 266103, **2001**

Brown I.D., Altermatt K.K., Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, B41, 4, 244-247, **1985**

Bullock E.L., Patthey L., Steinman S.G., Clean and hydroxylated rutile TiO₂(110) surfaces studied by X-ray photoelectron spectroscopy, *Surface Science*, 352-354, 504-510, **1996**

Casas I., De Pablo J., Pérez I., Giménez J., Duro L., Bruno J., Evidence of Uranium and Associated Trace Element Mobilization and Retention Processes at Oklo(Gabon), a Naturally Radioactive Site, *Environmental Science & Technology*, 38, 3310, **2004**

Catalette H., Dumonceau J., Ollar P., Sorption of cesium, barium and europium on magnetite, *Journal of contaminant hydrology*, 35, 151-159, **1998**

Chapman D.L., A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philosophical Magazine*, 25, 6, 475-481, **1913**

Cheng D., Ray A.K., Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor Photocatalysis, *Chemical Engineering Science*, 56, 1561-1570, **2001**

Colombo C., Barron V., Torrent J., Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 58,8, 1261-1269, **1994**

Conde, J.E., Sanz Alaejos, M.S., Selenium concentrations in natural environmental waters, *Chemical Review*, 97, 1979-2003, **1997**

Davies, J.A., James O.R., Leckie J.O., Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 63, 3, 480-499, **1978a**

- Davies, J.A., Leckie J.O., Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II, *Journal of Colloid and Interface Science*, 67, 1, 90-107, **1978b**
- Davies, J.A., Leckie J.O., Surface ionization and complexation at the oxide/water interface III. adsorption of anions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 74(1), 32-43, **1980**
- Davies, J.A., Kent, D.B., Surface complexation modeling in aqueous geochemistry, in *Mineral-water interface geochemistry*, 23, edited by M.F. Hochella Jr. and A.F. White, pp 133-175, Mineralogical Society of America, Washinton DC, **1990**
- Delacroix P., Guerre J.P., Leblanc P., Guide pratique Radionucléides et radioprotection, *CEA EDP sciences*, **2003**
- Dielbold U., The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48, 53-229, **2003**
- Drot R., Simoni E., Alnot M., Ehrhardt J.-J., Structural Environment of Uranium (VI) and Europium (III) Species Sorbed onto Phosphate Surfaces: XPS and Optical Spectroscopy Studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 205, 410–416, **1998**
- Dutta P.K., Ginwalla A., Hogg B., Patton B.R., Chwieroth B., Liang Z., Gauma P., Mills M., Akbars S., Interaction of Carbon Monoxide with Anatase Surfaces at High Temperatures: Optimization of a Carbon Monoxide Sensor, *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 4412-4422, **1999**
- Dzombak D.A., Morel F.M.M., Surface complexation modeling, *Hydrous ferric oxide*, John Willey, New York, **1989**
- Elrashidi M.A., Adriano D.C., Workman S.M., Lindsay W.L., Chemical equilibria of selenium in soils : a theoretical development, *Soil Science*, 144,2, 141-152, **1987**
- Fardley K.J., Dzombak D.A., Morel F.M.M., a surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 106, 1, 226-242, **1985**
- Fishbein L., Overview of analysis of carcinogenic and/or mutagenic metals in biological and environmental samples. I. Arsenic, beryllium, cadmium, chromium and selenium. *International journal of environmental analytical chemistry*, 17(2), 113-70, **1984**
- Guan D.M., Martin J.M., Selenium distribution in the Rhone delta and the Gulf of Lions *Marine Chemistry* 36, 303-316, **1991**
- Gouy G., Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *Journal de Physique*, 9, 457-501, **1910**
- Hayes K.F., Katz L.E., Application of X-ray adsorption spectroscopy for surface complexation modeling of metal ion sorption, in *Physics and Chemistry of mineral surfaces, Chemical physics Surfaces Interfaces*, 1, edited by P.V. Brady, pp147-223, CRC press, Boca Raton, Fla., **1996**

Hayes K.F., Papelis C., Leckie J.O., Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 125(2), 717-726, **1988**

Heinrich V.E., Cox P.A., The surface science of metal oxides, *Cambridge University Press*, Cambridge **1994**

Henderson M.A., An HREELS and TPD study of water on TiO₂(110): the extent of molecular versus dissociative adsorption, *Surface Science*, 335, 151-166, **1996**

Herbelin A.L., Westall J.C., FITEQL 3.2: A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data, Report 96-01, Departement of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, **1996**

Herbelin, A.L., Westall, J.C., FITEQL 4.0: A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data, Report 99-01. Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, **1999**

Herrmann, J.-M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis*, 34(1-4), 49-65, **2005**

Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Bolt G.H., Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides : a new approach. 1. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants, *Journal of Colloid and Interface Science*, 133, 1, 91-104, **1989**

Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr)oxides, *Colloid and surfaces*, 59, 7-25, **1991**

Hiemstra T., Venema P., Van Riemsdijk W.H., Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides : the bond valence principle, *Journal of Colloid and Interface Science*, 184, 680-692, **1996**

Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal(hydr)oxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, 210, 182-193, **1999**

Jodin M.C., Gaboriaud F., Humbert B., Limitations of potentiometric studies to determine the surface charge of gibbsite γ -Al(OH)₃ particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 581-591, **2005**

Lee B.I., Wang X., Bhavne R., Hu M., Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by ambient condition sol process, *Materials letters*, 60, 1179-1183, **2006**

Lemly A.D., Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue, *Ecotoxicology and environmental safety*, 59, 44-59, **2004**

Li J., Ma W., Chen C., Zhao J., Zhu H., Gao X., Photodegradation of dye pollutants on one-dimensional TiO₂ nanoparticles under UV and visible irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 261, 131-138, **2007**

- Linsebigler A.L., Lu, G., Yates J.T. Jr, Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chemical review*, 95, 735-758, **1995**
- Lomenech C., Simoni E., Drot R., Ehrhardt J.-J., Mielczarski J., Sorption of Uranium(VI) Species on Zircon : Structural Investigation of the Solid/Solution Interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 261, 221-232, **2003**
- Maier K. J., Foe C., Ogle R.S., Williams M.J., Knight A. W., Kiffney P., Melton L.A., The dynamics of selenium in aquatic ecosystems, *Trace Substances in Environmental Health*, 21 361-408, **1987**
- Maksymovych P., Mezheny S., Yates J.T. Jr, STM study of water adsorption on the $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ surface, *Chemical Physics Letters*, 270-276, **2003**
- Meve J., Vertongen F., Molle L., Clinics in endocrinology and metabolism, *Taylor A. Editions*, 14, 629-656, **1985**
- Montavon G., Rabung T., Geckeis H., Grambow B., Interaction of Eu(III)/Cm(III) with Alumina-Bound Poly(acrylic acid): Sorption, Desorption, and Spectroscopic Studies, *Environmental Science & Technology*, 38, 4312-4318, **2004**
- Naveau A., Monteil-Rivera F., Dumonceau J., Catalette H., Simoni E., Sorption of Sr(II) and Eu(III) onto pyrite under different redox potential conditions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 293, 27-35, **2006**
- O'Day P.A., Molecular environmental geochemistry, *Review of geophysics*, 37, 2, **1999**
- Onishi H., Iwasawa Y., STM-imaging of formate intermediates adsorbed on a $\text{TiO}_2(110)$ surface, *Chemical Physics Letters*, 226, 111-114, **1994**
- Ordenez-Regil E., Drot R., Simoni E., Ehrhardt J.-J., Sorption of Uranium(VI) onto Lanthanum Phosphate Surfaces, *Langmuir*, 18, 7977-7984, **2002**
- Parks, G.A., Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces: An introduction, in *Mineral-water interface geochemistry*, 23, edited by M.F. Hochella Jr. and A.F. White, pp 133-175, Mineralogical Society of America, Washinton DC, **1990**
- Parks, G.A., The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complexes systems, *Chemical Review*, 65, 177-198, **1965**
- Perron H., Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de TiO_2 et de NiFe_2O_4 , Thèse de l'Université Paris Sud 11, **2007**
- Piriou B., Fedoroff M., Jeanjean J., Bercis L., Characterization of the Sorption of Europium(III) on Calcite by Site-Selective and Time-Resolved Luminescence Spectroscopy, *Journal of Colloid and Interface Science*, 194, 440-447, **1997**
- Rabung T., Geckeis H., Kim J.I., Beck H.P., Sorption of Eu(III) on a natural hematite: application of a surface complexation model, *Journal of Colloid and Interface Science*, 208, 153-161, **1998**

Séby F., Potin-Gautier M., Giffaut E., Donard, O.F.X., Assessing the speciation and the biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive wastes to the biosphere, *Analisis*, 26, 193-198, 26, **1998**

Schaub R., Thostrup P., Lopez N., Laegsgaard E., Stengaard I., Norskov J.K., Besenbacher F., Oxygen Vacancies as Active Sites for Water Dissociation on Rutile TiO₂(110), *Physical review Letter*, 87, 266104, **2001**

Schindler P., Kamber H.R., Acidity of silanol groups, *Helvetica Chemica Acta*, 51, 7, 1781-1786, **1968**

Schindler P.W., Stumm W., The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals, in *Aquatic Surface Chemistry*, edited by W. Stumm, pp 83-110, John Willey, **1987**

Schlegel M., Pointeau I., Coreau N., Reiller P., Mechanism of Europium Retention by Calcium Silicate Hydrates: An EXAFS Study, *Environmental Science & Technology*, 37, 3568-3573, **2003**

Sigg L., Stumm W., Behra P., Chimie des milieux aquatiques, *Masson*, Paris, **1992**

Sposito G., The surface chemistry of soils, *Oxford University press*, New York, **1984**

Sposito G., The chemistry of soils, *Oxford University Press*, New York, **1989**

Sposito G., On point of zero charge, *Environmental Science & Technology*, 32, 19, 2815, **1998**

Stumm W., Chemistry of solid-water interface, *John Willey and Sons*, New York, **1992**

Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R., Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed system, *Croatia Chemica Acta*, 42, 223-245, **1970**

Stumm W., Kummert R., Sigg L., A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces, *Croatia Chemica Acta*, 53,2, 291-312, **1980**

Sylwester E. R., Hudson E. A., Allen P. G., The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 64, 2431, **2000**

Tadanier C.J., Eick M.J., Formulating the Charge-distribution Multisite Surface Complexation Model Using FITEQL, *Soil Science Society of America Journal*, 66, 1505-1517, **2002**

Thévenet F., Guaitella O., Herrmann, J. M., Rousseau A., Guillard C., Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 61(1-2), 58-68, **2005**

Thévenet F., Panczer G., Jollivet P., Champagnon B., Determination of the environment of lanthanide ions in a simplified non-active nuclear glass and its weathering gel products – Europium as a structural luminescent probe, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 673, **2005**

Turner G. D., Zachara J. M., Mckinley J. P., Smith S. C., Surface-charge properties and UO_2^{2+} adsorption of a subsurface smectite, 60, 18, 3399-3414, **1993**

Vieillard P., Propriétés thermochimiques des composés du cuivre: atlas de données thermochimiques, *Sciences Géologiques*, 41, 03-04, **1988**

Vulliet E., Emmelin C., Chovelon J.-M., Guillard C., Herrmann J.-M., Photocatalytic degradation of the herbicide cinosulfuron in aqueous TiO_2 suspension. *Environmental Chemistry Letters*, 1, 62-67, **2003**

Wang L.Q., Baer D.R., Engelhard M.H., Shultz A.N., The adsorption of liquid and vapor water on $\text{TiO}_2(110)$ surfaces: the role of defects, *Surface Science*, 344, 237-250, **1995**

Wang P., Anderko A., Turner D., Thermodynamic Modeling of the Adsorption of Radionuclides on Selected Minerals. I: Cations, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 4428, **2001**

Zhang P., Sparks D.L., Kinetics of selenate and selenite adsorption/desorption at the goethite/water interface, *Environmental Science & Technology*, 24, 1848-1856, **1990**

Zhu L., Ye X., Tang G., Zhao N., Gong Y., Zhao Y., Zhao J., Zhang X., Corrosion test, cell behavior test, and in vivo study of gradient TiO_2 layers produced by compound electrochemical oxidation. *Journal of Biomedical Materials Research, Part A* 78A, (3), 515-522, **2006**

Chapitre II :

Etude des monocristaux de rutile

Ce chapitre présente des travaux préliminaires à l'étude des sorptions. En effet, étudier l'adsorption d'espèces contenues dans une solution aqueuse sur une surface requiert de connaître la surface de manière précise. La structure, la charge ainsi que l'état de cette surface sont autant de paramètres majeurs influençant la sorption d'espèces.

Cette partie s'intéresse donc à l'étude des surfaces monocristallines (110) et (001) par des techniques spectroscopiques complémentaires telles que les spectroscopies électroniques (AR-XPS), optiques (μ -Raman polarisé en champ lointain et en champ proche) et de forces (AFM liquide).

1. Description des faces cristallines du rutile

Les deux faces monocristallines étudiées sont les faces (110) et (001). La face (110) est considérée comme étant la face thermodynamique la plus stable, et logiquement c'est la face la plus étudiée dans la littérature (Dielbold 2003).

Les échantillons ($10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) ont été fournis par la société CERAC[®]. Ils ont été synthétisés selon le procédé Verneuil. Ce procédé de croissance cristalline a historiquement été appliqué pour la première fois à la synthèse de corindons rouges en 1891. Son principe consiste à utiliser une flamme de chalumeau à haute température dans laquelle fond une poudre fine, la goutte ainsi formée tombe sur un germe et se cristallise. Un matériau réfractaire en céramique entoure le cristal en formation pour éviter les chocs thermiques ; il se forme alors un pédoncule qui s'évase rapidement et la cristallisation s'arrête lorsque la surface supérieure du cristal atteint une zone de température trop élevée. Le fabricant assure une orientation quasi-parfaite car l'angle de défaut de coupe est inférieur à $0,05^\circ$. Certains de ces monocristaux présentaient cependant des taux d'impuretés relativement importants, l'impureté principale étant le Zinc (Zn) provenant de la synthèse qui doit être réalisée à partir de la cassitérite ZnO_2 qui cristallise également en mode rutile. Les échantillons présentant ces impuretés n'ont pas été utilisés dans les études présentées dans ce mémoire.

1.1 Présentation de la face (110)

La Figure II-1-1 présente la face cristallographique (110). Elle correspond au plan de clivage principal du cristal rutile naturel.

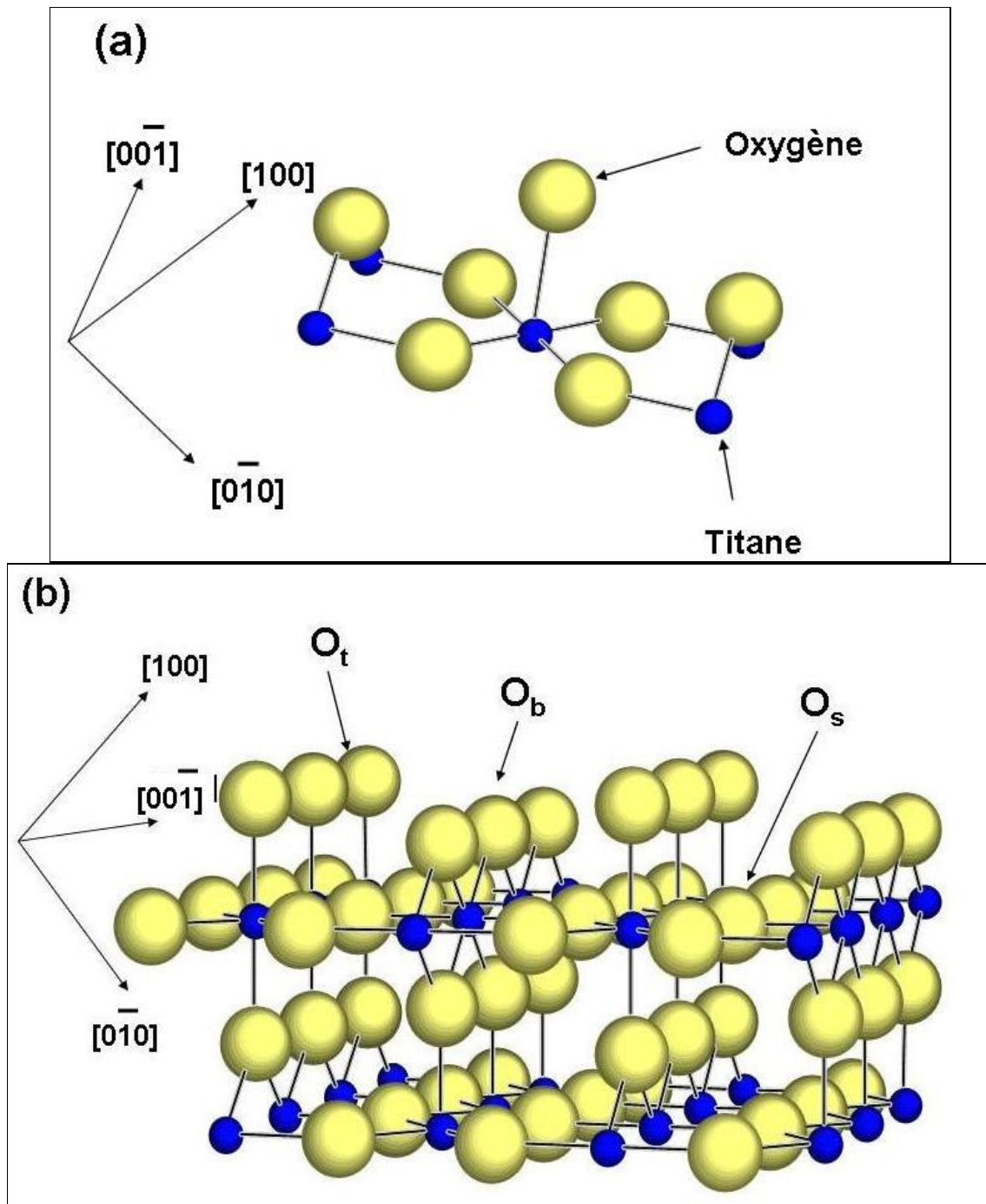


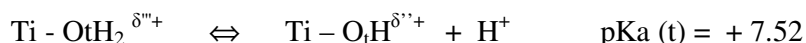
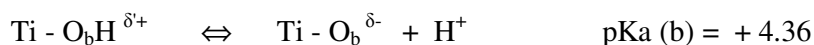
Figure II-1-1 : Représentation d'une unité de surface élémentaire (a) et de la face (110) hydroxylée (b) du TiO_2 rutile.

La figure II-1-1(a) représente une unité de surface élémentaire de la face (110). Le titane central n'est que 5 fois coordonné sur une représentation de surface non hydroxylée. La représentation ici faite est par contre une représentation hydroxylée, c'est à dire que la coordinance de l'atome de titane central est de 6 grâce à la fixation d'un atome d'oxygène que l'on appellera dans la suite oxygène terminal. La figure II-1-1(b) représente la vision de la face (110) hydroxylée sur plusieurs unités de surfaces élémentaires. Tous les atomes de titane sont en coordinance 6.

Il est possible de distinguer clairement 3 types d'oxygène de surface bien distincts :
 Des oxygènes terminaux **O_t** liés à un seul atome de titane et disposés selon la direction [001].
 Des oxygènes pontants **O_b** (b pour « Bridge » oxygènes) liés à deux atomes de titane et disposés selon la direction [001].
 Des oxygènes de surface **O_s** liés à trois atomes de titane.

La distance entre deux atomes d'oxygène pontants est de 2,96 Å selon la direction [001]. De même selon la même direction, la distance entre deux atomes d'oxygène terminaux est de 2,96 Å. Par contre la distance entre deux terminaux selon $[\bar{1}10]$ est égale à 6,50 Å. La cristallographie de la surface permet d'estimer la densité de sites de surface qui est égale à **5,2 sites/nm²** pour les oxygènes pontants et terminaux.

Les oxygènes terminaux et pontants peuvent, en fonction du pH, présenter plusieurs états de protonation différents. En se basant sur une étude CD-Music de la surface (110) avec une vision à **2 sites distincts avec 1 seul pKa par site** (Vandenborre 2005), les constantes d'acidité de ces sites ont été calculées :



On remarque que les pKa des sites pontants et terminaux diffèrent de 3 unités environ. Le site pontant est plus acide que le site terminal.

Des calculs *ab initio* en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ont également été réalisés à l'IPN d'Orsay (Roques 2006) et ils permettent d'estimer l'électronégativité de Mulliken des oxygènes de surface. Ces résultats sont résumés dans la figure II-1-2.

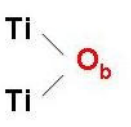
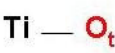
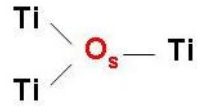
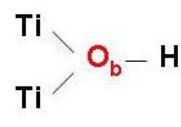
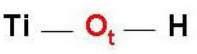
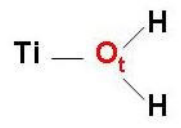
<u>Oxygènes pontants</u>		<u>Oxygènes terminaux</u>		<u>Oxygènes de surface</u>
	-0.68		-0.43	
	-0.88		-0.71	
			-0.81	<u>Oxygènes de volume</u> Non calculée mais proche de Os -0.93

Figure II-1-2 : Electronégativité de Mulliken relatives (donc sans unités) des oxygènes de surface et de volume pour la face (110) du TiO₂ rutile.

1.2 Présentation de la face (001)

La face (001) du rutile a été beaucoup moins étudiée dans la littérature, les informations sur cette face sont encore peu nombreuses mais il semble qu'elle soit beaucoup plus sujette à des reconstructions ayant pour but de minimiser son énergie de surface. Elle est en effet considérée comme étant thermodynamiquement moins stable que la face (110) (Dielbold 2003).

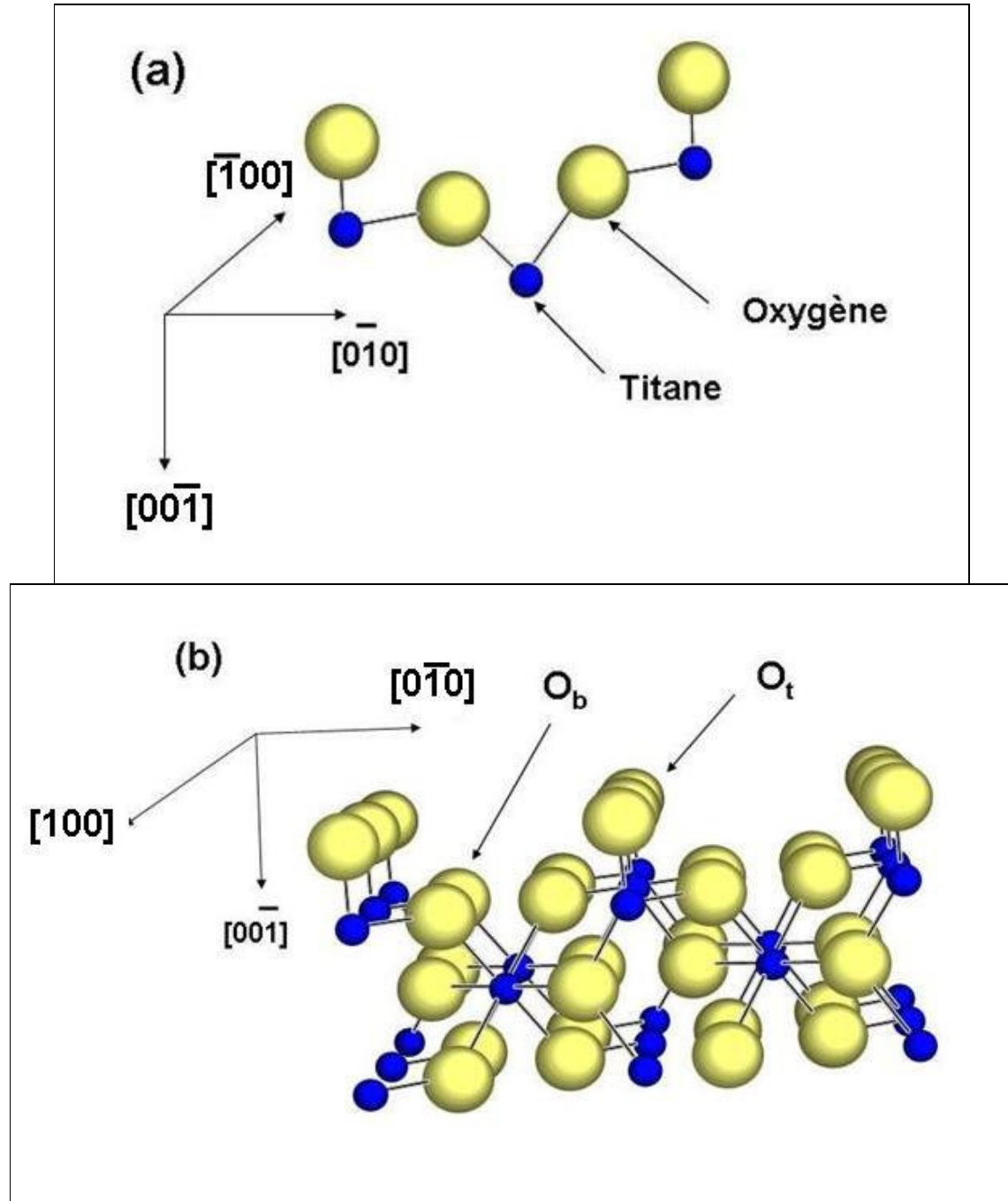


Figure II-1-3 : Représentation d'une unité de surface élémentaire (a) et de la face (001) hydroxylée (b) du TiO₂ rutile.

Tout comme la face (110), la face (001) s'hydroxyle au contact d'une solution aqueuse. La figure II-1-3 (b) nous montre qu'il existe 2 types d'atomes de titane en surface : des Ti 6 fois coordonnés de structure identique à ceux du volume et des atomes de Ti 5 fois coordonnés présents à l'extrême surface et porteurs d'oxygènes terminaux. Du point de vue des atomes d'oxygène, cette face est plus simple car elle ne compte que deux types d'oxygènes de surfaces :

Des oxygènes terminaux **Ot** liés à un seul atome de titane et disposés selon la direction [010].

Des oxygènes pontants **Ob** liés à deux atomes de titane et disposés selon la direction [010].

Les distances entre deux oxygènes terminaux sont identiques et égales à 4,59Å le long des directions [100] et [010]. La densité de sites est de **4,7 sites/nm²** pour les oxygènes terminaux et contrairement à la face (110) qui présente la même densité de sites terminaux et pontants, la face (001) présente 2 fois plus de sites pontants que de sites terminaux avec une densité de **9,4 sites/nm²**. Les calculs d'électronégativité de Mulliken et de pKa de surface n'ont pas été réalisés sur cette face. Cependant compte-tenu de l'arrangement atomique et notamment des caractères mono et bi-coordinés des oxygènes terminaux et pontants identiques à ceux de la face (110), des électronégativités relatives identiques sont données à ces deux types d'oxygène ainsi que des pKa identiques.

2. Protocole de nettoyage

Un des premiers problèmes rencontrés lors de cette étude est la présence importante d'espèces carbonées sur la surface des monocristaux. Ces espèces, majoritairement de type organique et couramment mises en évidence par XPS, sont généralement regroupées le terme de **carbone de contamination**. Leur présence indésirable en extrême surface des échantillons s'explique par une migration depuis l'atmosphère, la solution ou bien depuis la chambre d'analyse XPS. Ce problème de contamination organique des surfaces d'oxydes est un problème majeur malheureusement bien souvent passé sous silence ou négligé dans de nombreuses publications et études sur le sujet.

En ce qui concerne l'analyse XPS des métaux, le protocole de nettoyage consiste généralement à réaliser un bombardement de la surface par des ions Ar^+ . Ce type de traitement est à proscrire dans cette étude de surface d'oxyde car il conduit à la formation de défauts dans la maille cristalline. Et il est démontré que les surfaces présentant des défauts ont une réactivité très différente des surfaces stoechiométriques (Wang *et al.* 1995).

Le but préliminaire de notre travail était donc l'obtention d'une surface la moins contaminée possible en évitant la création de défauts dans la structure cristalline. Il a fallu trouver d'autres types de protocoles inspirés de la littérature (Kielbassa *et al.* 2004) et servant généralement à la préparation de surfaces d'oxydes pour l'analyse par microscope à force atomique (Nagai *et al.* 2006, Lu *et al.* 2006).

2.1 Protocole

Le protocole retenu après plusieurs essais est le suivant :

1^{ère} étape :

Immersion des cristaux de TiO_2 dans une solution basique à $\text{pH}=12$, permettant ainsi la désorption des espèces physisorbées ou chimisorbées.

2^{ème} étape :

Calcination des monocristaux, dans un four tubulaire en quartz, à l'air pendant 1h à la température de 800 °C (cf figure II-2-1).

3^{ème} étape :

Laisser les échantillons revenir à température ambiante dans le four sous circulation d'air synthétique pur (99,99%) durant environ 2h.

Ceci permet de combler les lacunes en oxygène et de ré-oxyder les ions Ti^{3+} éventuellement formés dans les étapes précédentes.

4^{ème} étape :

Immersion des cristaux dans une solution fortement acide et oxydante, dite solution « piranha » et de composition :

- 48,78% d' H_2O_2 à 9,7 mol.L⁻¹
- 48,78 % d' H_2O
- 2,44% d' HNO_3 à 15,55 mol.L⁻¹

5^{ème} étape :

Nettoyage aux ultrasons dans de l'éthanol ultra pur pendant 10 minutes.

6^{ème} étape :

Rinçage abondant à l'eau milli-Q et séchage à l'air.

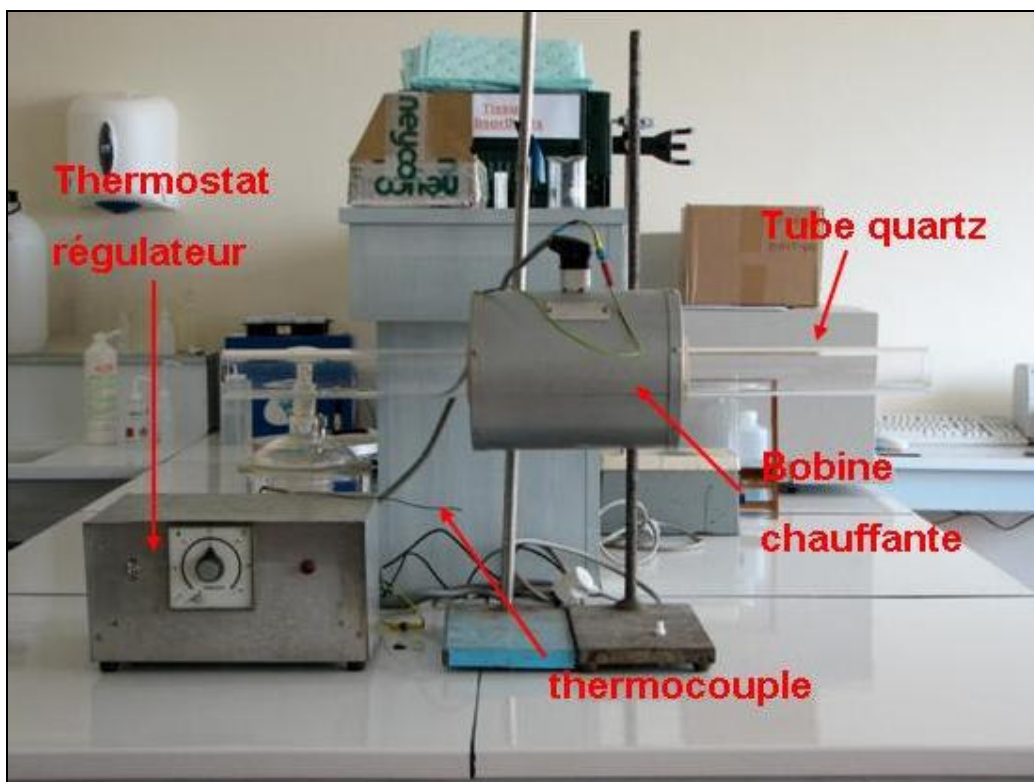


Figure II-2-1 : Four tubulaire en quartz utilisé lors de l'étape de calcination/recuit.

2.2 Validation du protocole

Le protocole de nettoyage énoncé ci-dessus se montre relativement efficace car il permet de réduire le pourcentage atomique en carbone à une valeur comprise entre 10 et 15%. Cette valeur, estimée par XPS, peut parfois dépasser les 50% atomiques sans aucun protocole de nettoyage.

L'efficacité du protocole étant prouvée, le deuxième point important étant la vérification de son absence d'influence sur le réseau cristallin du rutile.

La figure II-2-2 représente le signal XPS des électrons de l'orbitale 2p du titane. On remarque 4 composantes :

- les deux plus importantes correspondent aux signaux Ti 2p 1/2 et Ti 2p 3/2 à respectivement 456 et 462 eV. Ces deux composantes présentent un rapport d'aires égal à 1/2, ce qui est en accord parfait avec la théorie du couplage spin/orbite.
- Les deux autres composantes à 469,7 et 475,7 eV sont des pics satellites. Ils sont situés à approximativement 13 eV au dessus de l'énergie de liaison des pics principaux.

L'attribution des pics satellites est toujours un sujet débattu dans la communauté scientifique (de Boer *et al.* 1984, Okada *et al.* 1993). Une étude de Bullock *et al.* (Bullock *et al.* 1996) a tentée de montrer le lien entre un léger décalage de la position du premier satellite vers des énergies plus basses et l'hydroxylation de la surface.

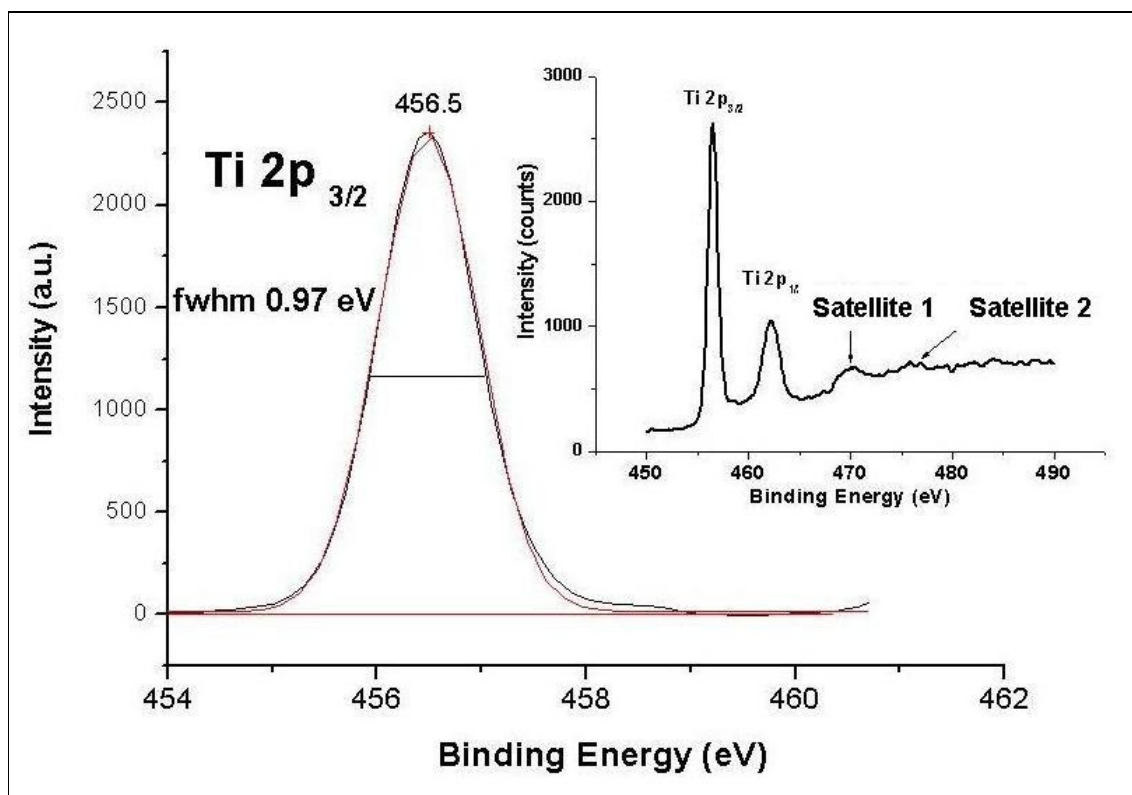


Figure II-2-2 : Signal XPS des électrons de l'orbitale 2p du titane.

L'absence d'influence du protocole sur la stœchiométrie du rutile est prouvée par la finesse des deux pics principaux Ti 2p 1/2 et 3/2 qui est caractéristique de l'existence d'un seul état chimique pour le titane : l'état Ti^{4+} . Des défauts surfaciques en oxygène entraîneraient l'apparition d'une composante Ti^{3+} dans le pied du pic principal, voire un léger dédoublement des pics (Wang *et al.* 1995).

Les spectres XPS réalisés sur les monocristaux après le protocole de nettoyage ne présentent aucune composante Ti^{3+} , ce qui valide notre protocole de recuit en prouvant qu'aucun défaut (lacune en oxygène) n'est observable sur nos échantillons. De plus les taux de carbone ne dépassent que très rarement les 15% en pourcentage atomique, ce qui valide là encore notre protocole compte tenu du fait que le taux de carbone habituellement observé par XPS peut atteindre 50%. Ce protocole permet donc de diminuer de façon significative le taux de carbone de contamination à la surface de notre oxyde.

3. Raman polarisé en champ lointain sur monocristaux de TiO_2 rutile

Le but de cette partie est la réalisation d'une étude par spectroscopie Raman polarisée des monocristaux de rutile. Le but ultime étant l'étude de la surface de TiO_2 (monocristal et poudre) après adsorption des oxo-anions du sélénium, il est nécessaire de réaliser une caractérisation la plus complète possible des faces monocristallines « nues ».

Nous avons donc placé les monocristaux sur une platine de rotation, fixé la polarisation du faisceau laser incident, et analysé l'intensité Raman diffusée par les échantillons en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon autour de sa normale. La polarisation du signal Raman analysé par le spectromètre a été choisie soit parallèle, soit perpendiculaire à la polarisation du laser.

3.1 Etude de symétrie de la maille rutile

La figure II-3-1 représente la maille élémentaire du TiO_2 rutile ainsi que les deux plans étudiés : (001) et (110).

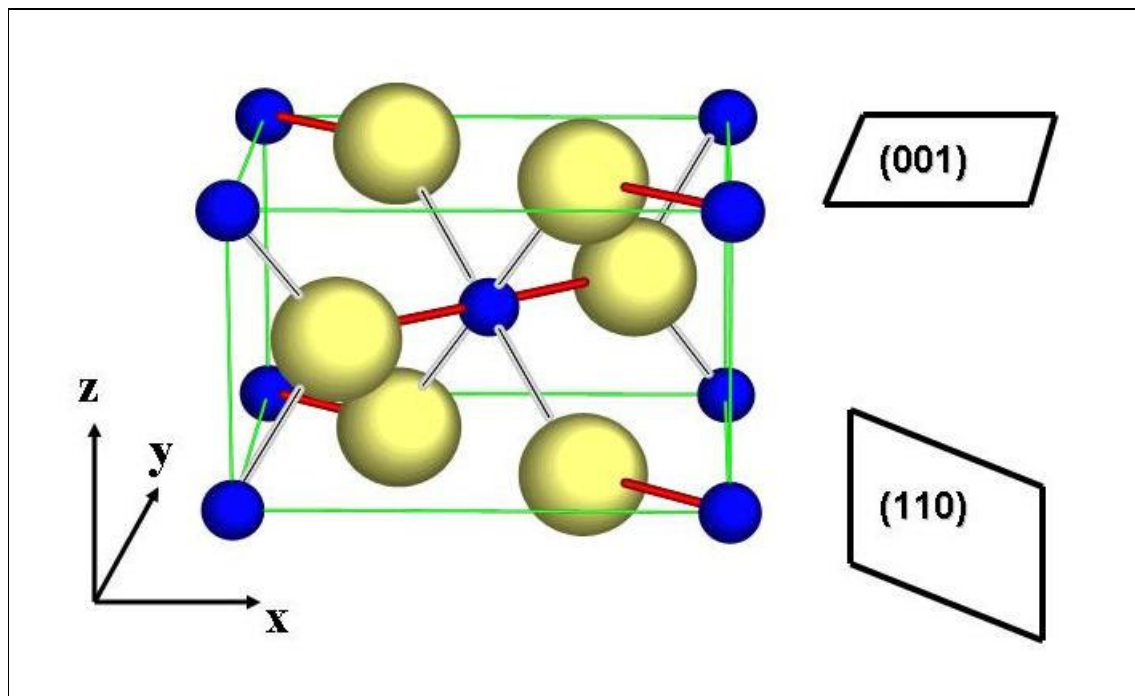


Figure II-3-1 : Maille élémentaire de rutile, faces cristallographiques étudiées et repère cristallographique associé.

Ce paragraphe a pour but de recenser et de repérer sur la maille tous les éléments de symétrie du groupe d'espace $P4_2/mnm$. Cette étape est obligatoire pour pouvoir passer à l'étape

suivante de dénombrement des différents modes de vibration. Ces éléments sont représentés sur la figure II-3-2 et énumérés ci-dessous.

Les **16 opérations de symétrie** spécifiques au **groupe d'espace $P4_2/mnm$** sont les suivantes (notations de Schoenflies) :

1- l'identité, E .

2- 2 axes C_4 .

1^{ère} C_4 : Un axe 4 avec glissement $1/2$ selon z, parallèle à l'axe [001] et passant par $0, 1/2, z$.

2^{ème} C_4 : Un axe 4 avec glissement $1/2$ selon z, parallèle à l'axe [001] et passant par $1/2, 0, z$.

3- 1 axe C_2 .

Un axe 2 parallèle à l'axe [001], sans glissement passant par $0, 0, z$.

4- 2 axes C_2' .

1^{ère} C_2' : Un axe 2 avec glissement $1/2$ selon y et parallèle à l'axe [010] et situé sur $1/4, y, 1/4$.

2^{ème} C_2' : Un axe 2 avec glissement $1/2$ selon x, parallèle à l'axe [100] et situé sur $x, 1/4, 1/4$.

5- 2 axes C_2'' .

1^{ère} C_2'' : Un axe 2 passant par l'origine de coordonnées $x, x, 0$.

2^{ème} C_2'' : Un axe 2 passant par l'origine de coordonnées $x, -x, 0$.

6- Centre d'inversion i, situé à l'origine (0,0,0).

7- 2 axes S_4 .

1^{ère} S_4 : Un axe -4, parallèle à l'axe [001] situé sur $1/2, 0, z$ dont la position du centre d'inversion sur l'axe inverse par rapport à l'origine est $1/2, 0, 1/4$.

2^{ème} S_4 : Un axe -4, parallèle à l'axe [001] situé sur $0, 1/2, z$ dont la position du centre d'inversion sur l'axe inverse par rapport à l'origine est $0, 1/2, 1/4$.

8- Plan σ_h .

Un miroir de type m (dépourvu de translation) perpendiculaire à l'axe [001] passant par $x, y, 0$.

9- 2 plans σ_v .

1^{er} σ_v : Un miroir de type n (réflexion puis glissement de $1/2$ selon x et $1/2$ selon z), perpendiculaire à [010] et passant par $x, 1/4, z$.

2^{ème} σ_v : Un miroir de type n (réflexion puis glissement de $1/2$ selon y et $1/2$ selon z), perpendiculaire à [100] et passant par $1/4, y, z$.

10- 2 plans σ_d .

1^{er} σ_d : Un miroir m, sans glissement de coordonnée $x, -x, z$ parallèle à la direction $[1\bar{1}0]$.

2^{ème} σ_d : Un miroir m, sans glissement de coordonnée x, x, z parallèle à la direction $[110]$.

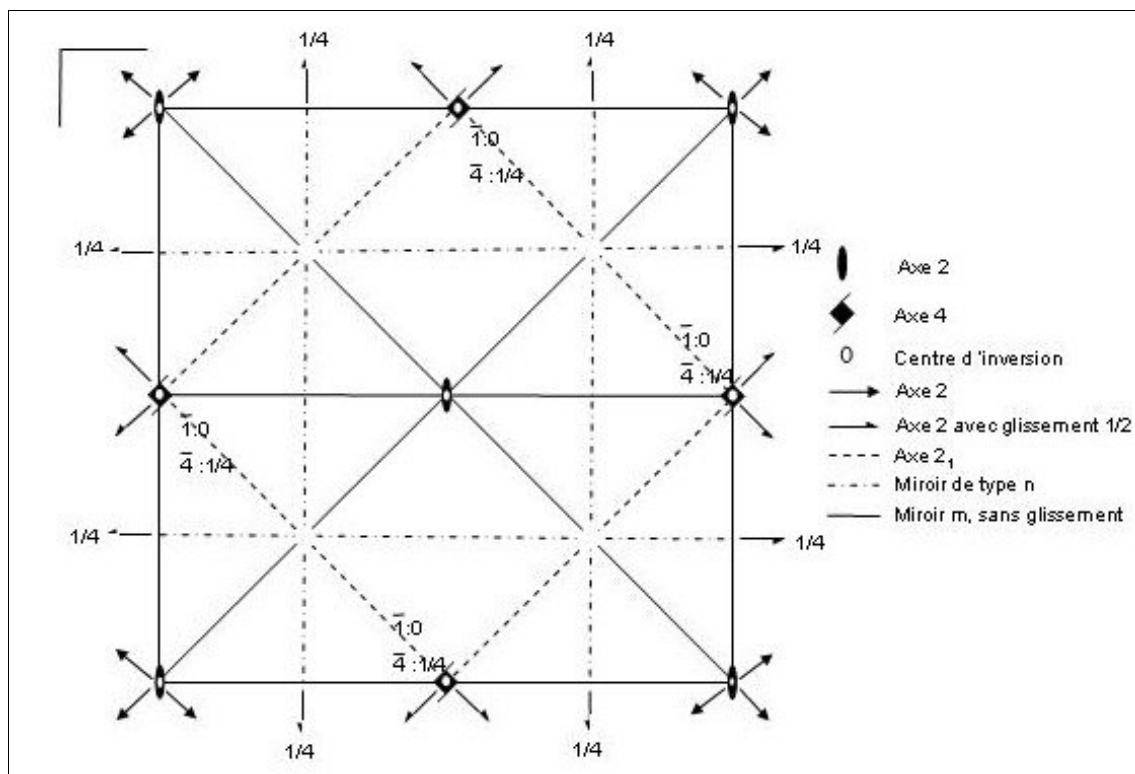


Figure II-2-2 : Représentation de tous les opérateurs de symétries du groupe $P4_2/mnm$ (International tables for crystallography. Vol. A 2002)

3.2 Dénombrement des différents modes de vibration et identification des modes actifs

Le tableau II-2-1 représente la table de caractères propre au groupe de symétrie D_{4h} auquel appartient le dioxyde de titane rutile (Hollas 2003).

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	I_z
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	x^2-y^2
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(I_x, I_y) (yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

Tableau II-2-1 : Tables de caractères du groupe de symétrie D_{4h}

Comme il y a 6 atomes dans la maille primitive, il y a 15 modes de vibration ($3N-3$), N représentant le nombre d'atomes par maille c'est-à-dire 6. En effet, contrairement aux

molécules isolées, libres de tourner, la rotation dans un cristal est impossible d'où l'obtention de (3N-3) modes de vibration. A l'aide de la table de caractères, nous pouvons alors déterminer la représentation irréductible Γ_{total} qui contient les 3 modes acoustiques et $\Gamma_{\text{vibration}}$.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_{Ti}	2	0	2	0	2	2	0	2	0	2
Γ_O	4	0	0	0	2	0	0	4	0	2
$\Gamma_{\text{atomes inchangés}}$	6	0	2	0	4	2	0	6	0	4
$\Gamma_{\text{translation}}$	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1
Γ_a, Γ_T	18	0	-2	0	-4	-6	0	6	0	4
$\Gamma_{\text{vibration}}$	15	-1	-3	1	-3	9	1	-7	-1	-5

La réduction de $\Gamma_{\text{vibration}}$ en représentations irréductibles fournit les 15 modes de vibrations suivant :

$$A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + B_{1u} + E_g + 3E_u$$

E_g et E_u sont doublement dégénères.

D'après le tableau II-2-1, on identifie :

2 modes actifs en spectroscopie Infra Rouge :

- A_{2u}
- E_u

4 modes actifs en spectroscopie Raman :

- A_{1g}
- B_{1g}
- B_{2g}
- E_g

Les figures II-2-3 et II-2-4 représentent ces modes de vibrations dans les plans (001) et (110) respectivement (Samara 1972, Aita 2007). Les modes E_g et A_{1g} étant les plus intenses, les modes B_{1g} et B_{2g} étant d'intensité secondaire voire d'intensité quasi-nulle pour le mode B_{2g} .

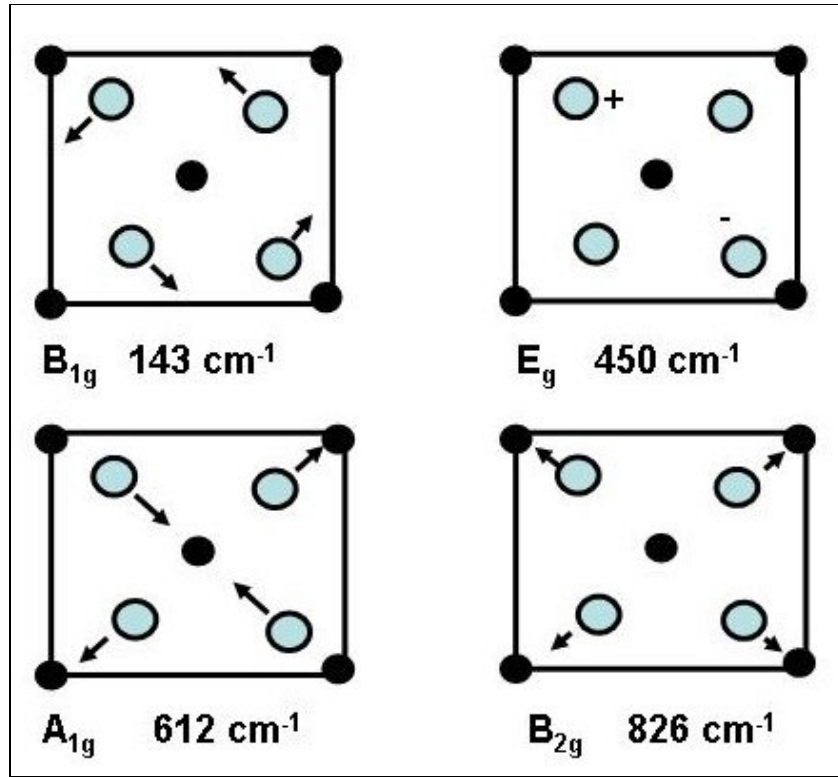


Figure II-3-3 : Représentation des modes des vibrations actifs en Raman dans le plan (001)

Pour les quatre modes Raman autorisés dans ce matériau, les tenseurs de diffusion α ont pour forme (Porto *et al.* 1967):

$$\begin{aligned}
 \alpha(A_{1g}) &= \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2 \end{pmatrix} \\
 \alpha(E_g) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \\ 0 & \alpha_3 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & \alpha_3 \\ 0 & 0 & 0 \\ \alpha_3 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 \alpha(B_{1g}) &= \begin{pmatrix} \alpha_4 & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 \alpha(B_{2g}) &= \begin{pmatrix} 0 & \alpha_5 & 0 \\ \alpha_5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Le mode E_g est caractéristique d'un mouvement dans le plan (110) (torsion le long de l'axe $O_{\text{axial}} - \text{Ti} - O_{\text{axial}}$). Le mode A_{1g} est quant à lui caractéristique d'un mouvement de 'respiration-déformation' de l'octaèdre TiO_6 dans les plans (110) et (001).

3.3 Conditions d'analyse

Tous les détails et les conditions d'analyse en spectroscopie Raman sont décrits en annexe 1. La polarisation du faisceau incident ainsi que celle du faisceau analysé sont toutes deux contrôlées. L'échantillon est monté sur une platine rotative selon l'axe z de l'échantillon (c'est à dire la normale à sa surface) qui nous permet de faire des spectres Raman de l'échantillon pour plusieurs angles de rotation (figure II-3-4).

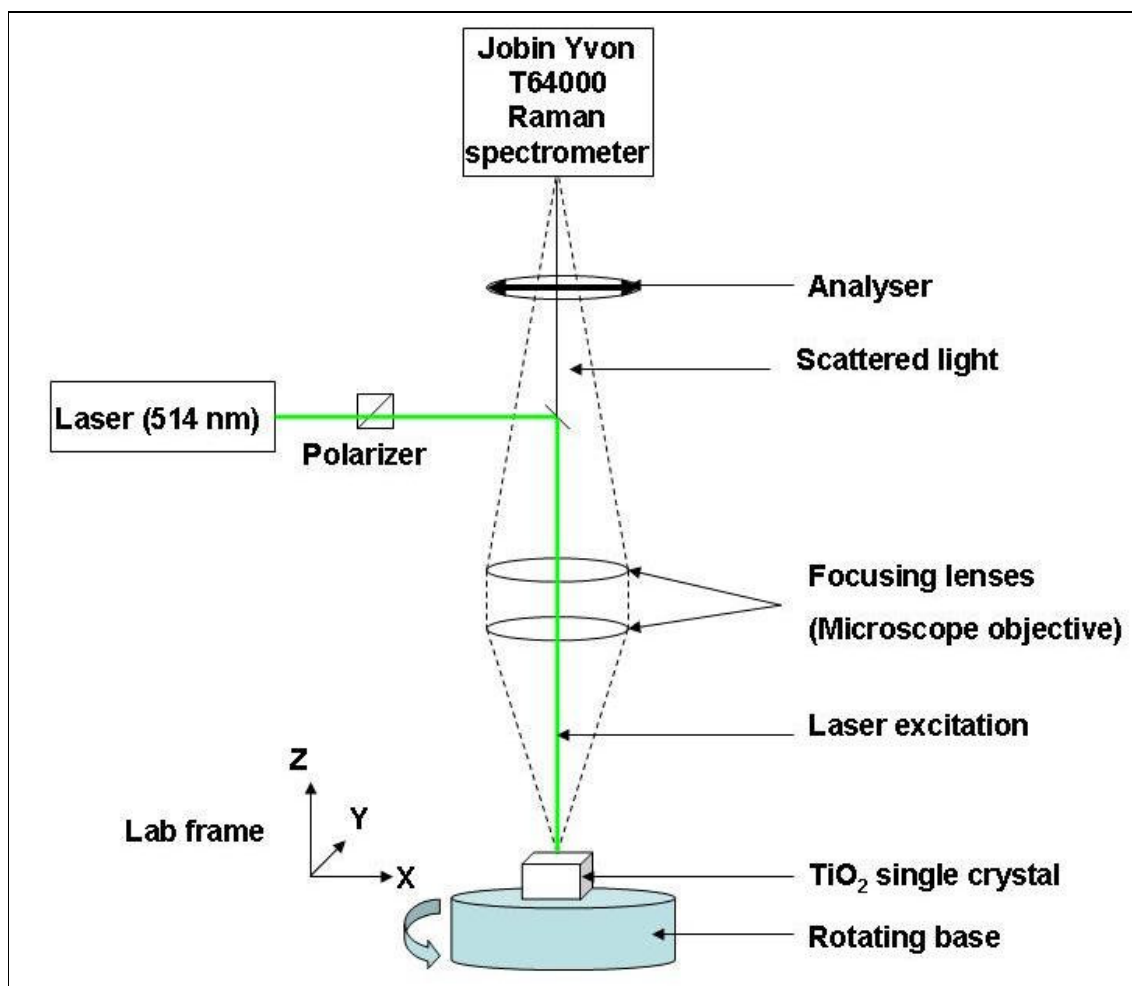


Figure II-3-4 : Montage expérimental d'analyse Raman polarisé

La polarisation du laser d'excitation est telle que le champ électrique arrivant sur l'échantillon est selon la direction Y.

Deux repères bien distincts sont utilisés :

- Un repère (0, x, y, z), le repère cristallographique défini figure II-3-1.
- Un repère propre au laboratoire (0, X, Y, Z) défini figure II-3-4.

Chaque face a été analysée en rotation dans deux cas de polarisation différents :

- Polarisation parallèle YY.
- Polarisation croisée YX.

Dans le cas YY, l'analyseur placé avant le spectromètre est lui aussi réglé selon Y. Dans le cas de la polarisation croisée, celui-ci est réglé selon X et il est nécessaire d'ajouter au montage une lame ½ onde pour 'redresser' la polarisation du faisceau qui doit toujours être verticale dans le spectromètre Jobin-Yvon compte-tenu de la position des réseaux par rapport à la caméra CCD.

Pour chaque face, plusieurs spectres sont réalisés pour une configuration de polarisation donnée, ils correspondent à des rotations d'angle donné autour de l'axe Z du laboratoire, c'est-à-dire la normale à l'échantillon.

L'intensité de la diffusion Raman des cristaux dépend fortement de l'orientation du cristal (face cristalline), de la polarisation de la lumière incidente et de la lumière diffusée, ainsi que de la rotation de ce cristal par rapport au référentiel du laboratoire (X,Y,Z). La diffusion Raman d'un cristal anisotrope est associée à la polarisabilité, il est donc intéressant de coupler nos expériences de Raman polarisé avec des calculs sur les matrices de polarisation.

3.3 Théorie sur la face (001)

Cette face est la plus simple à étudier théoriquement car le repère cristallographique et le repère du laboratoire coïncident (c'est-à-dire dire que (0, X, Y, Z) et (0, x, y, z) sont identiques). Les matrices de diffusion $\Delta\alpha$ ont été présentées dans le paragraphe précédent, on définit θ comme étant l'angle de rotation de l'échantillon selon l'axe Z du laboratoire. La matrice de rotation selon Z est définie par :

$$R = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Le formalisme choisi pour distinguer chaque configuration d'analyse et de travail est le suivant :

- i(jk)l i représente la direction de l'excitation laser (toujours $\bar{Z}$ dans notre cas)
- l représente la direction de la diffusion Raman collectée (toujours Z)
- j la direction de la polarisation de l'excitation (toujours Y)
- k la direction de la polarisation d'analyse (X ou Y)

Donc une configuration $\bar{Z}(YY)Z$ correspond à une analyse en position de polarisation parallèle et une position $\bar{Z}(YX)Z$ correspond à une analyse en position de polarisation croisée.

Nous allons désormais étudier chaque mode et calculer l'intensité théorique de la diffusion Raman en fonction de la configuration de polarisation et de l'angle de rotation θ .

- **Mode E_g (450 cm^{-1})**

$$R^{-1} \Delta \alpha R = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\sin(\theta)\alpha_3 \\ 0 & 0 & \cos(\theta)\alpha_3 \\ -\sin(\theta)\alpha_3 & \cos(\theta)\alpha_3 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cos(\theta)\alpha_3 \\ 0 & 0 & \sin(\theta)\alpha_3 \\ \cos(\theta)\alpha_3 & \sin(\theta)\alpha_3 & 0 \end{pmatrix}$$

1. Configuration $\bar{Z}(YY)Z$

Intensité de diffusion Raman nulle

2. Configuration $\bar{Z}(YX)Z$

Intensité de diffusion Raman nulle

- **Mode A_{1g} (450 cm^{-1})**

$$R^{-1} \Delta \alpha R = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2 \end{pmatrix}$$

1. Configuration $\bar{Z}(YY)Z$

Intensité Raman en $\alpha_1^2 E_Y^2$ c'est-à-dire constante lors de la rotation autour de Z

2. Configuration $\bar{Z}(YX)Z$

Intensité Raman nulle

- **Mode B_{1g} (143 cm^{-1})**

$$R^{-1} \Delta \alpha R = \begin{pmatrix} (\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta))\alpha_4 & 2\cos(\theta)\sin(\theta)\alpha_4 & 0 \\ 2\cos(\theta)\sin(\theta)\alpha_4 & (\sin^2(\theta) - \cos^2(\theta))\alpha_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

1. Configuration $\bar{Z}(YY)Z$

Intensité de diffusion Raman en $(\sin^2\theta - \cos^2\theta)^2 \alpha_4^2 E_Y^2$

2. Configuration $\bar{Z}(YX)Z$

Intensité Raman en $4\cos^2\theta\sin^2\theta \alpha_4^2 E_Y^2$

- Mode B_{2g} (826 cm^{-1})

$$R^{-1} \Delta \alpha R = \begin{pmatrix} -2 \cos(\theta) \sin(\theta) \alpha_5 & (\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)) \alpha_5 & 0 \\ (\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)) \alpha_5 & 2 \cos(\theta) \sin(\theta) \alpha_5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

1. Configuration $\bar{Z}(YY)Z$

Intensité de diffusion Raman en $4 \cos^2 \theta \sin^2 \theta \alpha_5^2 E_Y^2$

2. Configuration $\bar{Z}(YX)Z$

Intensité Raman en $(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)^2 \alpha_5^2 E_Y^2$

3.4 Théorie sur la face (110)

Le repère cristallographique (0, x, y, z) et celui du laboratoire ne coïncident plus contrairement au cas de l'étude de la face (001). Avant tout travail sur les matrices de polarisation, il convient d'exprimer ces matrices dans un nouveau repère cristallographique (0, x', y', z') propre à la face (110) et qui coïnciderait avec le repère du laboratoire.

Pour passer du repère (0, x, y, z) au repère (0, x', y', z') il faut réaliser une rotation de $\pi/2$ par rapport à 0y puis une rotation de $\pi/4$ par rapport à 0z. De manière matricielle, ce changement de repère peut donc se formaliser par une matrice d'Euler R' de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = R' \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 \\ 0 & \sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Il nous faut appliquer la rotation représentée par la matrice R' aux matrices de polarisabilité :

$$\Delta \alpha_{\text{dans } (0, x', y', z')} = R'^{-1} \Delta \alpha R'$$

et ensuite faire le même travail que pour la face (001) en exprimant pour chaque modes de vibration Raman la matrice $R'^{-1} \Delta \alpha_{\text{dans } (0, x', y', z')} R$

- Mode E_g (450 cm^{-1})

$$\Delta \alpha_{\text{dans } (0, x', y', z')} = \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{2}/2 \alpha_3 & -\sqrt{2}/2 \alpha_3 \\ -\sqrt{2}/2 \alpha_3 & 0 & 0 \\ -\sqrt{2}/2 \alpha_3 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2}/2 \alpha_3 & -\sqrt{2}/2 \alpha_3 \\ \sqrt{2}/2 \alpha_3 & 0 & 0 \\ -\sqrt{2}/2 \alpha_3 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}^{-1} \Delta \alpha_{\text{dans } (0,x',y',z')} \mathbf{R} =$$

$$\begin{pmatrix} \sqrt{2} \cos(\theta) \sin(\theta) \alpha_3 & \sqrt{2}/2 (\sin^2(\theta) - \cos^2(\theta)) \alpha_3 & -\sqrt{2}/2 \cos(\theta) \alpha_3 \\ \sqrt{2}/2 (\sin^2(\theta) - \cos^2(\theta)) \alpha_3 & -\sqrt{2} \cos(\theta) \sin(\theta) \alpha_3 & -\sqrt{2}/2 \sin(\theta) \alpha_3 \\ -\sqrt{2}/2 \cos(\theta) \alpha_3 & -\sqrt{2}/2 \sin(\theta) \alpha_3 & 0 \end{pmatrix} +$$

$$\begin{pmatrix} -\sqrt{2} \cos(\theta) \sin(\theta) \alpha_3 & \sqrt{2}/2 (\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)) \alpha_3 & -\sqrt{2}/2 \cos(\theta) \alpha_3 \\ \sqrt{2}/2 (\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)) \alpha_3 & \sqrt{2} \cos(\theta) \sin(\theta) \alpha_3 & -\sqrt{2}/2 \sin(\theta) \alpha_3 \\ -\sqrt{2}/2 \cos(\theta) \alpha_3 & -\sqrt{2}/2 \sin(\theta) \alpha_3 & 0 \end{pmatrix}$$

1. Configuration $\bar{Z}(YY)Z$

$$\text{Intensité de diffusion Raman en } 2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta \alpha_3^2 E_Y^2 + 2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta \alpha_3^2 E_Y^2$$

2. Configuration $\bar{Z}(YX)Z$

$$\text{Intensité de diffusion Raman en } \frac{1}{2} (\sin^2 \theta - \cos^2 \theta)^2 \alpha_3^2 E_Y^2 + \frac{1}{2} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)^2 \alpha_3^2 E_Y^2$$

• **Mode $A_{Ig}(612 \text{ cm}^{-1})$**

$$\Delta \alpha_{\text{dans } (0,x',y',z')} = \begin{pmatrix} \alpha_2 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}^{-1} \Delta \alpha_{\text{dans } (0,x',y',z')} \mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos^2(\theta) \alpha_2 + \sin^2(\theta) \alpha_1 & \cos(\theta) \sin(\theta) (\alpha_2 - \alpha_1) & 0 \\ \cos(\theta) \sin(\theta) (\alpha_2 - \alpha_1) & \cos^2(\theta) \alpha_1 + \sin^2(\theta) \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_1 \end{pmatrix}$$

1. Configuration $\bar{Z}(YY)Z$

$$\text{Intensité de diffusion Raman en } (\sin^2 \theta \alpha_2 + \cos^2 \theta \alpha_1)^2 E_Y^2$$

2. Configuration $\bar{Z}(YX)Z$

$$\text{Intensité de diffusion Raman en } \cos^2 \theta \sin^2 \theta (\alpha_2 - \alpha_1)^2 E_Y^2$$

- **Mode B_{1g} (143cm^{-1})**

$$\Delta\alpha_{\text{ dans } (0,x',y',z')} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha_4 \\ 0 & -\alpha_4 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}^{-1} \Delta\alpha_{\text{ dans } (0,x',y',z')} \mathbf{R} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sin(\theta)\alpha_4 \\ 0 & 0 & -\cos(\theta)\alpha_4 \\ \sin(\theta)\alpha_4 & -\cos(\theta)\alpha_4 & 0 \end{pmatrix}$$

1. Configuration $\bar{Z}(YY)Z$

Intensité de diffusion Raman nulle

2. Configuration $\bar{Z}(YX)Z$

Intensité de diffusion Raman nulle

- **Mode B_{2g} (626 cm^{-1})**

$$\Delta\alpha_{\text{ dans } (0,x',y',z')} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha_5 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_5 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}^{-1} \Delta\alpha_{\text{ dans } (0,x',y',z')} \mathbf{R} = \begin{pmatrix} -\sin^2(\theta)\alpha_5 & \cos(\theta)\sin(\theta)\alpha_5 & 0 \\ \cos(\theta)\sin(\theta)\alpha_5 & -\cos^2(\theta)\alpha_5 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_5 \end{pmatrix}$$

1. Configuration $\bar{Z}(YY)Z$

Intensité de diffusion Raman en $\cos^4\theta \alpha_5^2 E_Y^2$

2. Configuration $\bar{Z}(YX)Z$

Intensité de diffusion Raman en $\cos^2\theta\sin^2\theta \alpha_5^2 E_Y^2$

3.5 Résultats expérimentaux

Avant chaque analyse par spectroscopie Raman, les monocristaux ont été au préalable nettoyés selon le protocole exposé au paragraphe II-2 puis mis en équilibre pendant 30 minutes avec une solution d'eau milliQ à pH = 6,8.

a) Face (001)

La figure II-3-5 représente les spectres Raman polarisés de la face (001) en polarisations parallèle et croisée en fonction de l'angle θ .

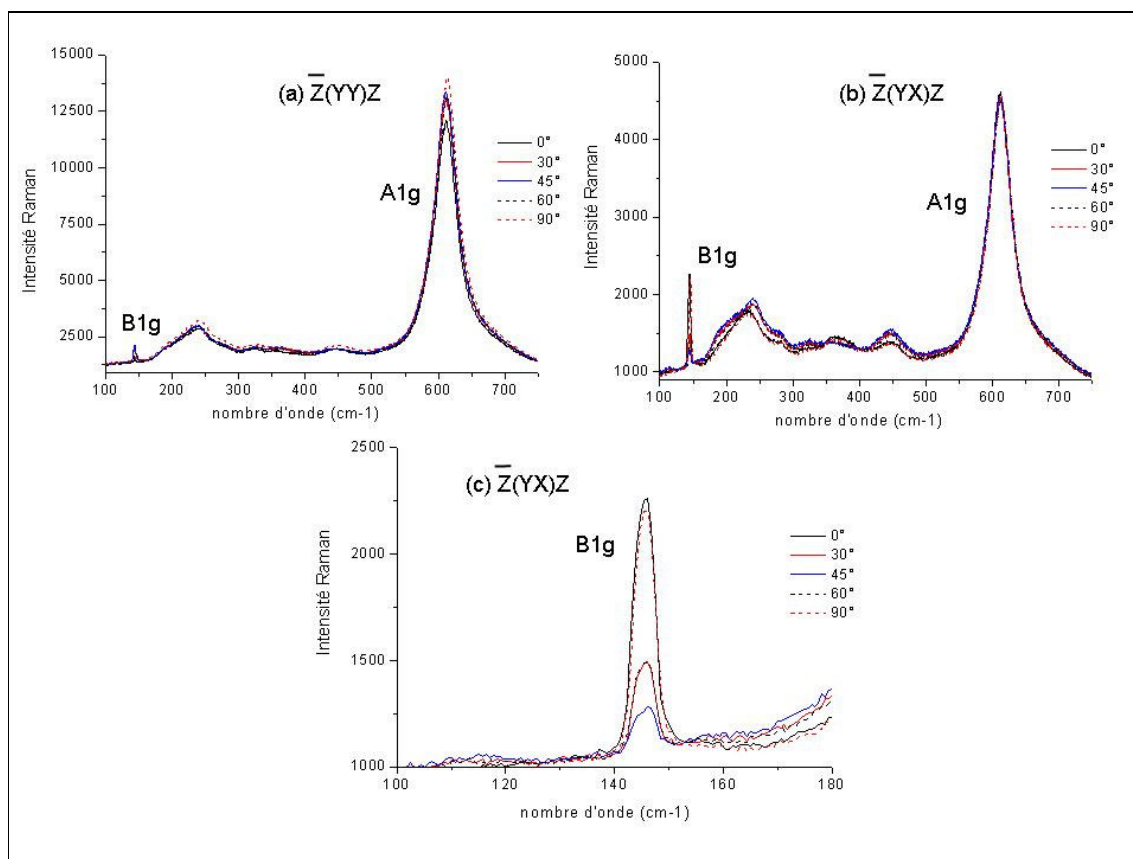


Figure II-3-5 : Spectres Raman polarisé du monocristal rutile orienté (001). (a) en polarisation parallèle $\bar{Z}(YY)Z$ (b) en polarisation croisée $\bar{Z}(YX)Z$ (c) zoom sur le mode B_{2g} en polarisation croisée

Toutes les évolutions d'intensité sont en accord avec les prédictions théoriques à l'exception du mode A_{1g} qui n'est pas censé être observable en polarisation croisée. Ce mode en polarisation YX a une intensité approximativement égale à 1/3 de son intensité en polarisation YY alors que les calculs sur tenseurs prédisent une intensité nulle. Ceci pourrait être dû à des phénomènes de résonance électronique sur la face, les causes exactes de cette observation doivent cependant être étudiées plus en détail.

Le mode E_g est cependant légèrement observable pour une polarisation croisée YX, ce qui traduit un éventuel léger défaut de coupe de la surface qui ne doit cependant pas excéder 0,05° d'après les informations et garanties de qualité du fournisseur.

Le mode B_{2g} , d'intensité théoriquement non nulle mais expérimentalement très faible, n'est ici pas observable.

Une bande relativement large et importante est observable à 235cm^{-1} . Celle-ci pose des soucis d'interprétation aux spectroscopistes. A cause de son importance, on l'a premièrement associée à un processus fondamental (Narayanan 1950). Les mesures de polarisation sur monocristal effectuées ensuite ont démenti cette interprétation (Dayal 1952) et Porto *et al.* ont attribué cette bande à une combinaison (Porto *et al.* 1967). Ceci s'est avéré être inexact car aucune combinaison de modes fondamentaux autorisée par les règles de sélection ne possède ce niveau d'énergie. Hara et Nicol, en se basant sur des mesures dépendantes de la pression, ont proposé ensuite que cette bande était induite par un désordre au sein de la maille rutile (Hara *et al.* 1979). La dernière interprétation consiste à attribuer cette bande à un processus multi-phononique (Gotic *et al.* 1997).

b) Face (110)

La figure II-3-6 représente les spectres Raman polarisés de la face (110) en polarisations parallèle et croisée en fonction de l'angle θ .

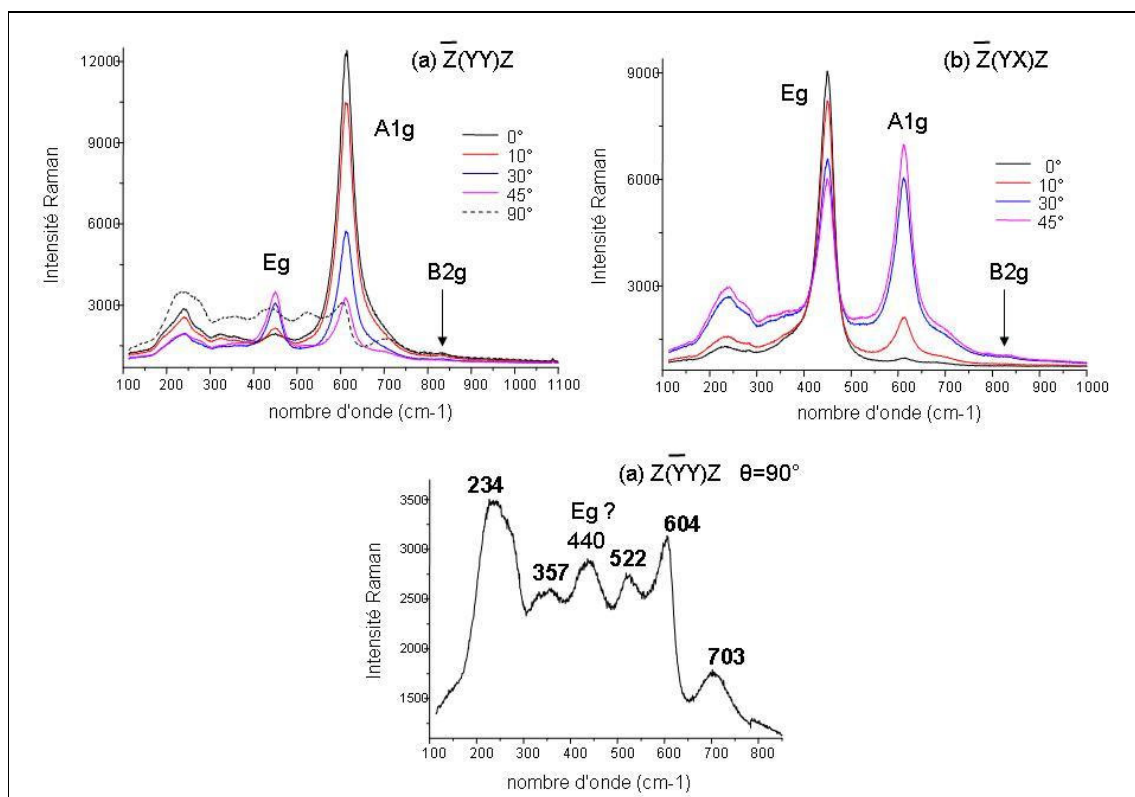


Figure II-3-6 : Spectres Raman polarisé du monocristal rutile orienté (110). (a) en polarisation parallèle $\bar{Z}(YY)\bar{Z}$. (b) en polarisation croisée $\bar{Z}(YX)\bar{Z}$. (c) en polarisation parallèle, rotation $\theta=90^\circ$.

Toutes les évolutions observées expérimentalement sont en accord avec la prévision théorique. Les modes A_{1g} et E_g sont parfaitement visibles sur les spectres de la face (110) et comme attendu leur intensité varie fortement en fonction de l'angle θ . Le mode B_{1g} est

totalelement absent comme prédit par le calcul. Le mode B_{2g} quant à lui, est observable bien que son intensité soit très faible.

Sur le spectre à 90° en polarisation parallèle de la face (110) (Figure II-3-6 (c)), l'extinction des modes principaux A_{1g} et E_g permet de faire apparaître des structures secondaires. Ces structures ne sont pas interprétées clairement dans la littérature, mais nous soupçonnons qu'elles puissent provenir d'une contribution surfacique. Il semble en effet que le gap du rutile puisse être modifié par la reconstruction de surface, l'hydroxylation et/ou la présence d'une couche de contamination organique. Si l'énergie du gap est diminuée suffisamment, la radiation laser incidente à 514 nm (2,41 eV) pourrait être proche de ce gap de surface et la diffusion Raman, alors localement résonante, permettrait d'observer ces modes.

Ces séries d'analyse des monocristaux en diffusion Raman polarisée ont permis la vérification de l'intégrité de chaque face. En effet aucune reconstruction de face n'est observable et cela même pour des monocristaux ayant subi le protocole de nettoyage par recuit présenté au chapitre II-2.

4. Raman polarisé en champ proche sur monocristaux de TiO_2 rutile

Avec pour objectif d'obtenir des informations spectroscopiques caractéristiques de l'extrême surface de l'échantillon, nous nous sommes attachés à étudier les monocristaux en spectroscopie Raman de champ proche. En effet, contrairement à la spectroscopie Raman confocale en champ lointain qui offre un signal principalement volumique, la spectroscopie en champ proche permet de collecter des spectres dont la contribution est principalement surfacique.

Nous avons donc cherché à obtenir un spectre Raman en champ proche des surfaces de rutile orientées, dans l'espoir d'obtenir une composante exclusivement de surface.

4.1 Conditions d'analyse et montage expérimental

Le principe de l'appareillage de microscopie en champ proche Raman développé au laboratoire est présenté à la figure II-4-1 (Grausen *et al.* 1999, Humbert *et al.* 2004)

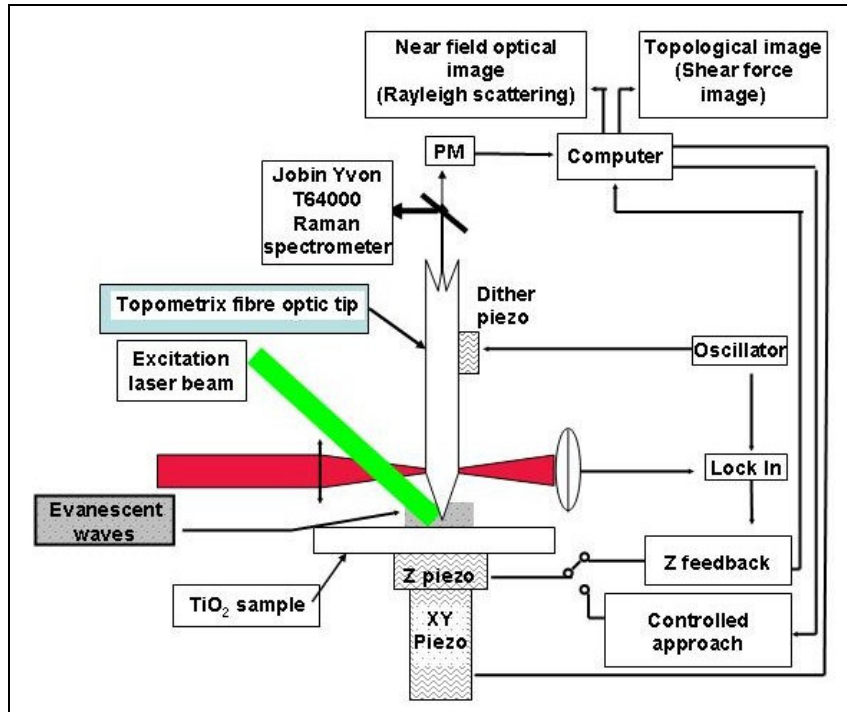


Figure II-4-1 : Montage de spectroscopie Raman en champ proche. Excitation à 514 nm.

Le microscope optique en champ proche se compose de quatre parties :

- Une source laser excitatrice en champ lointain.
- Un nano détecteur de lumière : une fibre optique à faible ouverture nanométrique.
- Un système de contrôle de la distance point-échantillon basé sur la mesure de l'amplitude de vibration de la pointe et une électronique de régulation.
- Un système de balayage XY avec une résolution de l'ordre du nanomètre basé sur une seconde céramique piézoélectrique (XY piezo).

La source laser d'excitation est la même source laser à argon ionisé ($\lambda=514$ nm) que celle utilisée en spectroscopie Raman champ lointain (cf paragraphe II-3).

Le nano détecteur est une fibre optique étirée et taillée en pointe (Topometrix). Cette pointe est entièrement métallisée en surface à l'exception de son extrémité qui sert d'ouverture optique. Le diamètre de cette ouverture est de 80 nm environ. Cette fibre oscille au-dessus de la surface de l'échantillon à une fréquence propre d'environ 20 kHz.

Le signal récolté par cette fibre est ensuite envoyé vers le réseau du spectromètre Jobin-Yvon T64000.

Toute la difficulté de cette technique est de collecter un signal sans endommager la pointe, très fragile, à la surface de l'échantillon. Les ondes évanescentes que l'on désire récolter présentent une décroissance exponentielle selon z , il est donc nécessaire de rester à une distance très proche de l'échantillon, typiquement à une distance inférieure à la dizaine de nanomètres. Un asservissement électronique permet de contrôler la hauteur de la pointe en fixant une valeur consigne de force d'interaction pointe échantillon. La mesure de la force d'interaction est basée sur la mesure de l'amplitude de vibration de la pointe par ombrage sur une diode à quadrants. Le piézo Z est chargé de descendre ou remonter légèrement la pointe de manière à respecter cette valeur de consigne.

Enfin la céramique piézoélectrique XY permet de se déplacer à la surface de l'échantillon pour réaliser une topographie en force de cisaillement (shear force) et réaliser des spectres localisés sur des zones d'intérêt préalablement repérées par l'analyse topographique.

L'angle d'incidence du faisceau exciteur est de 40° ou de 5° par rapport à la surface de l'échantillon. Avec des temps d'acquisition longs, il a été possible d'obtenir des spectres avec un rapport signal/bruit correct. Deux polarisations différentes ont été étudiées dans ces expériences : une polarisation "p" (champ électrique oscillant dans le plan de propagation de l'onde laser) et une polarisation "s" (champ électrique oscillant dans la direction perpendiculaire au plan de propagation).

4.2 Résultats expérimentaux

La figure II-4-2 présente les spectres Raman en champ proche avec polarisation et angle incidents contrôlés.

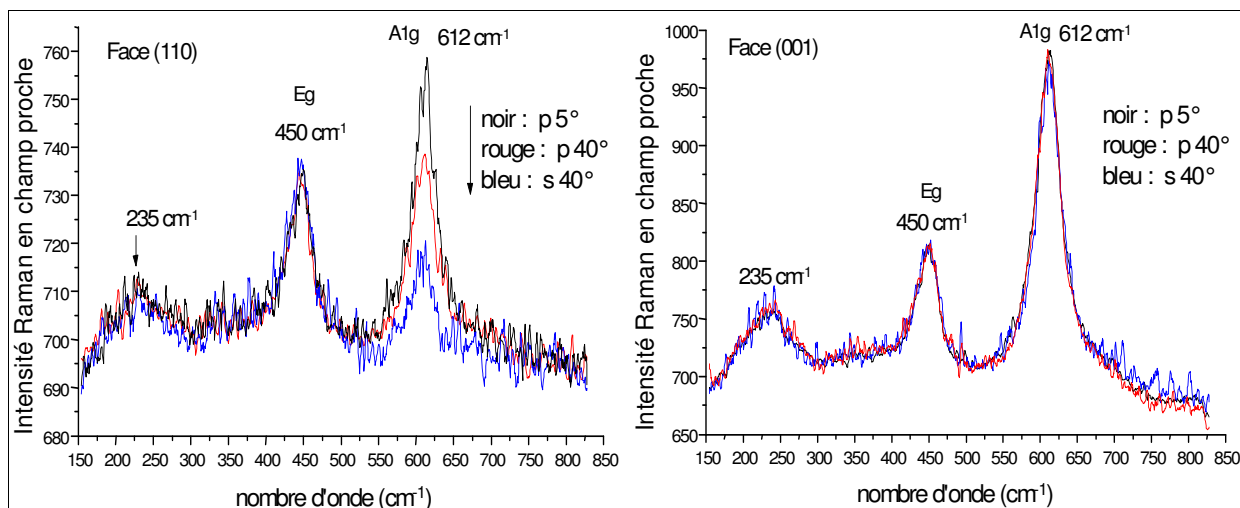


Figure II-4-2 : Spectres Raman en champ proche de monocristaux orientés (110) et (001) du rutile TiO_2

Il est intéressant de constater que le mode à deux phonons et les modes de surface semblent proportionnellement plus intenses que dans le cas du champ lointain, si on les compare à l'intensité du mode A_{1g} . Il semble également que nous ayons une sous-structure complexe du spectre qui irait dans le sens de l'attribution de ces structures déjà observées en champ lointain (chapitre II-3) à des modes de surface. Seuls les deux modes les plus intenses (E_g et A_{1g}) sont visibles, les deux autres modes actifs (B_{1g} et B_{2g}) ne sont pas détectables à cause de leur faible intensité et du faible rapport signal/bruit en champ proche.

L'évolution des bandes Raman en fonction de la polarisation incidente pour la face (110) est en accord parfait avec les calculs réalisés sur les tenseurs de polarisabilité et les résultats expérimentaux en champ lointain. Ceci nous permet de constater que les règles de sélections spectroscopiques sont conservées pour cette face pour ces conditions expérimentales en champ proche. Par contre les évolutions des intensités pour la face (001) ne sont pas celles escomptées. En effet, on remarque que l'intensité de la bande A_{1g} reste constante quelque soit la polarisation de la lumière incidente, ce qui est en désaccord avec les prédictions issues des calculs. Cette observation singulière nous permet de conclure que les règles de sélections spectroscopiques classiques ne sont pas respectées pour cette face. Les causes de ce phénomène peuvent être l'effet de la pointe recouverte d'aluminium qui crée un champ local important et perturbateur. On sait de plus que la face (001) présente des alignements Ti-O-Ti en surface le long desquels des déplacements électroniques importants peuvent avoir lieu sous certaines conditions résonnantes (cf paragraphe III-4 sur la Génération de Seconde Harmonique). Enfin une autre hypothèse est que la contribution surfacique comprise dans le signal soit tellement importante que les règles de sélection ne soit pas celles du groupe d'espace D_{4h} mais celles du groupe C_{2v} (la surface étant de symétrie C_{2v}).

Ces résultats méritent des analyses en champ proche complémentaires avec pour but de détailler de manière plus précise l'influence de la polarisation de la lumière incidence ainsi que celle de l'orientation du monocristal, le but étant de réaliser une étude de Raman polarisé identique à celle du paragraphe II-3 mais en champ proche.

5. Caractérisation XPS des monocristaux : analyse en température

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique largement utilisée pour étudier la surface des oxydes. La résolution angulaire en XPS, c'est à dire le fait d'incliner l'échantillon pour réduire l'angle θ entre la surface de l'échantillon et la direction d'éjection des photoélectrons, présente l'énorme avantage d'augmenter les contributions surfaciques. Cette technique porte le nom d'AR-XPS pour Angle-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Figure II-5-1). Une analyse XPS classique en incidence normale est donc réalisée avec un angle de take-off de 90° . Les contraintes expérimentales d'analyses en AR-XPS ne permettent pas d'accéder à un angle de take-off inférieur à 15° ;

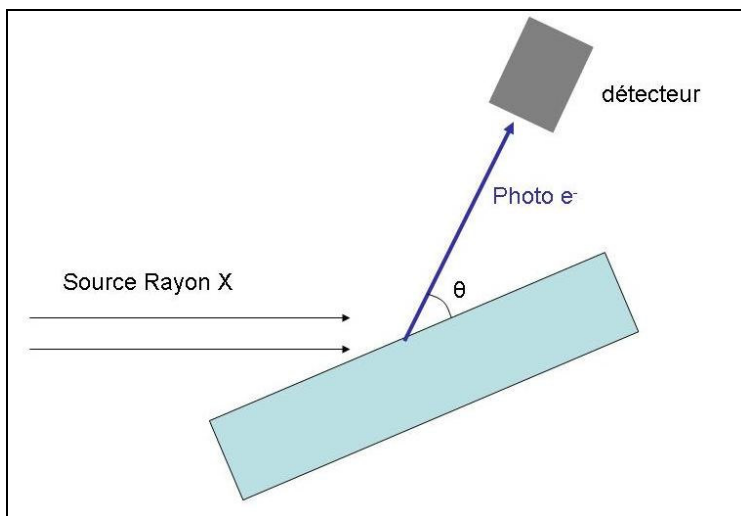


Figure II-5-1 : Principe de base AR-XPS. Définition de l'angle de take-off θ .

Les premières études de la surface de TiO_2 en résolution angulaire datent du début des années 80 (Lazarus *et al.* 1979, Sham *et al.* 1982). Elles ont montré que l'XPS à résolution angulaire est une technique très bien adaptée à l'étude des oxygènes de surface du dioxyde de titane. Elle permet en effet de séparer de manière nette et précise la contribution des oxygènes de surface et celle des oxygènes de volume dans le large pic des photo-électrons $\text{O}1s$. Cette technique permet donc d'étudier les oxygènes de surface et donc l'hydroxylation et la réactivité de cette surface de manière précise. Sur d'autres surfaces telles que celle de la silice SiO_2 , l'étude de l'hydroxylation nécessite un travail de séparation $\text{O}_{\text{surface}}/\text{O}_{\text{volume}}$ beaucoup plus délicat (Duval *et al.* 2002).

Un des buts principaux des analyses XPS et AR-XPS des monocristaux présentée dans ce chapitre et le chapitre suivant est de proposer une interprétation et une attribution des composantes du signal XPS des atomes d'oxygène de surface.

Ce paragraphe s'attache à l'étude des surfaces monocristallines de TiO_2 par XPS et XPS à résolution angulaire (AR-XPS) en fonction de la température de l'échantillon.

5.1 Protocole

Chaque monocristal est préalablement nettoyé en suivant le protocole décrit au paragraphe II-2. Afin de pouvoir étudier les surfaces hydroxylées, le protocole est complété par une étape supplémentaire comprenant un nettoyage aux ultrasons de 10 minutes dans une solution d'eau milliQ à pH 6 puis une mise à l'équilibre d'environ une demi-heure avec une même solution d'eau milliQ à pH 6. Le monocristal est ensuite introduit dans la boîte à gants de pré-introduction de la chambre XPS. Sous atmosphère N_2 , l'échantillon ainsi que son support en cuivre sont immergés dans de l'azote liquide ($-196^\circ C$) pendant environ 10 minutes. En parallèle la chambre d'introduction ainsi que la chambre d'analyse sous vide primaire sont refroidis à une température de $-150^\circ C$ grâce à un système de circulation d'azote liquide. L'échantillon froid est ensuite transféré en deux étapes dans la chambre d'analyse puis analysé en incidence normale ainsi qu'en AR-XPS rasant avec un angle de $60^\circ C$. L'échantillon est ensuite porté à température ambiante puis chauffé et analysé aux mêmes angles aux températures de $+100^\circ C$, $+150^\circ C$, $+200^\circ C$.

Il est important de remarquer que les paramètres du neutraliseur de charges ont dû être changés en fonction de l'angle et de la température, et effet les charges sont nettement moins bien compensées à basse température et en incidence rasante qu'à température ambiante en incidence normale.

5.2 Evolution et assignation des composantes du pic O1s

Compte-tenu des effets de charges différents et donc des compensations non homogènes par le neutraliseur d'un échantillon à l'autre, il a été décidé d'effectuer la correction des effets de charges sur le pic d'intérêt principal, c'est à dire le pic de l'O 1s. La composante principale de ce pic est clairement identifiée comme correspondant aux atomes d'oxygène de type O^{2-} volumiques. Cette contribution volumique est identique d'un échantillon à l'autre. Il a donc été décidé de corriger les effets de charge en fixant la valeur du sommet du pic principal à l'énergie de liaison de 530 eV. Ceci permettra de comparer les allures de pics d'un échantillon à un autre et de juger de l'évolution de l'intensité et de la position de la partie surfacique du pic des électrons O 1s.

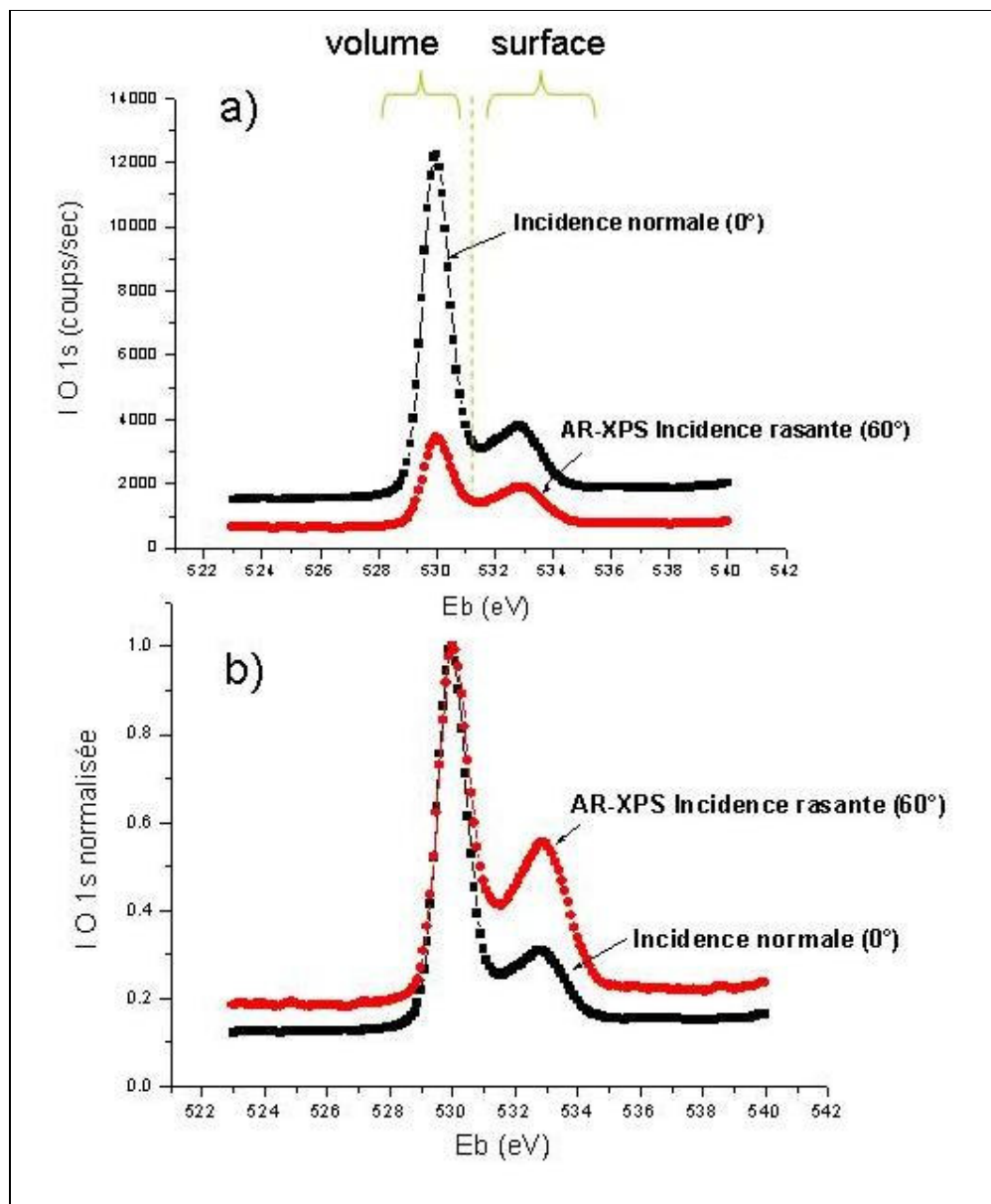


Figure II-5-2 : AR-XPS sur la face (110) de TiO_2 à -150°C . Influence de l'angle de take-off sur les intensités relatives. (a) Intensités non-normalisées. (b) Intensités normalisées.

La figure II-5-2 permet d'estimer l'influence de l'angle d'analyse sur le signal O 1s. Sur la figure II-5-2 (a), les intensités ne sont pas normalisées, on remarque que l'analyse en incidence rasante 60° (c'est-à-dire avec un angle de take-off θ égal à 30°) se traduit par une diminution notable de l'intensité globale du pic en comparaison à une analyse en incidence normale. Ceci s'explique par l'augmentation du trajet des rayons X dans la couche de contamination supérieure.

Cependant lorsque l'on compare les signaux normalisés (figure II-5-2 (b)), l'avantage de l'AR-XPS pour ce type de système apparaît : il permet d'augmenter notablement l'intensité des signaux de surface par rapport à la contribution des oxygènes de volume. Le signal de volume est une composante Gaussienne-Lorentzienne centrée sur 530 eV avec une largeur à mi-hauteur de 1,2 eV. L'intensité de ce pic ainsi que celle du pic des électrons 2p du titane,

permet de confirmer la stœchiométrie parfaite de l'oxyde car le rapport %O1s volume / %Ti2p est constant et égal à 2 quelque soit la température. Le rapport %O1s surface / %Ti2p quant à lui varie largement avec la température et l'angle d'analyse, ce qui traduit d'importants changements d'états de surface avec ces deux paramètres.

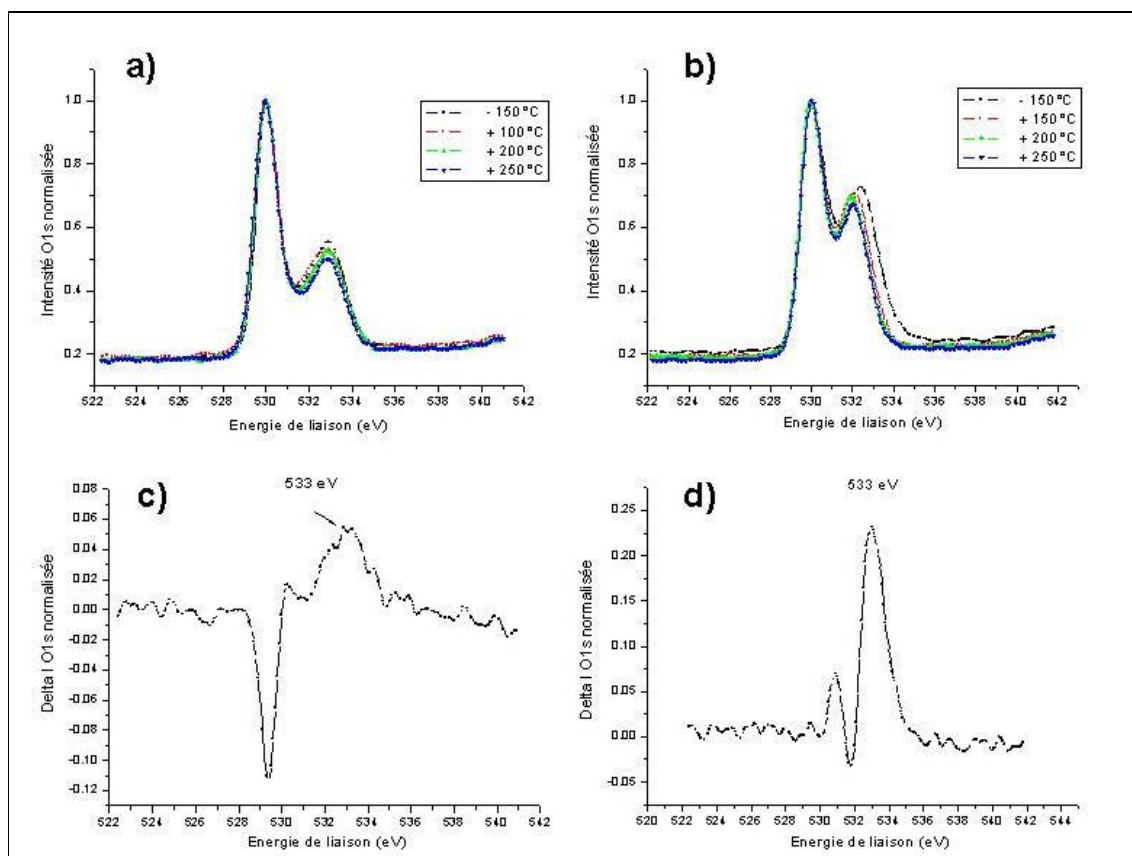


Figure II-5-3 : Evolution de la forme du pic O 1s avec la température pour TiO₂(110) (a) et TiO₂(001) (b). (c) et (d) représentent respectivement les soustractions entre les pics normalisés à -150° et 250°C pour TiO₂(110) et TiO₂(001). Incidence rasante $\theta=15^\circ$.

Les figures II-5-3 (a) et (b) représentent respectivement, l'évolution des formes du pic O 1s en fonction de la température pour TiO₂(110) et TiO₂(001). On remarque premièrement que les formes des pics sont nettement différentes. La composante « surfacique » est relativement plus intense pour la face (001) que pour la face (110). Ceci s'explique grâce à des données cristallographiques présentées au paragraphe II-1. En effet, la densité de sites pontants est approximativement deux fois plus importante pour la face (001) que pour la face (110) ce qui explique l'intensité du signal O 1s plus importante pour la face (001). Une autre explication pourrait être avancée, il s'agit du rôle non négligeable de la rugosité de surface sur un signal XPS. La face (001) étant moins stable que la face (110), elle est beaucoup plus sujette aux éventuelles reconstructions de surface qui impliquent une augmentation de la densité de sites de surface.

L'autre observation est l'évolution de la forme des contributions surfacique en fonction de la température. Pour les visualiser, les figures II-5-3 (c) et (d) représentent la soustraction entre les pics à -150 et 250°C pour les faces (110) et (001). Ceci met clairement en évidence une différence de comportement entre les deux faces. Pour la face (110), une faible différence est observable, celle-ci se traduisant essentiellement dans le pied du pic de volume avec un léger

élargissement à basse énergie de liaison et à 533 eV où l'élévation de température se traduit par la disparition d'une légère contribution. Pour la face (001), l'élévation de température se traduit par la disparition d'une composante identique à 533 eV (largeur à mi-hauteur 1,5 eV) mais avec une intensité bien supérieure que celle observable sur la face (110).

Cette contribution qui disparaît partiellement avec l'élévation de température peut être attribuée aux atomes d'oxygène de l'eau moléculaire adsorbée à la surface et formant une couche d'hydratation située au dessus des hydroxyles de surfaces. L'enthalpie d'adsorption de l'eau sur une surface de TiO_2 est de 10 kcal/mol (Henderson 2002), la quantité d'eau sorbée sous vide (10^{-9} mbar) est donc sensée être très faible. Cependant cette quantité peut être plus importante notamment à basse température et grâce à la présence de carbone de contamination.

Cette étude en température nous permet d'assigner la composante de plus haute énergie de liaison (533 eV) à l'oxygène de l'eau moléculaire adsorbée. L'assignation des autres composantes peut être réalisée grâce aux calculs *ab initio* DFT présentés au chapitre II-1 et rappelés dans le tableau II-5-1.

Oxygènes pontants		Oxygènes terminaux		Oxygènes de volume	Oxygènes de surface
Ob	Ob-H	Ot-H	Ot-H ₂	O ²⁻	Os
-0.68	-0.88	-0.71	-0.81	-0.93	-0.93

Tableau II-5-1 : Electronégativités de Mulliken des oxygènes de TiO_2 en fonction de leur coordinance et de leur état de protonation (Roques 2006).

On remarque que l'oxygène de volume O²⁻ présente l'électronégativité la plus faible, ce qui est en accord parfait avec le spectre XPS qui assigne sa contribution à la composante de plus basse énergie de liaison à 530 eV. En effet en XPS, plus l'électronégativité d'un élément donné est basse, plus l'énergie de liaison de ses photoélectrons est basse.

Les groupes =Ob et –Ot-H présentent une électronégativité identique d'environ -0,7. Les groupes =Ob-H and –Ot-H₂ présente une électronégativité proche et légèrement supérieure. Ces résultats nous permettent d'assigner les deux dernières composantes surfaciques de l'oxygène : un changement d'électronégativité de 0,1 unité se traduit par un déplacement d'environ 1 eV (Carlson 1975). Comme présenter sur la figure II-5-3, la composante d'énergie de liaison la plus basse (531 eV) est assignée aux formes =Ob-H et –Ot-H₂² (nommée O₁) tandis que la composante à 532 eV est assignée aux formes =Ob et –Ot-H (nommée O₂).

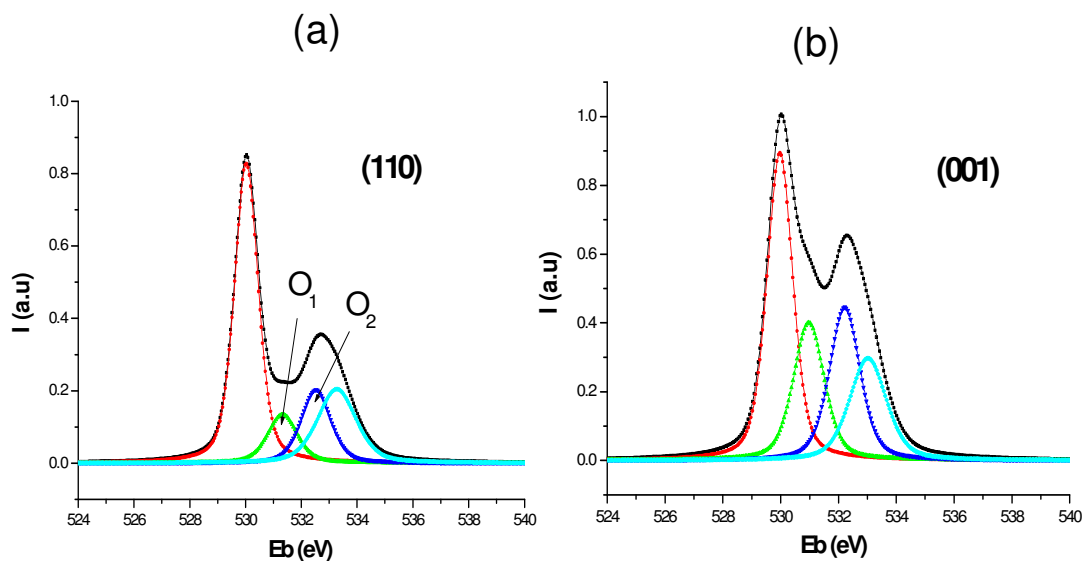


Figure II-5-3 : Pic de photoémission O1s du rutile (110) (a) et (001) (b). Angle de take-off 15° à la température de -150°C ; décomposition en 3 composantes surfaciques Gaussienne-Lorentziennes.

La figure II-5-3 montre les décompositions pour les pics AR-XPS de l'O 1s des faces (110) et (001) du rutile. Les trois composantes surfaciques sont des Gaussiennes-Lorentziennes respectivement assignées comme décrit précédemment et les lignes de base sont corrigées par une fonction Shirley (cf Annexe 2). Les contraintes de décomposition sont les suivantes : le pic majoritaire des oxygènes de volume est fixé à 530 eV avec une largeur à mi-hauteur de $1 \pm 0,1\text{eV}$; le sous-pic de l'eau moléculaire adsorbée est centré sur $533 \pm 0,2\text{ eV}$ avec une largeur à mi-hauteur plus importante ($1,5 \pm 0,2\text{ eV}$) compte-tenu de la grande variété de configurations dans laquelle peuvent se trouver les molécules d'eau adsorbées par liaisons hydrogènes à la surface ; les deux dernières contributions sont respectivement centrées sur 531 et $532 \pm 0,2\text{ eV}$ avec une largeur à mi-hauteur identique est égale à $1,2 \pm 0,1\text{ eV}$.

Le paragraphe suivant va traiter de l'analyse des composantes surfaciques de ces mêmes monocristaux en fonction du pH.

6. Caractérisation XPS des monocristaux : analyse en fonction du pH

6.1 Protocole

Pour ces analyses dépendantes du pH, chaque monocristal est nettoyé comme décrit au paragraphe II-2 puis placé en équilibre avec une solution de pH fixé par HCl ou NaOH. Après une heure d'équilibre, la surface du cristal est rapidement séchée puis l'échantillon est rapidement introduit dans la chambre du spectromètre.

6.2 Evolution et analyse du pic O 1s

Les décompositions de pics proposées dans ce paragraphe sont réalisées dans les conditions de décomposition du paragraphe précédent.

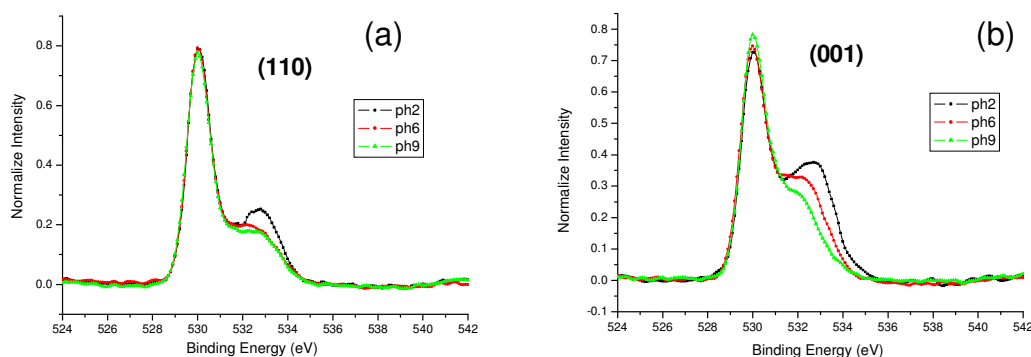


Figure II-6-1 : Evolution du pic O 1s avec le pH pour $\text{TiO}_2(110)$ (a) et $\text{TiO}_2(001)$ (b). Angle de take-off de 15° .

On remarque sur la figure II-6-1 que la forme du pic O 1s évolue nettement avec le pH pour chacune des deux faces. Ces évolutions sont imputables à un changement de l'état chimique de la surface. En effet, un changement du pH de la solution d'équilibre influence la protonation et l'hydratation de surface et cette tendance est visible par XPS.

La procédure d'analyse angulaire permet de mettre en évidence que la contribution de l'eau moléculaire adsorbée à 533 eV augmente relativement de manière plus importante que les autres composantes avec l'angle d'analyse. Ceci permet de mettre en évidence que la couche d'eau est située au-dessus de la zone de surface hydroxylée.

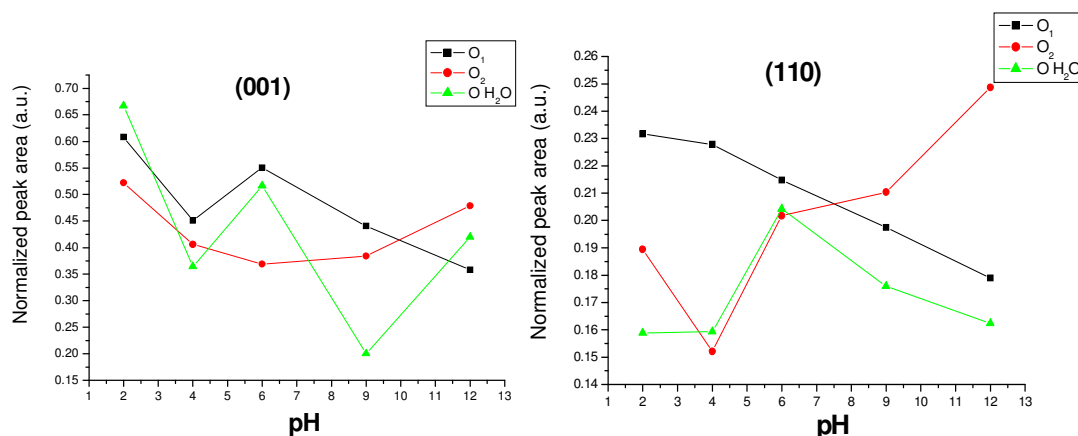


Figure II-6-2 : Evolution des intensités relatives de chaque groupe de surface avec le pH. TiO₂(110) (a) et TiO₂(001) (b). Angle de take-off de 15°.

La figure II-6-2 représente l'évolution des intensités normalisées des sous pics O₁, O₂ et H₂O en fonction du pH. Cette figure met clairement en évidence le fait que ces intensités varient fortement avec le pH de la solution d'équilibre.

Pour la face (110), l'intensité de la composante à 531 eV assignée aux formes acides décroît clairement avec l'augmentation du pH alors que l'intensité de la composante assignée aux groupes basiques à 532 eV augmente. Les oxygènes de type basique deviennent majoritaires dans la zone de pH 7-8, ce qui est proche du pKa des groupes terminaux.

Pour la face (001), la tendance est la même pour les groupes acides mais le comportement des groupes basiques apparaît comme inattendu, ceci peut être éventuellement lié à la contamination organique relativement importante à pH 2 et 12 et/ou à la reconstruction de surface plus importante pour cette face.

On remarque également sur la figure II-6-2 que la quantité d'eau moléculaire adsorbée sur la surface ne dépend pas du pH. L'intensité relative du sous-pic de l'eau est en accord avec une quantité de 1 à 2 monocouches d'eau présentes au-dessus de la zone hydroxylée, ce qui est en accord avec des résultats précédents obtenus par TPD (Hugenschmidt *et al.* 1994) et par spectroscopie de proche et moyen Infra-Rouge (Takeuchi *et al.* 2005 et 2006). Cette évolution inattendue de la composante « eau » sur la surface peut s'expliquer par un dépôt d'eau inhomogène à la surface dû à la rugosité de l'échantillon, ce qui a déjà été montré sur des oxyhydroxydes de fer FeOOH par XPS et AFM (Chiba *et al.* 2000). Comme la face (001) est connue pour être plus sujette à la reconstruction de surface que la face(110), sa rugosité est plus importante, ce qui se traduit par des variations plus importantes dans la quantité d'eau adsorbée.

Une autre information importante qui peut être tirée de ces résultats est la contamination en carbone relativement élevée de la surface. Malgré les précautions et le protocole de nettoyage préliminaire, les échantillons présentent un pourcentage atomique moyen en carbone de 10-15% en incidence normale. L'AR-XPS montre que cette pollution organique se situe à l'extrême surface, c'est à dire au-dessus de la zone hydroxylée et de la zone hydratée Cette contamination est de nature organique et intervient lors des transferts et lors de la phase d'hydratation. On remarque que le taux de carbone contaminant la surface est plus important lorsque celle-ci est beaucoup chargée, c'est-à-dire aux pH « extrêmes » 2 et 12.

Le signal de C1s observé peut être décomposé en trois composantes, la majoritaire se situant à 284,6 eV correspond aux carbones de type C-H, les deux autres situées à 286 et 288 eV correspondent respectivement aux carbones de type C-O et C=O (figure II-6-3). Ces deux dernières contributions sont minoritaires car elles ne dépassent jamais 10% du carbone total. Cependant, le but de l'étude étant une compréhension précise des oxygènes de surface, ces contributions C-O et C=O ne peuvent être négligées car on les retrouve dans le signal de surface. Il a été cependant montré que ces composantes non désirées interviennent à environ 533 eV dans le signal de l'Oxygène (McCafferty *et al.* 1998), par conséquent les intensités mesurées à 531 et 532 eV correspondant aux groupements O₁ et O₂ ne sont pas perturbées et l'erreur réalisée consiste en une surestimation de 10-15% de l'intensité du pic d'eau moléculaire adsorbé.

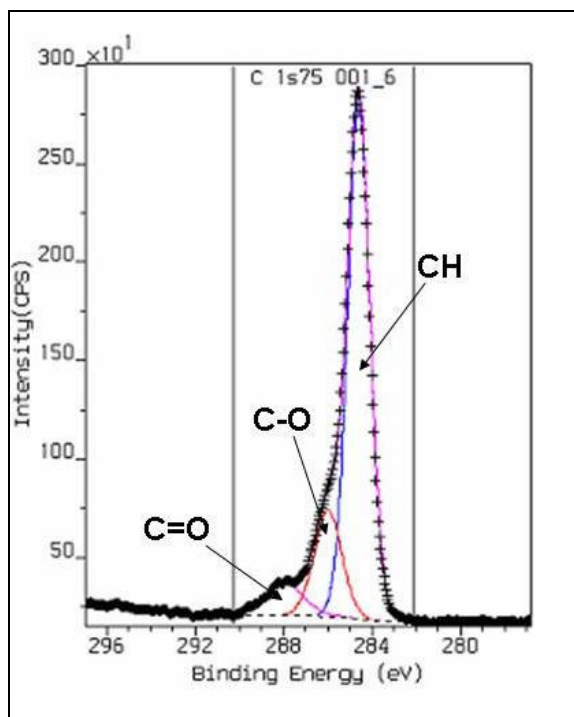


Figure II-6-3 : Pic XPS du C1s

En se basant sur des travaux précédents de McCafferty (McCafferty *et al.* 1998) et sur les résultats de l'analyse angulaire, un modèle représentatif en couches de la surface a été développé. La figure II-6-4 représente le modèle en couches choisi pour représenter la surface du dioxyde de titane hydroxylée, hydratée et contaminée. Les épaisseurs d_1 et d_2 que l'on cherche à évaluer sont respectivement les épaisseurs de la couche de contamination et de la zone hydroxylée/hydratée.

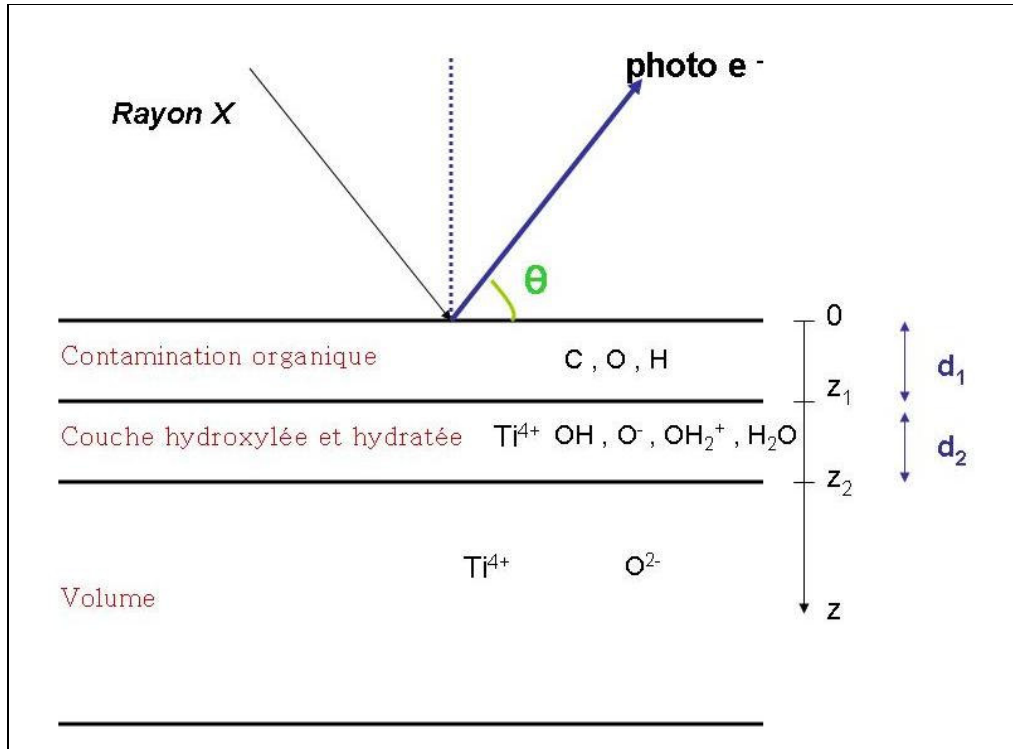


Figure II-6-4 : Représentation schématique de la surface de dioxyde de titane hydroxylée, hydratée et contaminée en carbone. Représentation des différentes couches, des éléments, des épaisseurs d_1 et d_2 et de l'angle de take-off θ .

L'intensité d'un signal XPS est la quantification du nombre de photoélectrons reçus par le détecteur par unité de temps. Considérons un volume élémentaire $dx dy dz$ localisé dans le matériau à la profondeur z . Le signal élémentaire émis par ce volume et détecté a pour expression (Reilman *et al.* 1976, Fadley 1974a, Fadley 1974b, Fadley *et al.* 1974) :

$$dI = \Phi_{ph} n \sigma T_{spectro} \exp\left(-\frac{z}{\lambda \sin \theta}\right) dx dy dz \quad (II-6-1)$$

où :

Φ_{ph} est le flux de photons X (en photons par cm^2) (cette valeur est donc dépendante de θ)

n est la concentration atomique (en atomes par cm^3)

σ est la section efficace de photoionisation (unité arbitraire)

$T_{spectro}$ est le facteur instrumental prenant en compte les facteurs d'asymétrie

L'expression exponentielle traduit une loi d'atténuation de type Beer-Lambert :

λ représente la longueur d'atténuation des électrons (Attenuation Length AL) ou le libre parcours inélastique moyen (Inelastic Mean Free Path IMFP) (en Angströms)

θ est l'angle de take-off défini figure II-6-2

La concentration atomique est choisie ici constante car l'étude porte sur des monocristaux dont la cristallographie est bien connue. Nous faisons de plus l'hypothèse que les frontières entre chaque couche sont nettes et franches. Cette hypothèse n'est pas valable pour tous les systèmes notamment pour certains alliages dont les concentrations en éléments dépendent souvent de la profondeur $n(z)$ (Cumpson 1995, 1999).

Comme notre échantillon est supposé homogène selon x et y, on peut intégrer l'expression précédente pour aboutir à l'expression de l'intensité globale I :

$$I = \Phi_{ph} n \sigma T_{spectro} \int \exp\left(-\frac{z}{\lambda \sin \theta}\right) dz \quad (II-6-2)$$

Cette équation est l'équation fondamentale à la base de tous les calculs quantitatifs en Spectroscopie de photoélectrons X.

Il est possible d'appliquer cette expression à chacune des 3 couches définies sur la figure II-6-2, et cela en prenant en compte l'atténuation des électrons dans la couche considérée mais également dans les couches supérieures que l'électron doit traverser pour arriver jusqu'au détecteur. On aboutit aux expressions suivantes :

$$I_{Carbon} = \Phi n_C \sigma_{C1s} T \int_0^{z_1} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_C \sin \theta}\right) dz \quad (II-6-3)$$

$$I_{Ohydroxy} = \Phi n_{Ohydroxy} \sigma_{O1s} T \int_{z_1}^{z_2} \exp\left(-\frac{(z-z_1)}{\lambda_o \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_C \sin \theta}\right) dz \quad (II-6-4)$$

$$I_{O^{2-}bulk} = \Phi n_{O^{2-}bulk} \sigma_{O1s} T \int_{z_2}^{\infty} \exp\left(-\frac{(z-z_2)}{\lambda_o \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_C \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_o \sin \theta}\right) dz \quad (II-6-5)$$

Ce qui donne après intégration :

$$I_{Carbon} = \Phi n_C \sigma_{C1s} T \lambda_C \sin \theta \left[1 - \exp\left(-\frac{z_1}{\lambda_C \sin \theta}\right) \right] \quad (II-6-6)$$

$$I_{Ohydroxy} = \Phi n_{Ohydroxy} \sigma_{O1s} T \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_C \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{d_1}{\lambda_o \sin \theta}\right) \lambda_o \sin \theta \left[\exp\left(-\frac{z_1}{\lambda_o \sin \theta}\right) - \exp\left(-\frac{z_2}{\lambda_o \sin \theta}\right) \right] \quad (II-6-7)$$

$$I_{O^{2-}bulk} = \Phi n_{O^{2-}bulk} \sigma_{O1s} T \lambda_o \sin \theta \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_o \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_o \sin \theta}\right) \quad (II-6-8)$$

De manière à faire disparaître certaines constantes, les rapports entre ces expressions sont calculés :

$$\frac{I_{Carbon}}{I_{Ohydroxy}} = \frac{n_C}{n_{Ohydroxy}} \cdot \frac{\sigma_{C1s}}{\sigma_{O1s}} \cdot \frac{\lambda_C}{\lambda_o} \cdot \frac{T_C}{T_o} \cdot \frac{\left[\exp\left(\frac{d_1}{\lambda_C \sin \theta}\right) - 1 \right]}{\left[1 - \exp\left(-\frac{d_2}{\lambda_o \sin \theta}\right) \right]} \quad (II-6-9)$$

$$\frac{I_{O_{hydroxy}}}{I_{O^{2-}bulk}} = \frac{n_{O_{hydroxy}}}{n_{O^{2-}bulk}} \cdot \left[\exp\left(\frac{d_2}{\lambda_O \sin \theta}\right) - 1 \right] \quad (II-6-10)$$

De cette seconde expression, on peut exprimer l'épaisseur d_2 de la couche hydroxylée/hydratée :

$$d_2 = \lambda_O \sin \theta \cdot \ln \left[1 + \frac{I_{O_{hydroxy}}}{I_{O^{2-}bulk}} \cdot \frac{n_{O^{2-}bulk}}{n_{O_{hydroxy}}} \right] \quad (II-6-11)$$

Grâce à cette expression (II-6-11), d_2 peut être calculée. La distance d_1 peut ensuite être calculée grâce à l'expression (II-6-9), la valeur de d_2 et les constantes d'appareillage T_{carbon} et T_{oxygen} données par le constructeur et respectivement égales à 1,381 et 1,453.

On remarque immédiatement ce qui peut être considéré comme le point faible de ce modèle : sa forte dépendance à la valeur de la longueur λ , le libre parcours moyen inélastique des électrons « Inelastic Mean Free Path (IMFP) ». Cette longueur est également définie comme étant la longueur d'atténuation des électrons, « attenuation length (AL) ». IMFP et AL ont longtemps été utilisés de manière interchangeable mais il a été montré que la diffusion élastique des électrons dans le solide peut changer leurs trajectoires. Par conséquent AL et IMFP peuvent différer, ce qui a abouti à la définition d'un terme plus versatile : la longueur d'atténuation effective des électrons (Effective Attenuation Length EAL) (Jablonski *et al.* 2002). Les valeurs les plus connues pour l'EAL sont issues des équations prédictives publiées par Seah et Dench (Seah *et al.* 1979). Depuis de nombreux modes de calculs légèrement différents ont été proposés (Jablonski *et al.* 1998, Jablonski 2000, Gries *et al.* 1996, Tamuma *et al.* 1991). Cependant pour être homogène avec le reste de la littérature, les valeurs choisies dans cette étude sont les valeurs de Seah et Dench : $\lambda_O = 28 \text{ \AA}$ and $\lambda_C = 15 \text{ \AA}$.

Le tableau II-6-1 présentent les épaisseurs calculées pour la couche de contamination (d_1) et pour la couche hydroxylée/hydratée (d_2).

	Epaisseur (Angstroms)	
	d_1 C conta	d_2 Hydr
pH		
2	$10,7 \pm 1,5$	$7,8 \pm 1,5$
4	$9,1 \pm 0,4$	$7,7 \pm 1,4$
6	$9,8 \pm 0,3$	$7,5 \pm 1,3$
9	$8,2 \pm 0,4$	$6,4 \pm 1,1$
12	$14,3 \pm 1,3$	$7,1 \pm 1,4$

Tableau II-6-1 : Epaisseurs calculés pour les couches du modèle XPS. Résultats pour la face(001).

On remarque premièrement que l'épaisseur de la couche hydroxylée/hydratée reste quasi constante et égale à environ 7 Å quelque que soit le pH. Cette valeur est en accord avec une surface complètement hydroxylée piégeant de 2 à 3 monocouches d'eau. On remarque également que la couche de contamination est relativement importante, de l'ordre de la dizaine d'Angströms avec une contamination plus importante aux valeurs de pH « extrêmes » 2 et 12.

7. Caractérisation AFM des faces monocristallines

Le but de cette partie est de caractériser les forces d'adhésion pointe échantillon sur les faces orientées du rutile et de voir leur éventuelle modification en fonction de l'état d'hydroxylation du cristal de rutile. Les mesures réalisées en AFM liquide en mode force-volume permettent de réaliser une étude statistique des forces d'adhésion en fonction des divers paramètres tels que le pH et la Force Ionique.

Le caractère anisotrope des propriétés de la double couche électrique a déjà été montré sur de nombreux matériaux. Des mesures récentes de propriétés de cette double couche ont montré des différences notables entre le comportement des faces (111) et (110) d'un cristal de fluorure de calcium (CaF_2) (Assemi *et al.* 2006, Fa *et al.* 2003).

7.1 Partie expérimentale

a) Préparation des échantillons

Avant les mesures, chaque monocristal a subi un protocole de nettoyage identique à celui décrit au Chapitre II-2. Les solutions mises en contact avec le monocristal ont un pH et une force ionique ajustés respectivement par de l'acide perchlorique (HClO_4) et le perchlorate de sodium (NaClO_4). Avant chaque mesure de force d'adhésion en AFM liquide, les faces sont équilibrées environ 15 minutes avec une goutte de solution à pH et force ionique contrôlés.

b) Mesures AFM

Des mesures forces/distances ont été réalisées en liquide à température ambiante sur un Microscope à Force Atomique Asylum Research MFP-3D (Santa Barbara, USA). La pointe utilisée est en nitrure de silicium (Veeco, MLCT-AUNM), sa constante de raideur, calculée grâce à la méthode dite de « bruit thermique » (Hutter *et al.* 1993), est égale à 46 pN/nm. Une zone de 900 nm x 900 nm de l'échantillon est d'abord imagée en mode contact avec une vitesse de balayage de 1 $\mu\text{m/s}$. Cette même zone est ensuite analysée en force-volume sur un réseau 10 x 10, 100 mesures de force sont donc réalisées par échantillon en utilisant le module logiciel Igor développée par C. Ray, Duke University, USA. Ces mesures de forces sont ensuite soumises à une analyse statistique avec les logiciels Igor pro et Origin6.1.

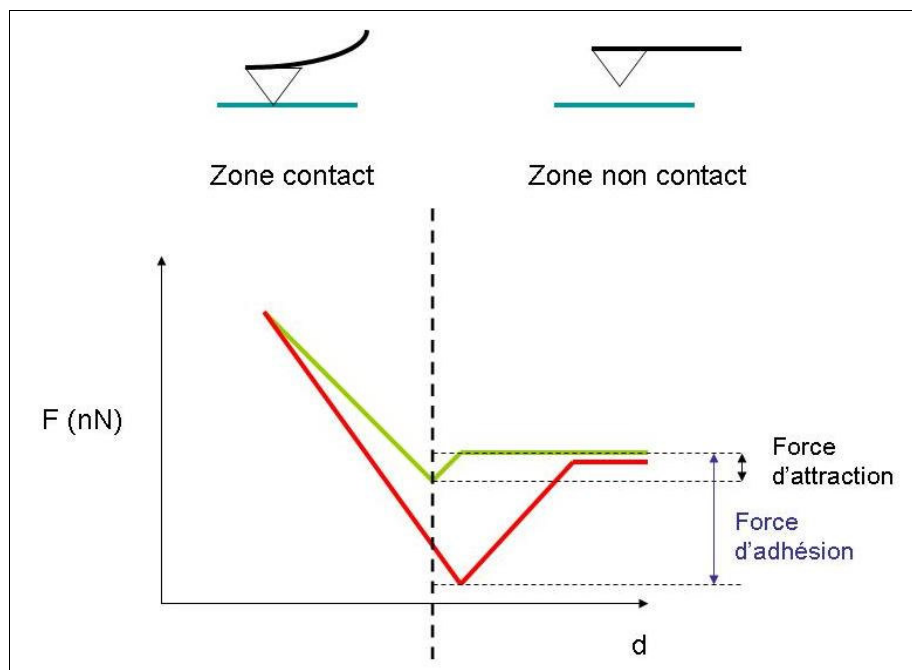


Figure II-7-1 : Courbe force-distance. Courbe d'approche en vert, courbe de retrait en rouge

Le principe des mesures de microscopie de force réalisées est présenté figure II-7-1. Sur chaque échantillon analysé, 100 mesures de force d'adhésion sont réalisées. Ces mesures consistent à réaliser une courbe d'approche/retrait de la pointe nitrure de silicium en un point de l'échantillon. La courbe d'approche est représentée en vert sur le schéma précédent, le léger décrochement entre la zone d'approche linéaire et le contact traduit une force attractive de nature principalement électrostatique entre la surface et la pointe. La courbe de retrait est quand à elle représentée en rouge et c'est grâce à elle que l'on mesure la force d'adhésion qui peut être définie comme la force à appliquer à la pointe pour « décoller » la pointe de la surface.

7.2 Résultats

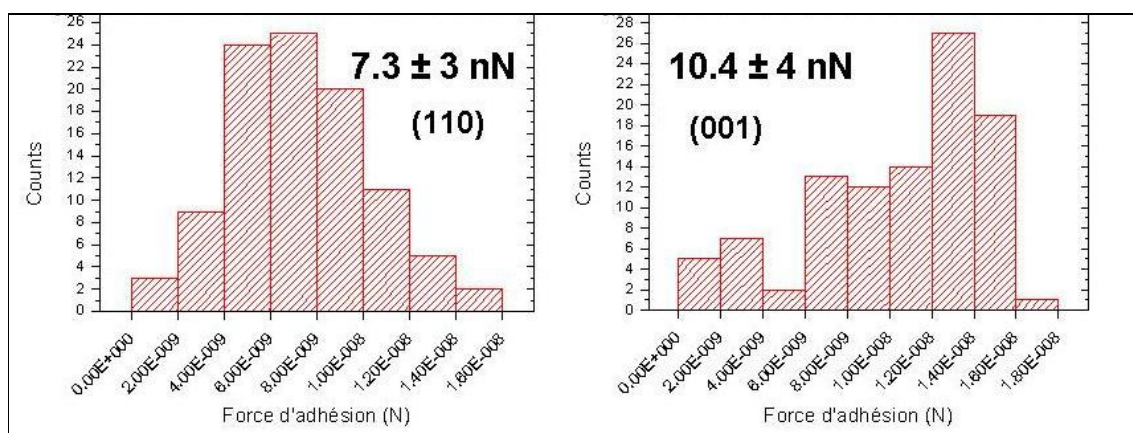


Figure II-7-2 : Analyse statistique des mesures de forces d'adhésion sur les faces (110) et (001) à pH 3 et Force Ionique 10mM.

	face(110)				face(001)			
	pH 3		pH5		pH 3		pH5	
1 mM	7,86 nN	± 2,3	0,21 nN	± 0,11	1,38 nN	± 1,5	0,71 nN	± 0,29
10 mM	7,32 nN	± 3	X	X	10,41 nN	± 4	X	X

Tableau II-7-1 : Mesures de forces d'adhésion en fonction de la face, du pH et de la Force ionique en NaClO₄. Valeurs moyennes et déviations standards.

Il est premièrement important de préciser que les faces étudiées sont très peu rugueuses, la rugosité moyenne ne dépassant pas quelques nanomètres. La face (001) apparaît légèrement plus rugueuse que la face (110), ce qui est en accord avec le fait que cette dernière est plus stable et est donc moins affectée par des reconstructions de surface intervenant lors du protocole de nettoyage par recuit. La rugosité plus importante de la face (001) peut expliquer la distribution de force d'adhésion plus large que pour la face (110).

On remarque des changements singuliers pour les différentes valeurs d'énergie d'adhésion en fonction du pH et de la force ionique.

Pour les deux faces, on remarque que les forces d'adhésion sont plus importantes à pH=3 qu'à pH=5, on peut donc en conclure que les charges de surface sont plus importantes à pH=3 qu'à pH=5. Ce comportement s'explique par une valeur de point de charge nulle située entre 4 et 5, à pH=3, on est plus éloigné du PZC qu'à pH=5 et la surface est donc plus chargée. Ceci permet de mettre en évidence l'hydroxylation de la surface et l'influence du pH sur l'état d'hydroxylation de cette surface.

A pH=5, on remarque que les deux faces présentent des forces d'adhésion quasi-identiques, c'est à pH=3 qu'une différence notable est observable entre les deux faces : la face (001) présente des force d'adhésion en moyenne 5 fois moins importante que la face (110). Ceci peut s'expliquer par la cristallographie : en effet, la face (001) présente environ deux fois plus de sites pontants dont le pKa est égal à 4,5 ; à pH=3 la face (001) présente donc plus de site chargés positivement (O pontants protonés) que la face (110), ce qui explique la différence dans les charges de surface et donc dans les forces d'adhésion.

Les mesures statistiques de forces d'adhésion en AFM-liquide s'avèrent particulièrement intéressantes lorsque l'on fait varier la force ionique du milieu. En effet, les variations de force ioniques permettent d'« éteindre » ou d'« allumer » les interactions électrostatiques entre la pointe et la surface. Une augmentation de force ionique se traduit par un écrantage plus important de ces forces électrostatiques et donc par une diminution de la force d'adhésion. Ce phénomène est bien observable sur la face (110), mais sur la face (001) une augmentation de la force ionique de 1 à 10 mM se traduit par une augmentation importante de la force moyenne d'adhésion (de 1,4 à 10,4 nN). Ceci traduit une différence notable dans la structure de la double couche surfacique d'une face à l'autre compte-tenu des reconstructions plus importante sur la face (001) que sur la face (110).

- Aita C. R., Raman Scattering by thin film nanomosaic rutile TiO₂, *Applied Physics Letters*, 90, 213112, **2007**
- Assemi S., Nalaskowski J., Miller J. D., Johnson W.P., Isoelectric Point of Fluorite by Direct Force Measurements Using Atomic Force Microscopy, *Langmuir*, 22, 1403-1405, **2006**
- Bullock E.L., Patthey L., Steinemann S.G., Clean and hydroxylated rutile TiO₂(110) surfaces studied by X-ray photoelectron spectroscopy, *Surface Science*, 352-354, 504-510, **1996**
- Carlson T.A., Photoelectron and Auger spectroscopy, *Plenum Press*, New York **1975**
- Chiba K., Ohmori R., Tanigawa H., Yoneoka T., Tanaka S., H₂O trapping on various materials studied by AFM and XPS, *Fusion Engineering and Design*, 49-50, 791-797, **2000**
- Cumpson, P.J., Angle-resolved XPS and AES: depth-resolution limits and a general comparison of properties of depth-profile reconstruction methods, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 73, 25-52, **1995**
- Cumpson, P.J. Angle-resolved XPS depth profiling strategies, *Applied Surface Science*, 144-145, 16-20, **1999**
- Dayal B., The vibration spectrum of rutile, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section A*, 32, 304-312, **1952**
- de Boer D.K.G., Haas C., Sawatzky G.A., Exciton satellites in photoemission spectra, *Physical Review B*, 29, 4401, **1984**
- Dielbold U., The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48, 53-229, **2003**
- Duval Y., Mielczarski J.A., Pokrovsky O.S., Mielczarski E., Ehrhardt J.J., Evidence of the existence of three types of species at the quartz-Aqueous Solution Interface at pH0-12 : XPS surface group Quantification and surface complexation modeling, *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 11, 2937-2945, **2002**
- Fa K., Jiang T., Nalaskowski J., Miller J. D., Interaction Forces between a Calcium Dioleate Sphere and Calcite/Fluorite Surfaces and Their Significance in Flotation, *Langmuir*, 19, 10523-10530, **2003**
- Gotic M., Ivanda M., Popovic S., Music S., Sekulic A., Turkovic A., Furic K., Raman Investigation of nanosized TiO₂, *Journal of Raman spectroscopy*, 28, 555-558, **1997**
- Grausem J., Humbert B., Spajer M., Courjon D., Burneau A., Oswalt J., Near-field Raman Spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, 30, 833-840, **1999**
- Gries W.H.A., Universal predictive equation for the inelastic mean free pathlengths of X-Ray photoelectrons and auger electrons, *Surface and Interface Analysis*, 24, 38-50, **1996**
- Hara Y., Nicol M., Raman spectra and the structure of rutile at high pressures, *Physica Status Solidi B*, 94, 1, 317-322 **1979**

Henderson M.A., The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited *Surface Science Report*, 46, 1-307, **2002**

Hollas J.M., Spectroscopie, *Sciences Sup, Dunod*, **2003**

Hugenschmidt M.B., Gamble L., Campbell C.T., The interaction of H₂O with a TiO₂(110) surface, *Surface Science*, 302, 3, 329-340, **1994**

Humbert B., Grausem J., Courjon D., Submicronic Raman and Transverse Dynamic Force microscopy Spectroscopies to Investigate the physical Chemistry of surface Nanoheterogeneities, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 15714-15720, **2004**

Hutter J.L., Bechhoefer J., Calibration of atomic-force microscope tips, *Review of Scientific Instruments*, 64, 1868-1873, **1993**

International tables for crystallography. Vol. A : space-group symmetry / International Union of Crystallography. Dordrecht : Kluwer Academic publishing., **2002**

Jablonski A., Jiricek P., Dependence of experimentally determined inelastic mean free paths of electrons on the measurement geometry, *Surface Science*, 412-413, 42-54, **1998**

Jablonski A., Determination of the IMFP from electron elastic backscattering probability *Surface and Interface Analysis*, 29, 582-595, **2000**

Jablonski A., Powell C.J., The electron attenuation length revisited, *Surface Science reports*, 47, 33-91, **2002**

Kielbassa S., Kinne M., Behm R.J., Thermal stability of Au nanoparticles in O₂ and air on fully oxidized TiO₂(110) substrates at elevated pressures. An AFM/XPS study of Au/TiO₂ model systems, *Journal of Physical Chemistry B* 108, 19184-19190, **2004**

Lazarus M.S., Sham T.K., X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of hydrogen-reduced rutile (TiO₂-x) surfaces, *Chemical Physics Letters*, 92(6), 670-674, **1982**

Lu Y., Jaekel B., Parkinson B. A., Preparation and characterization of terraced surfaces of low-index faces of anatase, rutile and brookite, *Langmuir*, 22, 4472-4475, **2006**

McCafferty E., Wightman J.P., Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method, *Surface and Interface Analysis*, 26, 549-564, **1998**

Namai Y., Matsuoka O., NC-AFM observation of atomic scale structure of rutile-type TiO₂(110) surface prepared by wet chemical process. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 6451-6453, **2006**

Narayanan P.S., Raman spectrum of rutile (TiO₂), *Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section A*, 32, 279-283, **1950**

Okada K., Kotani A., Theory of core level X-ray photoemission and photoabsorption in Ti compounds, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 62, 131-140, **1993**

Porto S.P.S., Fleury P.A., Damen T.C., Raman Spectra of TiO_2 , ZnF_2 , FeF_2 , and MnF_2 , *Physical review*, 154, 2, **1967**

Roques J., unpublished results, **2006**

Samara G.A., Peercy P.S., Pressure and temperature dependence of the static dielectric constants and Raman spectra of TiO_2 (rutile), *Physical review B*, 7, 3, 1131-1148, **1973**

Seah M.P., Dench W.A., Quantitative electron spectroscopy of surfaces : a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surface and Interface Analysis*, 1,1, 2-11, **1979**

Sham T.K., Lazarus M.S., X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of clean and hydrated TiO_2 (rutile) surfaces, *Chemical Physics Letters*, 68(2-3), 426-432, **1979**

Takeuchi M., Marta G., Collucia S., Anpo M., Investigations of the Structure of H_2O Clusters Adsorbed on TiO_2 Surfaces by Near-Infrared Absorption Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 7387-7391, 109, **2005**

Takeuchi M., Bertinetti L, Marta G., Collucia S., Anpo M., States of H_2O adsorbed on oxides: An investigation by near and mid infrared spectroscopy, *Applied Catalysis A: General*, 307, 13-20, **2006**

Tamuma S., Powell, C.J., Penn D.R., Calculations of electrons Inelastic Mean Free Paths, *Surface and Interface Analysis*, 17, 911-926, **1991**

Vanderborre J., Etude multi-échelle des mécanismes d'interaction des ions aquo uranyle avec les surfaces de l'oxyde de titane (poudres et monocristaux), Thèse de l'Université Paris Sud 11, **2005**

Wang L.Q., Baer D.R., Engelhard M.H., Shultz A.N., The adsorption of liquid and vapor water on $\text{TiO}_2(110)$ surfaces : the role of defects, *Surface Science* 344, 237-250, **1995**

Chapitre III :

*Etude de la sorption du Se(IV) et du
Se(VI) sur monocristaux rutile*

Après avoir étudié les surfaces monocristallines, ce chapitre se focalise sur l'étude de l'adsorption des oxo-anions du sélénium et du cation uranyle sur ces mêmes monocristaux au moyen des mêmes techniques qu'au chapitre précédent. Ce chapitre présente également une technique spectroscopique basée sur l'optique non-linéaire (ONL) et récemment développée au laboratoire : la spectroscopie de Génération de Seconde Harmonique (GSH).

1. Protocole de sorption sur monocristaux

1.1 Sélénium

a) Saut de sorption

Les monocristaux subissent premièrement des traitements chimiques et thermiques identiques à ceux présentés dans le chapitre II : calcination, recuit, nettoyage à la solution « piranha », nettoyage par ultrasons.

Les monocristaux ainsi nettoyés sont ensuite immergés pour 24 heures dans une solution de 2 ml de sélénite ou de séléniate de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à 8 valeurs de pH différentes dans la gamme 2-12. Le pH est imposé par HClO_4 ou NaOH . La force ionique du milieu est fixée par un sel de fond $\text{NaClO}_4 \text{ } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Après 24 heures de contact avec la solution, les monocristaux sont légèrement rincés à l'eau milliQ, puis séchés avant d'être introduits dans la chambre d'analyse XPS.

b) Sorption à pH fixe pour analyse angulaire

Une série de sorptions sur monocristaux à été réalisée à pH fixe, les seuls paramètres variables étant la force ionique et le degré d'oxydation du sélénium ((IV) ou (VI)).

Le protocole utilisé est le même que pour la réalisation du saut de sorption.

c) Pour analyse SHG

Les monocristaux sont mis en contact 24 h avec 2 mL d'une solution de sélénium(IV) ou (VI) de concentration connue et de pH=3. Trois concentrations initiales en oxo-anions ont été étudiées : 10^{-7} , 10^{-4} et $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les monocristaux sont ensuite lavés à l'eau distillée et séchés à l'air.

1.2 Uranyle

a) Pour analyse SHG

Les sorptions sur monocristaux de l'uranyle ont été réalisées à l'IPN d'Orsay dans le cadre de l'ANR MIDIS et de la thèse de J. Vandenborre.

Les solutions d'uranium (VI) sont préparées par dissolution de nitrate d'uranyle dans une solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4 préalablement acidifiée avec HClO_4 de façon à éviter l'hydrolyse du cation. Les concentrations en uranyle des solutions sont ensuite mesurées par scintillation liquide grâce à un spectromètre Tri-Carb 2700TR Packard.

Les monocristaux sont mis en contact 24 h avec 2 mL d'une solution d'uranyle de concentration connue et de $\text{pH}=3$. Trois concentrations initiales en uranyle ont été étudiées : 10^{-7} , 10^{-4} et $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les monocristaux sont ensuite lavés à l'eau distillée et séchés à l'air. Un cristal a été hydraté dans des conditions identiques mais dans une solution ne contenant pas d'uranyle, il servira de référence pour les autres échantillons.

2. Sorption sur monocristaux : résultats XPS

Avant tout, il est important de noter qu'une contrainte analytique s'est présentée dès le début des nos expériences. Traditionnellement, le sélénium est étudié et quantifié en Spectroscopie XPS par le biais du pic caractéristique de son orbitale 3d. Cependant, l'énergie de liaison de l'orbitale 3d est d'environ 60 eV, ce qui correspond également à l'énergie de l'orbitale 3s du titane. Il existe donc un recouvrement de pics rendant délicat la quantification du sélénium sorbé à partir de son pic d'orbitale 3d.

Le choix a donc été fait de quantifier le sélénium grâce à son pic d'orbitale 3p, ce pic étant moins intense que le pic 3d mais présentant l'avantage de se situer dans une zone du spectre libre de tout autre pic.

2.1 Références et étalons

Pour une meilleure analyse des comportements des oxo-anions Se(IV) et Se(VI) après sorption sur monocristaux de TiO_2 , des spectres XPS étalons de pastilles de Na_2SeO_3 , H_2SeO_3 et Na_2SeO_4 ont été réalisés. Les énergies de liaisons des orbitales 3d, 3p et des pics Auger $L_3M_{45}M_{45}$ obtenues pour ces étalons ainsi que certaines valeurs de la littérature sont présentées dans le tableau III-2-1.

La première colonne de ce tableau recense les positions obtenues par une analyse XPS réalisée au laboratoire sur des composés de référence pastillés. Les deux autres colonnes concernent les positions trouvées dans la littérature pour les éléments considérés (NIST database)

	Pics	Etalons LCPME NIST Database	
		(positions en eV)	
<i>Na₂SeO₃</i>	3p 3/2	164,1	164,3 et 163,9
	3d 5/2	57,9	59,1
	LMM	185,5	185,4
	O 1s	530	x
<i>H₂ SeO₃</i>	3p 3/2	165,2	165,2
	3d 5/2	59,2	59,9 et 59
	LMM	185,15	185,6
	O 1s	530	x
<i>Na₂SeO₄</i>	3p 3/2	165,7	164,4
	3d 5/2	59,4	61,6
	LMM	187	non référencé
	O 1s	530,9	x

Tableau III-2-1 : Positions de référence des pics 3d, 3p et Auger $L_3M_{45}M_{45}$ pour les étalons Na_2SeO_3 , Na_2SeO_4 et H_2SeO_3 .

On remarque tout d'abord qu'il existe une grande disparité dans les valeurs des énergies de liaison des pics. Disparités étant dues aux nombreux paramètres jouant sur le déplacement chimique en XPS tels que les paramètres de neutralisation de charges et de canon à rayon X. Cependant, il est bien possible de différencier le sélénium (IV) du sélénium (VI). En effet, ce dernier étant à un degré d'oxydation supérieur, il se trouve dans un environnement plus électronégatif ce qui se traduit par des pics (3d, 3p et Auger $L_{3}M_{45}M_{45}$) à une énergie de liaison supérieure d'une valeur de 0,5 à 1 eV environ. Cependant cette différence semble moins importante dès que le Se(IV) est protoné : il est quasiment impossible de différencier H_2SeO_3 de Na_2SeO_4 grâce au déplacement chimique des pics 3d et 3p car l'écart en énergie de liaison est inférieur à 0,5 eV, valeur correspondant à la résolution de l'appareil.

2.2 Influence du pH sur la sorption

Le protocole de sorption est celui présenté au paragraphe III-1 précédent.

L'analyse par XPS nous permet de calculer le pourcentage atomique en élément Sélénium dans les premières couches atomiques du monocristal et de pouvoir ainsi quantifier la sorption en fonction du pH de la solution mise en contact avec l'échantillon.

La figure III-2-1 suivante représente l'évolution de la valeur $\%Se/\%Ti \times 100$ en fonction du pH, la représentation de cette valeur et non directement celle du pourcentage moléculaire en sélénium calculée à partir de l'aire du pic Se3d et de sa constante de Scofield associée permet de s'affranchir du pourcentage de carbone de contamination. Ce dernier peut être en effet minimisé grâce au protocole de nettoyage (jusqu'à une valeur de 15% environ) mais ne peut pas être contrôlé de manière reproductible (cf paragraphe II-2). Aucune trace de chlore provenant de l'adsorption du sel de fond ClO_4^- n'est observée.

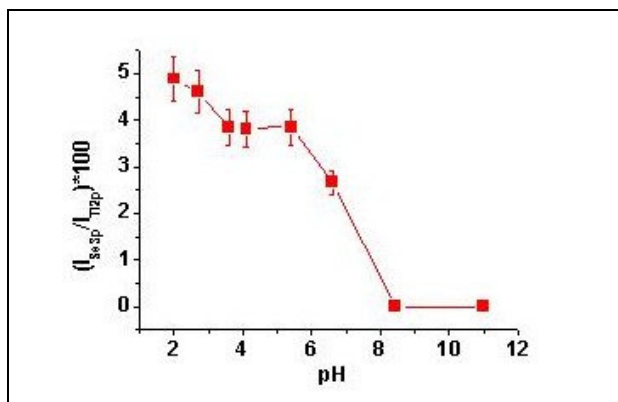


Figure III-2-1 : Adsorption du Se(IV) sur $TiO_2(001)$ en fonction du pH. $[SeO_3^{2-}] = 10^{-3}$ M. Quantification par XPS en incidence normale.

On remarque premièrement la forte influence du pH de la solution sur le taux de sorption, le sélénite se sorbe en milieu acide mais pas en milieu basique, le taux sorbé chute rapidement pour atteindre la valeur zéro dès que le pH dépasse la valeur de 5-6, ce qui correspond à la zone de pH du Point de Charge Nulle (PZC) moyen de la surface du rutile que l'on trouve dans la littérature. Ceci s'explique simplement par un phénomène de répulsion électrostatique, lorsque $pH < PZC$, la surface est globalement chargée positivement et l'on observe donc un

phénomène d'attraction entre la surface et l'oxo-anion. A l'opposé lorsque $\text{pH} > \text{PZC}$, la surface est globalement chargée négativement et l'on observe un phénomène de répulsion entre la surface et l'oxo-anion qui empêche tout phénomène d'adsorption.

La figure III-2-1 représente donc une courbe de saut de sorption classique ou « sorption edge ».

2.3 Influence de la Force Ionique sur la sorption

Les conditions de sorption sont les mêmes que celles décrites précédemment mais cette fois les solutions sont préparées à différentes valeurs de force ionique (4×10^{-3} , 1 et 2 mol.L^{-1}). Le sel de fond utilisé est NaClO_4 . Les quatre systèmes $\text{Se(VI)}/(001)$, $\text{Se(VI)}/(110)$, $\text{Se(IV)}/(110)$ et $\text{Se(VI)}/(001)$ ont été étudiés. Le pH de sorption a été fixé et le seul paramètre ajustable est la force ionique. La valeur de pH choisie est 3, pH pour lequel la sorption est quasi optimale tout en assurant une spéciation bien connue pour les oxo-anions : Se(IV) est sous forme HSeO_3^- et Se(VI) est sous forme SeO_4^{2-} .

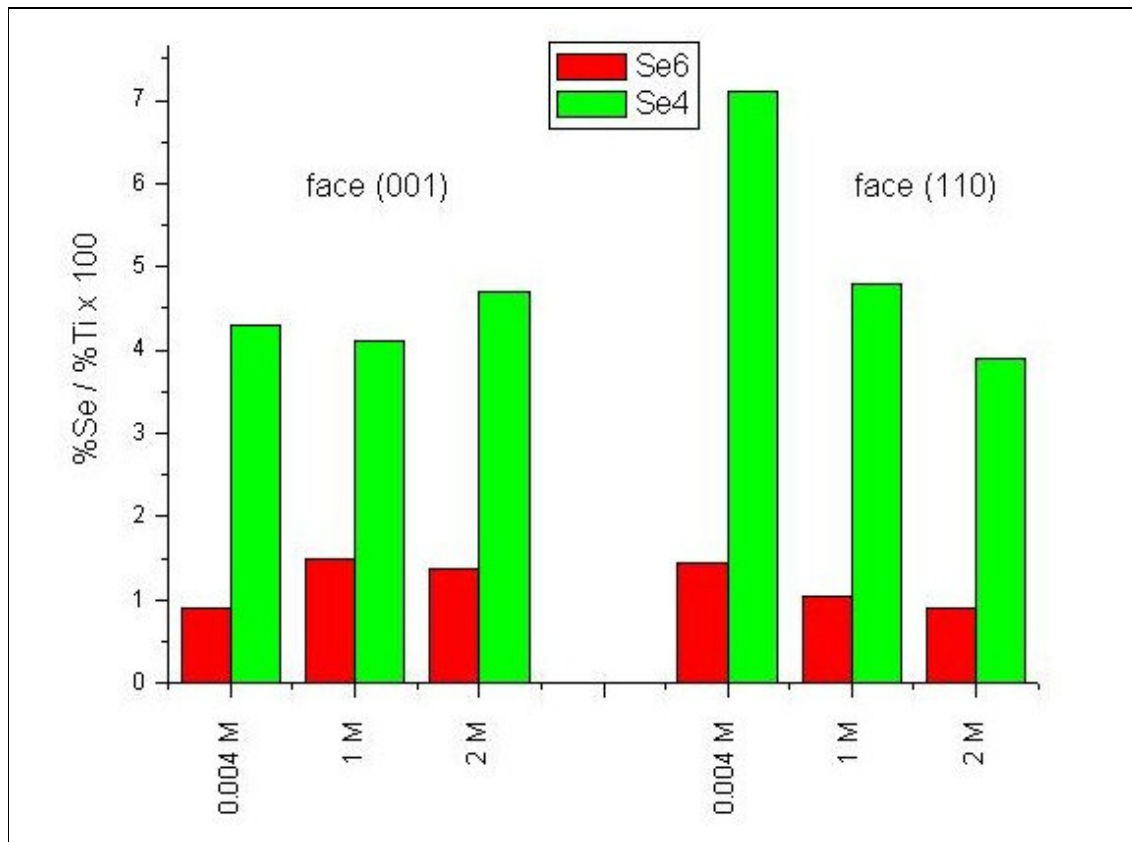


Figure III-2-2 : Adsorption sélénite et séléniate sur les 2 faces rutile (110) et (001) en fonction de la force ionique. $[\text{Se}] = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$. Quantification par XPS en incidence normale.

a) Comparaison Se(IV) / Se(VI)

Le premier fait marquant en ce qui concerne ces résultats d'adsorption est la différence de comportement notable entre le Se(IV) et le Se(VI). Toutes conditions égales par ailleurs, on constate que le sélénite se sorbe beaucoup mieux que le séléniate, le taux sorbé sur la surface étant de 4 à 6 fois plus important. Ce résultat est pour la première fois montré expérimentalement sur TiO_2 . Des études préliminaires sur d'autres types d'oxydes (principalement sur les oxydes de fer) avaient déjà montré que les sélénites se comportent comme les sulfates avec une sorption faible et une mobilité élevée (Hayes *et al.* 1987 ; Goldberg *et al.* 1988 ; Neal *et al.* 1989) alors que les sélénites se comportent de manière analogue aux phosphates avec une capacité à la sorption plus importante que les sélénites (Neal *et al.* 1987 ; Barrow *et al.* 1989, Zhang *et al.* 1990).

Il faut signaler également que le sel de fond perchlorate (ClO_4^-) semble indifférent et ne s'adsorbe pas sur la surface du monocristal de TiO_2 puisque qu'aucun signal caractéristique de chlore n'est détectable par XPS.

b) Influence de la Force Ionique

On observe de légères variations dans le taux de Sélénium sorbé en fonction de la force ionique dans tous les cas présentés ici. Cependant les amplitudes de ces variations sont très faibles. Dans le cas de la face (110), on observe une légère diminution du taux de Se(IV) et Se(VI) sorbé lorsque la force ionique augmente. Pour la face (001), cette tendance n'est pas observée, la force ionique semble n'avoir aucune influence majeure sur le taux de sorption.

Il est connu que si une augmentation de la force ionique de la solution se traduit par une diminution notable du taux d'ions sorbés, alors ceci est une preuve caractéristique permettant d'avancer que le complexe formé est de type complexe de sphère externe. Ceci s'explique par la compétition entre le sel de fond et l'ion considéré. Ce phénomène d'influence caractéristique de la force ionique a déjà été observé pour les oxo-anions du sélénium sur d'autres supports tels que :

- la cuprite Cu_2O (Devoy *et al.* 2002, Walcarius *et al.* 2004)
- la goethite FeOOH (Hayes *et al.* 1988)
- les apatites (Duc *et al.* 2003)

Ces travaux ont montré que le séléniate forme, totalement ou partiellement, des complexes de sphère externe sur ce type d'oxydes.

Si l'on s'en tient donc à ces résultats et au constat précédent, il est possible, en première approximation, de conclure quant à la formation de complexes de sphère interne pour le Se(IV) et Se(VI) sur la face rutile (001) et à la formation partielle de complexes de sphère externe pour Se(IV) et Se(VI) sur la face rutile (110).

Cependant, cette conclusion est fragile car les variations de teneurs en sélénium sont ici très faibles. L'aire spécifique du monocristal étant trop faible, cela ne nous permet pas d'observer des variations notables dans le taux de sorption.

Cette étude sera donc reprise dans le chapitre suivant en travaillant avec des poudres de rutile dont l'aire spécifique, et donc la capacité à fixer des oxo-anions, est plus importante. Il nous sera alors possible d'obtenir des informations plus pertinentes sur la nature du complexe formé à la surface de TiO_2 .

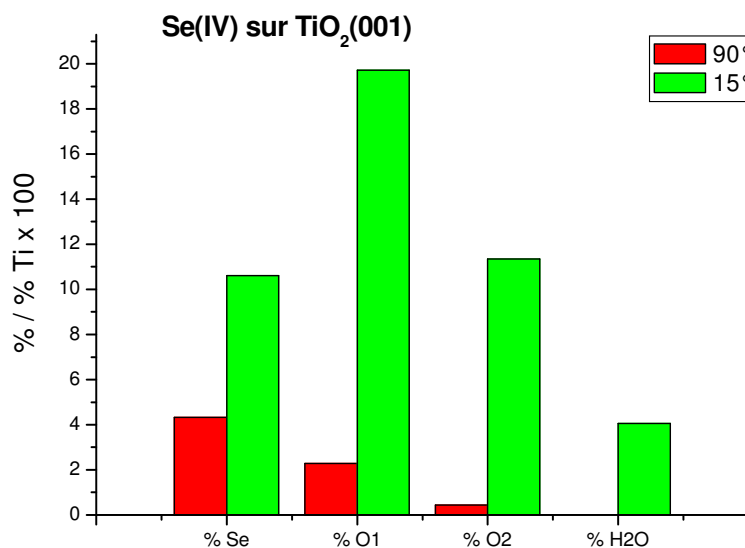
2.4 XPS angulaire

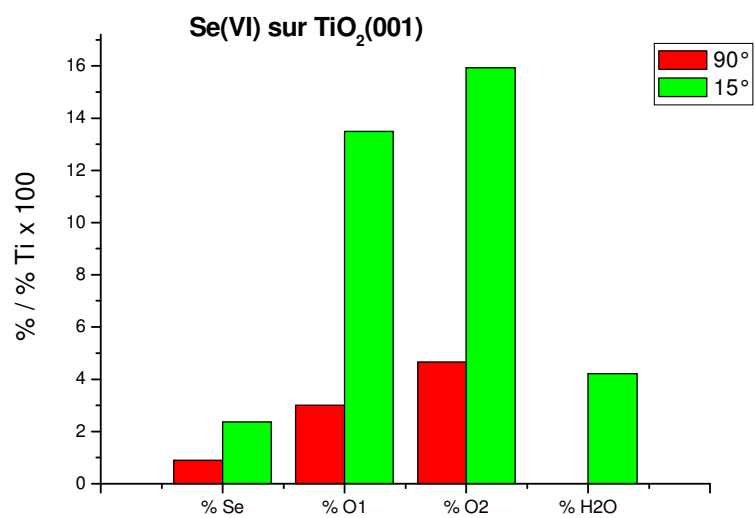
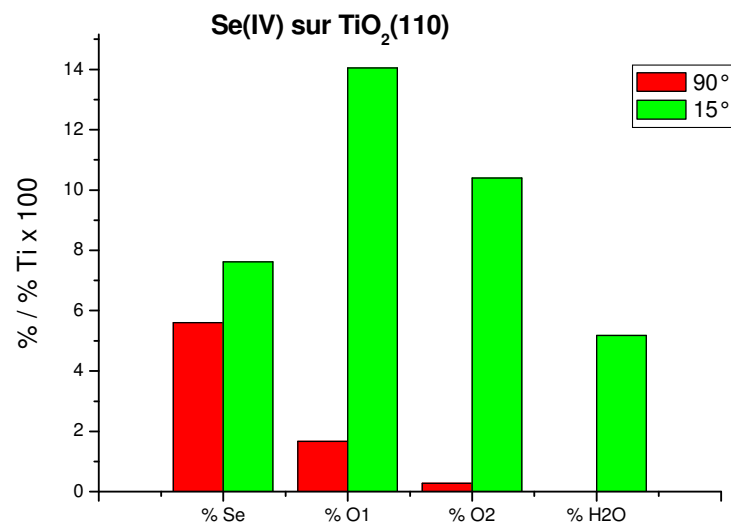
Comme cela a été réalisé lors de l'étude de l'hydroxylation de la surface de TiO_2 « nue », une analyse angulaire XPS (AR-XPS) a été réalisée sur les 4 échantillons dont la force ionique de sorption était la plus faible (4×10^{-3} M) avec le but de voir l'évolution du signal du sélénium ainsi que de celui de l'oxygène lorsque l'on exacerbe les contributions surfaciques comme il a été montré au chapitre II-5 et II-6.

Comme pour l'étude de l'hydroxylation, le pic de l'O1s a été décomposé en 4 composantes dont 3 surfaciques : O_1 , O_2 et H_2O moléculaire adsorbé. Nous sommes bien conscients que cette décomposition n'est pas rigoureusement exacte car une partie du signal de l'oxygène est due aux atomes d'oxygènes liés au sélénium par des liaisons covalentes. Cependant ces contributions n'induisent pas d'erreurs importantes compte-tenu de leurs positions en énergie de liaison qui sont de respectivement 530 et 530,9 eV pour Se(IV) et Se(VI).

Cependant, les taux de sorption des oxo-anions étant relativement faibles, l'erreur de quantification pour l'oxygène est très faible et ne dépasse pas les 5%.

La figure II-2-3 permet de comparer le rapport $\% \text{Se} / \% \text{Ti} \times 100$ en fonction de l'angle d'analyse ainsi que l'évolution de la contribution des 3 composantes de l'oxygène surfacique.





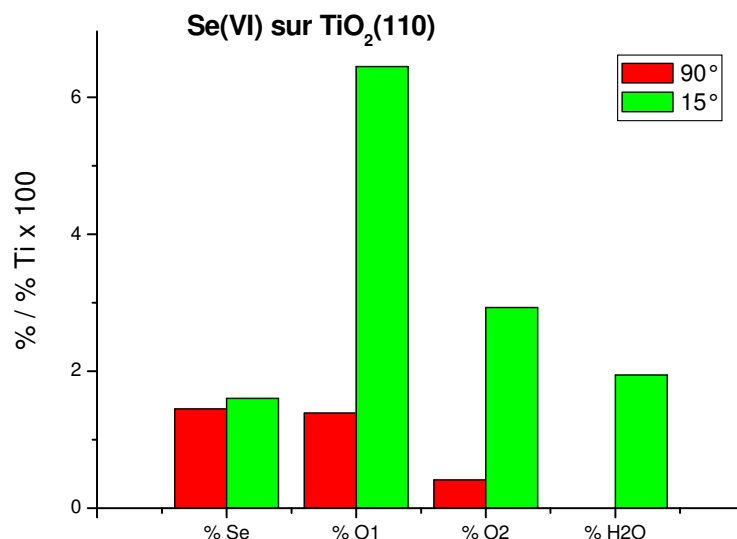


Figure III-2-3 : Quantification du sélénium sorbé (grâce au pic 3p) et des groupements hydroxylés surfaciques. Analyse XPS en incidence normale ($\theta=90^\circ$) et en rasant ($\theta=15^\circ$).

On remarque premièrement que la composante de l'eau moléculaire adsorbée à 533 eV n'est pas visible en incidence normale, son signal n'est visible que lorsque l'on réalise une étude angulaire. En effet, en incidence normale, la composante de volume est trop importante pour pouvoir mettre en évidence le sous pic de l'eau dont l'intensité est très faible.

De manière générale le processus de rotation fait augmenter de manière significative les contributions des quatre composantes présentées. Ceci montre l'utilité de l'XPS à résolution angulaire lorsque l'on s'intéresse à une caractérisation de surface et que l'on veut quantifier les éléments présents à l'extrême surface.

2.5 Etude des déplacements chimiques

Le tableau II-2-2 nous donne la position des pics 3p_{3/2} du sélénium pour le Se(IV) et le Se(VI) sorbés sur les deux faces monocristallines (110) et (001) à pH 3.

Face	Espèce sorbée	Position pics (Eb en eV)
		3p 3/2
rutile (001)	sélénite	164,8
	séléniate	164,75
rutile (110)	sélénite	164,7
	séléniate	164,4

Tableau III-2-2 : Position en énergie de liaison du pic 3d_{5/2} du sélénium après sorption à pH=3 et $[SeO_x]=10^{-3} M$

On remarque que les énergies de liaison sont quasi identiques et comprises dans la gamme [164,4-164,8 eV] pour le Se(IV) et le Se(VI) sorbés. La largeur de cette gamme étant inférieure à la résolution de l'appareil (0,5 eV), il est impossible de différencier de manière nette les deux degrés d'oxydation différents. Cela tend donc à montrer que suite à la sorption, le déplacement chimique induit par l'environnement immédiat des ions adsorbés est identique.

Le déplacement chimique d'un niveau énergétique d'un atome donné peut être dû à la présence d'un atome fortement électronégatif lié de manière covalente à l'atome considéré et engendrant ainsi une charge partielle positive très marquée sur ce dernier, et par conséquent, une plus forte énergie de liaison de ces niveaux énergétiques. De ce fait, l'XPS est un bon outil permettant d'identifier le degré d'oxydation d'un élément.

L'élément Sélénium issu de la sorption de l'oxo-anion Se(IV) comme de l'oxo-anion Se(VI) semble donc être sur la surface dans un environnement chimique de même électronégativité et éventuellement dans un même état d'oxydation. Si l'on compare les énergies de liaison des oxo-anions sorbés avec les étalons Na_2SeO_4 et H_2SeO_3 (tableau III-2-1), on remarque que la position du pic du Se(IV) ne bouge quasiment pas alors que celle du Se(VI) subit un décalage d'une valeur d'1 eV vers les énergies de liaison plus petites.

Ceci nous amène à proposer une éventuelle réduction du Se(VI) en Se(IV) à la surface du dioxyde de titane compte tenu des propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane qui seront présentées et développées au chapitre V. Plusieurs causes peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène : les électrons nécessaires peuvent provenir du neutraliseur de charge où ils peuvent être produits au sein même de la matrice TiO_2 par irradiation du faisceau X ou simplement de la lumière ambiante.

La difficulté d'étudier un éventuel phénomène de photoréduction sur des faibles aires spécifiques de sorption nous incite à explorer cette hypothèse dans le cas de la poudre de rutil dans les chapitres suivants.

2.6 Etude des électrons Auger

Face aux premiers résultats de déplacements chimiques sur le pic 3p du Sélénium, notre étude s'est focalisée sur les pics Auger et 3d du sélénium afin de vérifier si les tendances de déplacements sont les mêmes.

Les électrons Auger sont des électrons émis lors de la désexcitation d'un atome. Ce phénomène a été découvert par la physicienne Lise Meitner en 1923 mais il porte le nom du Français Pierre Auger qui l'a redécouvert et étudié deux ans plus tard. Le bombardement par des rayons X de la matière peut produire l'éjection d'un électron d'une couche profonde et place l'atome dans un état excité : c'est le processus de photoémission utilisé en XPS. L'atome excité se désexcite par une transition électronique : un électron périphérique descend et vient compléter l'orbitale de cœur. Cette transition conduit à une émission d'énergie sous deux formes :

- un photon X, on a alors affaire au phénomène de fluorescence X
- un électron périphérique est éjecté : c'est un électron Auger.

Il a été démontré que les déplacements chimiques pour les lignes Auger excitées par les Rayons X sont souvent plus importants que ceux des lignes de photoélectrons. Ces lignes Auger venant de transitions Auger, elles impliquent une lacune électronique dans les niveaux

de cœur et, de ce fait, possèdent au moins une raie fine. Ces déplacements peuvent être mesurés avec la même précision que les pics de photoémission. Il est donc possible de quantifier les déplacements chimiques et donc d'accéder de manière plus précise au degré d'oxydation de l'élément étudié grâce aux pics Auger.

Dans notre cas, la source de rayon X utilisée est la raie $K\alpha_{12}$ de l'Aluminium qui possède une énergie cinétique de 1486.6 eV. La figure III-2-4 représente, les déplacements Auger pour l'élément Sélénium selon sa spéciation (Ehrhardt 2005).

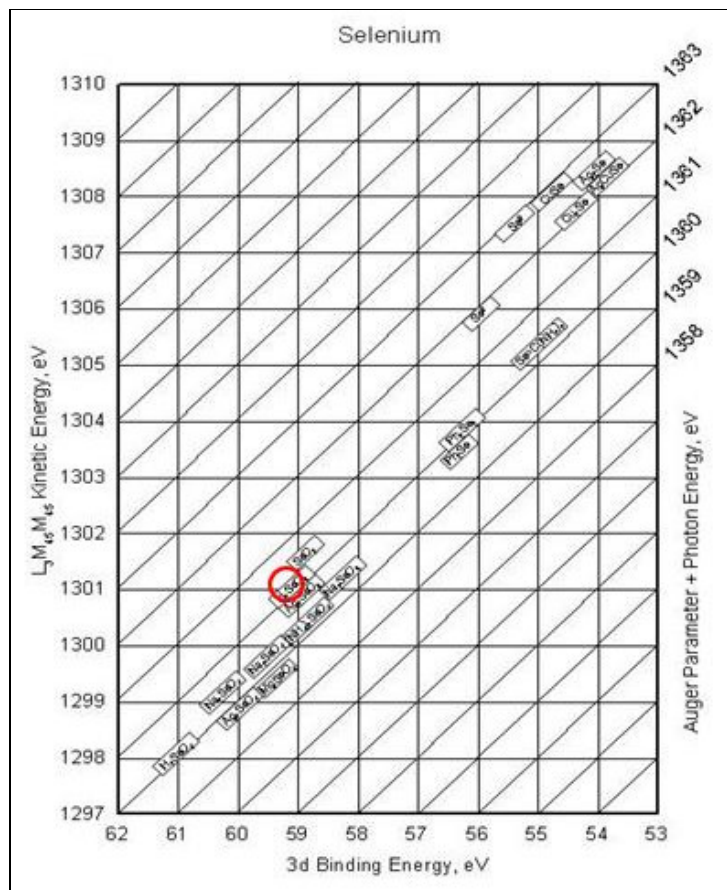


Figure III-2-4 : Paramètre Auger pour l'élément Sélénium selon sa spéciation.

On remarque qu'il y a environ 2 eV d'écart en énergie cinétique entre la raie $L_3M_{45}M_{45}$ du Na_2SeO_3 et celle du Na_2SeO_4 (1299 et 1301 eV). Les mêmes éléments et les mêmes faces cristallines ont donc été étudiés en se focalisant sur la raie Auger $L_3M_{45}M_{45}$ du sélénium sorbé. Cette raie se situe dans la zone 185 eV sur le spectre en énergie de liaison.

La zone du Se 3d a également été étudiée afin de pouvoir situer les espèces sorbées sur la figure III-2-4 de paramètre Auger, une décomposition pour séparer les pics Se 3d 3/2 et 5/2 du pic du Ti 3s à pour cela été réalisée.

Le tableau III-2-3 suivant rassemble les positions de ces pics en fonction de l'oxo-anion et de la face cristalline.

Face	Espèce sorbée	Position pics (Eb en eV)	
		$L_3M_{45}M_{45}$	3 d 5/2
rutile (001)	sélénite	185,3	59,2
	séléniate	185,4	59
rutile (110)	sélénite	185	59
	séléniate	185,4	59,1

Tableau III-2-3 : Positions en énergie de liaison des pic Auger $L_3M_{45}M_{45}$ et 3d 5/2 du sélénium après sorption à pH=3 et $[SeO_x]=10^{-3} M$

On observe la même tendance que celle déjà remarquée sur le pic 3p du sélénium, à savoir que les déplacements chimiques du séléniate sorbé sont identiques à ceux du sélénite sorbé, on le remarque particulièrement sur le pic Auger $L_3M_{45}M_{45}$. La référence bibliographique ainsi que notre étalon nous montrent que ce pic se situe à 187 eV pour Na_2SeO_4 , après sorption ce pic se situe à 185,4 eV pour les 2 faces, cette position étant celle du sélénite étalon et du sélénite sorbé.

Ces résultats permettent de se positionner sur la figure III-2-4, on remarque que dans les 4 configurations étudiées, on se situe dans la zone correspondant à la spéciation H_2SeO_3 (zone repérée par un cercle rouge).

La question que l'on se pose ici est quelle est la cause de ce déplacement, a-t-on une réduction du Se(VI) en Se(IV) ? Ou la sorption du Se(VI) conduit-elle simplement à un complexe dont l'environnement chimique est proche de celui du Se(IV) sorbé ?

Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature, sur la cuprite (Devoy *et al.* 2002, Walcarius *et al.* 2004) en milieu acide un décalage du pic Se 3d du séléniate a été observé et l'hypothèse d'une réaction partielle $Cu^+ + Se(VI) \rightarrow Cu^{2+} + Se(IV)$ a été évoquée. De même dans les travaux de thèse de M. Duc (Duc 2002), sur une matrice apatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), une possible réduction du sélénium sous rayonnement X a été observé par XPS sans que les processus ni le degré d'oxydation final n'aient été trouvés ni explicités de manière précise.

3.AFM : mesure de forces sur faces sorbées

La partie expérimentale ainsi que les conditions opératoires sont les mêmes dans cette partie que dans le chapitre 2-7 traitant de l'analyse AFM des faces « nues ».

	face(110)				face(001)			
	Se(IV)		Se(VI)		Se(IV)		Se(VI)	
pH3 10mM	3,1 nN	± 0,7	1,6 nN	± 0,9	3,3 nN	± 0,9	1,85 nN	± 1,2

	face (110) nue		face (001) nue	
pH3 10mM	7,3 nN	± 3	10,4 nN	± 4

Tableau III-3-1 : Mesure de forces d'adhésion. Valeurs moyennes et déviations standards en fonction de la face et de la spéciation du sélénium adsorbé. pH=3, FI [NaClO₄]=10 mM.

Les mesures de forces d'adhésion ont été réalisées sur des faces ayant subi préalablement un protocole de sorption identique à celui décrit au chapitre III-1. Les faces sont ensuite analysées en AFM liquide dans une solution à pH 3 de Force Ionique 10mM NaClO₄. Les deux faces ont été analysées avec Se(IV) et Se(VI). Comme le pH de sorption ainsi que celui d'analyse est égal à 3, il est intéressant de noter que la spéciation des espèces du sélénium est la suivante : HSeO₃⁻ pour le Se(IV) et SeO₄²⁻ pour le Se(VI).

Le tableau III-3-1 regroupe les mesures de forces d'adhésion réalisées pour les quatre systèmes et rappelle les valeurs pour les faces « nues » dans les mêmes conditions de pH et de Force Ionique.

On remarque premièrement que la sorption du Se(IV) et du Se(VI) se traduit par un abaissement conséquent des forces d'adhésion. Ceci est une évolution logique compte tenu du fait que des anions sont sorbés sur une surface globalement chargée positivement car le pH est inférieur au Point de Charge Nulle, impliquant une diminution de la charge globale de la surface et donc une diminution de la force d'adhésion entre celle-ci et la pointe d'analyse.

La diminution de l'adhésion est légèrement plus grande pour le Se(VI) que dans le cas du Se(IV) même si l'espèce séléniate se sorbe moins bien que l'espèce sélénite, ceci peut s'expliquer par la spéciation différente. En effet, le Se(IV) adsorbé est sous forme hydrogénosélénite HSeO₃⁻ alors que le Se(VI) est sous forme SeO₄²⁻. Les lois d'interactions pointe-échantillon sont donc différentes en fonction de l'espèce adsorbée : l'hydrogénosélénite est en effet capable de créer des liaisons Hydrogène avec la pointe en nitrure de silicium ce qui explique des forces d'interactions plus importantes que dans le cas du Se(VI) qui n'est pas capable de créer des liaisons Hydrogène.

4. Spectroscopie de Génération de Seconde Harmonique (GSH) sur monocristaux

Les sorptions sur monocristaux des oxo-anions du sélénium et du cation uranyle ont également été étudiées par une technique d'optique non linéaire adaptée aux études physico-chimiques de surfaces et actuellement en utilisation croissante depuis la fin des années 80 (Corn *et al.* 1994) : il s'agit de la Spectroscopie de Génération de Seconde Harmonique, que nous abrégerons par la suite avec le sigle GSH.

Nous allons tout d'abord présenter la théorie de cette technique.

Par convention, dans la suite de ce paragraphe, les vecteurs seront écrits en symboles gras dans ce manuscrit, leur norme étant représentée par le même symbole en caractère d'épaisseur normale.

4.1 Description du processus de génération de seconde harmonique

Le processus de génération de seconde harmonique met en jeu une interaction rayonnement/matière non linéaire au cours de laquelle un photon ayant une pulsation harmonique 2ω est généré par l'interaction entre deux photons de pulsation fondamentale ω et un milieu (figure III-4-1) (Shen 1992).

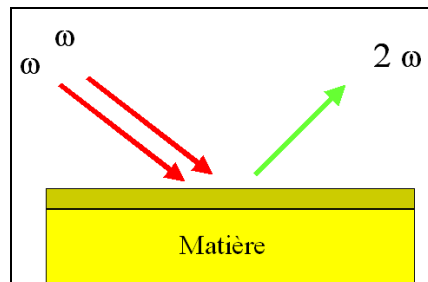


Figure III-4-1 : Principe de la génération de seconde harmonique.

L'interaction entre un champ électromagnétique peu intense et la matière est principalement gouvernée par des processus linéaires. Ce n'est qu'en 1961, peu après l'invention de la source de lumière à forte irradiane que peut être un laser, que la GSH fut observée pour la première fois sur un cristal de quartz (Franken *et al.* 1961). Quand un faisceau électromagnétique à forte irradiane de pulsation ω interagit avec un milieu, en plus de la polarisation linéaire apparaissent des termes d'ordre plus élevé qui caractérisent des oscillations non harmoniques des électrons autour des noyaux des atomes. En ne considérant que les seules contributions dipolaires, on peut écrire cette polarisation sous la forme :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots$$

avec $\mathbf{P}^{(1)}$ polarisation linéaire d'ordre 1 et $\mathbf{P}^{(n)}$ ($n > 1$) polarisation non linéaire d'ordre n .

Le lien entre ces polarisations et $\mathbf{E}_\omega$, le champ électrique incident à la pulsation ω est :

$$\mathbf{P}^{(1)} = \varepsilon_0 \overline{\chi^{(1)}} \mathbf{E}_\omega \quad (\overline{\chi^{(1)}} \text{ étant la susceptibilité électrique d'ordre 1 du milieu})$$

$$\mathbf{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \overline{\chi^{(2)}} \mathbf{E}_\omega \mathbf{E}_\omega$$

$\overline{\chi^{(2)}}$ est le tenseur de susceptibilité électrique d'ordre 2 du milieu, aussi nommé tenseur d'hyperpolarisabilité. C'est un tenseur de rang trois comprenant 27 termes indépendants. Si l'on considère les trois axes x, y et z d'un repère cartésien de référence, les composantes de $\overline{\chi^{(2)}}$ peuvent être écrites selon :

selon (Ox) :	selon (Oy) :	selon (Oz) :
$\begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} \\ \chi_{xyx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} \\ \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xzy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yxy}^{(2)} & \chi_{yxz}^{(2)} \\ \chi_{yyx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} \\ \chi_{yzx}^{(2)} & \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zxz}^{(2)} \\ \chi_{zyx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} \\ \chi_{zzx}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} \end{pmatrix}$

Ce tenseur traduit les propriétés macroscopiques du milieu, il doit donc respecter le principe de Neumann-Curie : "*Toute propriété physique d'un milieu doit être conservée dans toutes les opérations de symétrie qui conservent le système*". Ceci implique une réduction importante du nombre de composantes indépendantes non nulles et simplifie un peu le traitement mathématique ultérieur. En s'appuyant sur ce principe, considérons une onde électromagnétique $\mathbf{E}_\omega$ se propageant dans un milieu possédant un centre d'inversion i, ainsi que le terme de polarisation non linéaire induit par cette onde : $\mathbf{P}^{(2)}$. Si nous inversons les directions de propagation de l'onde électromagnétique tout en laissant le milieu inchangé, alors $\mathbf{E}_\omega$ devient $-\mathbf{E}_\omega$. Or $-\mathbf{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \overline{\chi^{(2)}} (-\mathbf{E}_\omega)(-\mathbf{E}_\omega) = \varepsilon_0 \overline{\chi^{(2)}} \mathbf{E}_\omega \mathbf{E}_\omega$, d'où l'égalité $-\mathbf{P}^{(2)} = \mathbf{P}^{(2)}$. La polarisation induite d'ordre 2 est nulle dans un milieu centro-symétrique, ce qui implique que le tenseur $\overline{\chi^{(2)}}$ est identiquement nul dans le milieu. La conclusion qui découle de ce résultat est à la base de la spectroscopie de génération de seconde harmonique : dans un milieu centro-symétrique, aucun processus du second ordre n'intervient, la GSH devient alors un phénomène caractéristique de la surface ou de l'interface qui seules peuvent présenter une brisure de centro-symétrie (figure III-4-2).

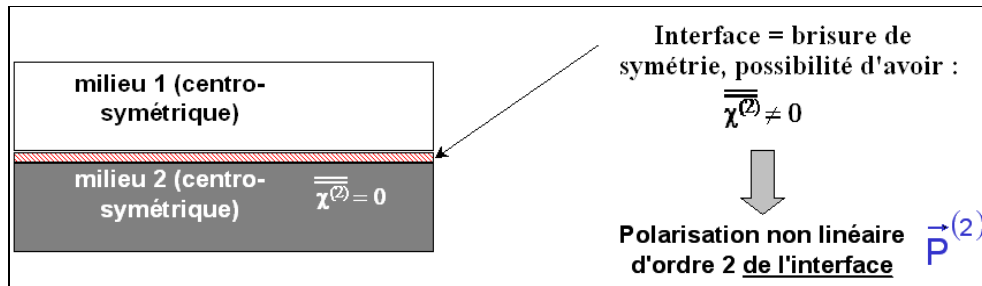


Figure III-4-2 : Symétrie d'inversion et phénomène non linéaire d'ordre 2.

La GSH est donc une technique spectroscopique intrinsèque aux interfaces. Comme certains cristaux, les gaz et les liquides sont centro-symétriques, cette technique offre un large champ d'investigation possible *in situ* des interfaces entre ces phases (William *et al.* 2002, Corn *et al.* 1994). Par exemple pour les interfaces liquide /liquide ou liquide/air non structurées, la symétrie de surface est de type $C_{\infty v}$, on observe une invariance du système par rotation autour de la normale à la surface et par des miroirs verticaux. Par isotropie de l'interface, les

directions du plan (x,y) conventionnellement attachées à l'interface sont équivalentes, et le tenseur de susceptibilité ne présente plus que trois éléments non nuls et indépendants : $\chi_{xzx}^{(2)}$, $\chi_{zxx}^{(2)}$ et $\chi_{zzz}^{(2)}$ (Brevet 1997).

4.2 Modèle simplifié d'une interface : théorie de la feuille de polarisation

a) Introduction

La première approche théorique du phénomène non linéaire qu'est la GSH a été réalisée par Bloembergen dans les années 60 (Bloembergen *et al.* 1962, Chang *et al.* 1966). Son travail a abouti à la mise en équation et à la résolution des équations de Maxwell décrivant l'onde de seconde harmonique en réflexion et en transmission produite par une couche de polarisation non linéaire $\mathbf{P}^{(2)}$ d'épaisseur δ faible mais non nulle. Pour appliquer ce modèle à une interface, il faut ensuite faire tendre δ vers 0 et lever les singularités qui apparaissent. Une autre approche envisage d'emblée une feuille de polarisation plane infiniment fine, responsable des termes sources de propagation d'une onde harmonique et dispersée au sein d'une couche "tampon" entre deux milieux centro-symétriques. Ce modèle a été parachevé par Brevet (Brevet 1997) et il est nommé modèle de la feuille de polarisation ou modèle à trois couches. Les deux modèles aboutissant aux mêmes équations finales, celui de la feuille de polarisation infiniment fine présente l'avantage d'une démonstration bien adaptée aux problématiques de physico-chimie des interfaces. Il peut convenir également à des interfaces ayant des propriétés de symétrie particulières. C'est donc ce dernier qui servira de base à notre étude. La figure III-4-3 présente la schématisation de l'interface dans le modèle à trois couches de Brevet, la couche centrale intermédiaire m représente l'interface entre les milieux 1 et 2.

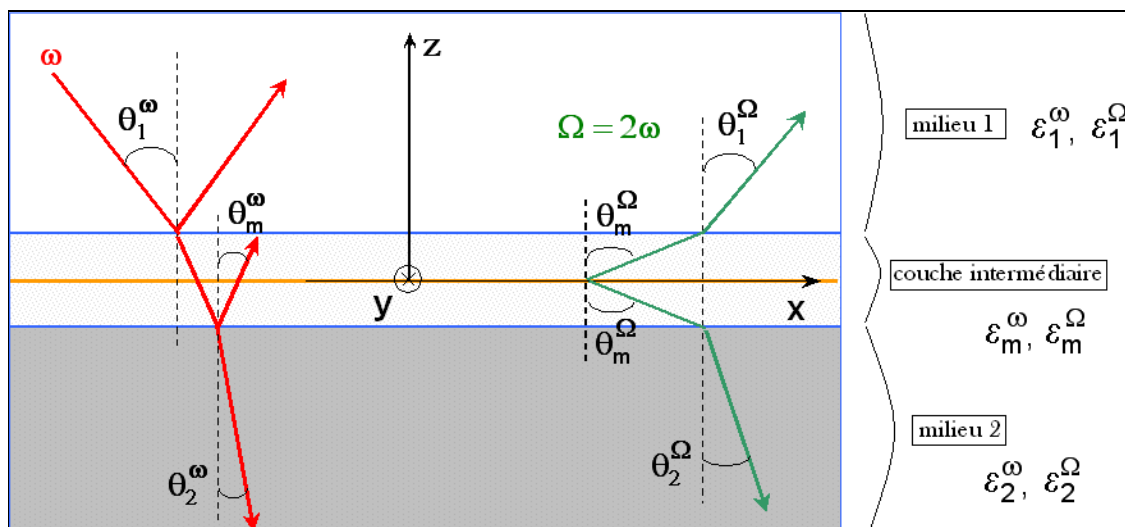


Figure III-4-3 : Le modèle de la feuille de polarisation (indices des milieux tels que $n_1 < n_2$)

La feuille de polarisation non linéaire est positionnée par convention en $z=0$. Elle se situe au centre de la couche "tampon" intermédiaire, caractérisée par des constantes diélectriques ϵ_m^ω à la pulsation fondamentale et ϵ_m^Ω à l'harmonique. En suivant l'hypothèse de Maxwell Garnett, on postule que :

$$\varepsilon_m = \alpha\varepsilon_1 + (1-\alpha)\varepsilon_2$$

pour les deux ondes, fondamentale et harmonique. α est une fraction volumique comprise entre 0 et 1, que l'on considère donc indépendante de la fréquence du rayonnement. Un rayon incident à la pulsation ω arrive sur la couche intermédiaire avec un angle θ^ω , il est transmis et réfléchi lors de son passage entre le milieu 1 et le milieu m et entre le milieu m et le milieu 2 suivant les lois de Snell-Descartes. La feuille de polarisation est le lieu source de l'onde harmonique qui va elle aussi se propager, se réfléchir et se transmettre dans les trois milieux suivant les lois de Snell-Descartes.

Le cheminement théorique de ce modèle est le suivant :

- Trouver l'expression des champs électriques $\mathbf{E}_1^\Omega$ et $\mathbf{E}_2^\Omega$ de la lumière émise par la feuille de polarisation à $\Omega = 2\omega$ dans les milieux 1 et 2 en fonction de la polarisation $\mathbf{P}^{(2)}$ de la feuille. Ceci nécessite de résoudre l'équation de Maxwell-Faraday non linéaire.
- Exprimer $\mathbf{P}^{(2)}$ de la feuille en fonction du champ électrique $\mathbf{E}_m^\omega$ de la lumière incidente dans le milieu tampon m (pulsation fondamentale ω).
- En déduire la relation entre $\mathbf{E}_1^\Omega$ ou $\mathbf{E}_2^\Omega$, et $\mathbf{E}_1^\omega$, en tenant compte des relations de passage entre les milieux 1, m et 2 (coefficients de Fresnel). Connaissant les champs électriques, il restera ensuite à calculer l'intensité de l'onde GSH en fonction de celle de l'onde incidente.

Nous allons brièvement présenter les résultats de ces différentes étapes de calcul. Les notations et les conventions utilisées sont indiquées à la figure II.I-4-4. L'indice – signifie que l'onde considérée se propage dans le sens de z décroissant et l'indice + dans le sens de z croissant, les indices 1, 2 et m indiquent le milieu dans lequel l'onde se propage. Les minuscules sont employées pour l'onde fondamentale, les majuscules pour l'onde harmonique. L'onde incidente et l'onde harmonique sont polarisées rectilignement, et l'on décompose les champs électromagnétiques classiquement selon deux directions s et p indiquées sur la figure III-4-4 On introduit ainsi les angles de polarisation respectifs γ et Γ . Comme notre montage recueille la GSH en réflexion, il nous faudra relier $\mathbf{E}_{1+}^\Omega$ à $\mathbf{E}_{1-}^\omega$.

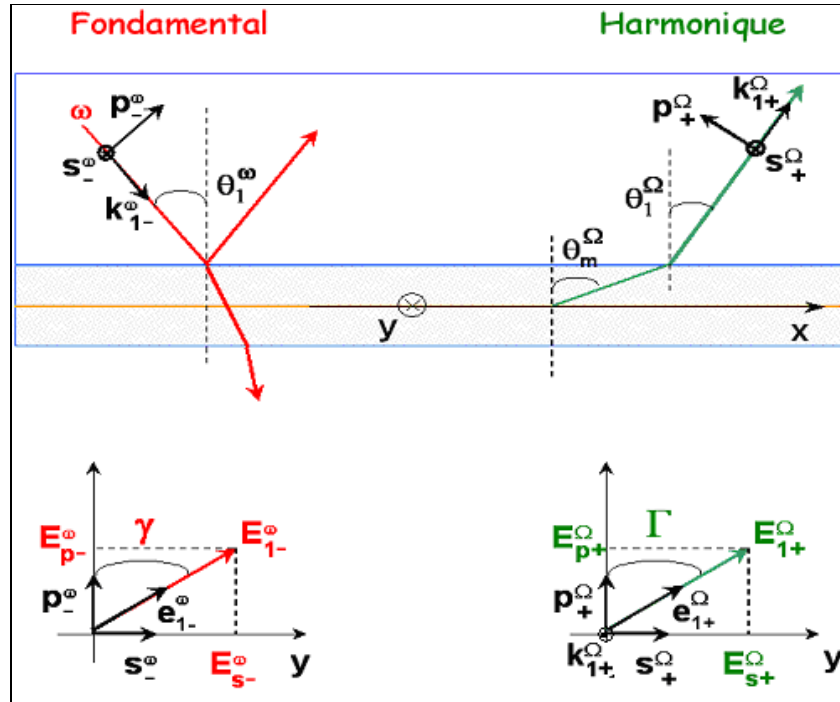


Figure III-4-4 : Notations utiles à la compréhension du modèle.

Le champ fondamental incident $\mathbf{E}_{1-}^{\omega}$ et le champ harmonique $\mathbf{E}_{1+}^{\Omega}$, qui sont caractérisés par leurs vecteurs d'onde respectifs $\mathbf{k}_{1-}^{\omega}$ et $\mathbf{k}_{1+}^{\Omega}$, ont donc tous les deux une composante s et une composante p. Leur polarisation rectiligne est caractérisée par les angles γ et Γ (figure III-4-4). Dans ces conditions, l'onde incidente peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{1-}^{\omega}(\vec{r}, t) &= \frac{1}{2} [E_{1-}^{\omega} \exp(-i(\omega - \mathbf{k}_{1-}^{\omega} \cdot \vec{r})) + cc] \mathbf{e}_{1-}^{\omega} \\ &= \frac{1}{2} [E_{1-}^{\omega} \exp(-i(\omega - \mathbf{k}_{1-}^{\omega} \cdot \vec{r})) + cc] [\cos(\gamma) \mathbf{s}_{1-}^{\omega} + \sin(\gamma) \mathbf{p}_{1-}^{\omega}] \end{aligned} \quad (III-4-1)$$

où cc symbolise le complexe conjugué de l'expression qui le précède.

b) Etape 1 : champs harmoniques rayonnés par la feuille de polarisation.

La figure III-4-5 apporte des notations complémentaires utiles au calcul du champ électrique harmonique, elle permet notamment de définir les vecteurs $\vec{\mathbf{R}}$ et $\vec{\mathbf{K}}^{\Omega}$ obtenu par projection de $\vec{\mathbf{r}}$ et $\mathbf{k}_{1+}^{\Omega}$ sur le plan (x,y), ainsi que la projection de $\mathbf{k}_{1+}^{\Omega}$ sur l'axe z :

$$W_1^{\Omega} = k_{1+}^{\Omega} \cos(\theta_{1+}^{\Omega}) \quad (III-4-2)$$

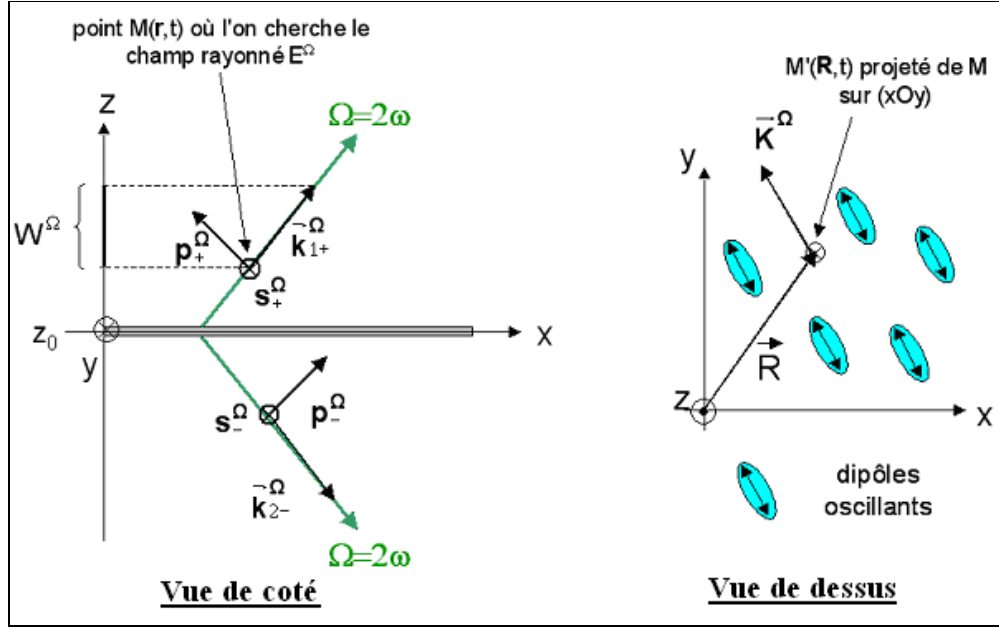


Figure III-4-5 : Notations complémentaires utiles pour le calcul du champ rayonné par la feuille de polarisation.

La polarisation créée par la feuille à la fréquence harmonique s'exprime alors par la fonction suivante :

$$\mathbf{P}_{\Omega}^{(2)}(\vec{R}, t) = \frac{1}{2} [\mathbf{P}_{\Omega}^{(2)} \delta(z) \exp(-i[\Omega t - \mathbf{K}^{\Omega} \cdot \vec{R}]) + cc] \quad (III-4-3)$$

où cc représente le complexe conjugué et où $\delta(z)$ est une fonction de Dirac signifiant que cette expression prend une valeur non nulle seulement en $z=z_0$ puisque seul ce plan constitue la feuille de polarisation génératrice de signal de seconde harmonique. Le champ harmonique électrique $\mathbf{E}_{m+}^{\Omega}$ et le déplacement magnétique $\mathbf{H}_{m+}^{\Omega}$ peuvent être exprimés en $z=z_0$ et $z \neq z_0$. On

applique ensuite les équations de Maxwell non linéaires ($\vec{\nabla} \times \mathbf{H}_{m+}^{\Omega} = \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}_{m+}^{\Omega}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}_{\Omega}^{(2)}}{\partial t}$) en $z=z_0$ et $z \neq z_0$, en négligeant tout effet d'aimantation dans le milieu. On obtient :

→ la projection du champ électrique de seconde harmonique dans le milieu m suivant la direction de polarisation s :

$$E_{m+}^{\Omega}(s) = \frac{1}{2} \left[i\mu_0 \frac{\Omega^2}{W_m^{\Omega}} \mathbf{s}_{m+}^{\Omega} \cdot \mathbf{P}_{\Omega}^{(2)} + cc \right]$$

→ la projection du champ électrique de seconde harmonique suivant la direction p :

$$E_{m+}^{\Omega}(p) = \frac{1}{2} \left[i\mu_0 \frac{\Omega^2}{W_m^{\Omega}} \mathbf{p}_{m+}^{\Omega} \cdot \mathbf{P}_{\Omega}^{(2)} + cc \right]$$

Soit, avec $\mathbf{e}_{m+}^{\Omega} = \mathbf{p}_{m+}^{\Omega} + \mathbf{s}_{m+}^{\Omega}$:

$$E_{m+}^{\Omega} = \frac{1}{2} \left[i\mu_0 \frac{\Omega^2}{W_m^{\Omega}} \mathbf{e}_{m+}^{\Omega} \cdot \mathbf{P}_{\Omega}^{(2)} + cc \right] \quad (III-4-4)$$

c) Etape 2: relation entre polarisation et champ électrique incident

Exprimons maintenant la polarisation $\mathbf{P}_\Omega^{(2)}$ en fonction du champ incident. La polarisation d'ordre 2 de la feuille de polarisation dépend de l'onde incidente dans le milieu m. Celle-ci dépend de l'onde incidente du milieu 1 et des conditions de passage entre les trois milieux 1, m et 2. L'expression de la polarisation non linéaire est la suivante :

$$\mathbf{P}_\Omega^{(2)} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 |\mathbf{E}_{1-}^\omega|^2 \overline{\chi^{(2)}} : \mathbf{e}_m^\omega \mathbf{e}_m^\omega \quad (III-4-5)$$

Le vecteur $\mathbf{e}_m^\omega$ est le vecteur donnant la direction globale du champ électrique atteignant la surface $z=0$, on l'exprime par :

$$\mathbf{e}_m^\omega = [(1 + r_{m2}^s) t_{1m}^s \mathbf{s}_{1-}^\omega + (\mathbf{p}_{m-}^\omega + r_{m2}^p \mathbf{p}_{m+}^\omega) t_{1m}^p \mathbf{p}_{1-}^\omega] \cdot \mathbf{e}_{1-}^\omega \quad (III-4-6)$$

où les $r_{\alpha\beta}^i$ et les $t_{\alpha\beta}^i$ sont les coefficients de Fresnel respectivement en réflexion et en transmission pour la polarisation $i=s, p$ entre le milieu α et le milieu β . L'équation III-4-6 repose sur le fait que l'on considère non seulement l'onde qui tombe directement sur la feuille de polarisation, mais encore celle qui arrive après réflexion à l'interface des milieux m et 2. On peut désormais injecter l'expression de la polarisation (équation III-4-5) dans celle du champ harmonique (équation II-4-4) :

$$\mathbf{E}_{m+}^\Omega = \frac{1}{4} i \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\Omega^2}{k_{m+}^\Omega \cos(\theta_m^\Omega)} \left| \mathbf{e}_{1+}^\Omega \cdot \overline{\chi^{(2)}} : \mathbf{e}_m^\omega \mathbf{e}_m^\omega \right| (\mathbf{E}_{1-}^\omega)^2 \quad (III-4-7)$$

Le but de la troisième étape de la théorie de Brevet est d'exprimer les projections de $\left| \mathbf{e}_{1+}^\Omega \cdot \overline{\chi^{(2)}} : \mathbf{e}_m^\omega \mathbf{e}_m^\omega \right|$ sur les axes (x,y,z) et de calculer $\mathbf{E}_{1+}^\Omega$ en fonction de $\mathbf{E}_{m+}^\Omega$ en utilisant les relations de passage à l'interface des milieux 1, m et 2.

d) Calcul de l'intensité du rayonnement GSH

L'irradiance d'une onde électromagnétique se calcule au moyen du vecteur de Poynting ($\mathbf{E} \wedge \mathbf{B}$) et elle possède pour expression générale dans le cas d'une onde plane en milieu isotrope :

$$I = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} \text{Re}(\sqrt{\varepsilon} \mathbf{E} \mathbf{E}^*) \quad (III-4-8)$$

soit pour l'onde de GSH réfléchie, en utilisant l'équation III-4-7 :

$$I_1^\Omega = \frac{\omega^2}{8 \varepsilon_0 c^3} \frac{\text{Re}(n_1^\Omega)}{\text{Re}^2(n_1^\omega) \times |n_m^\Omega \cos(\theta_m^\Omega)|^2} \left| \mathbf{e}_{1+}^\Omega \cdot \overline{\chi^{(2)}} : \mathbf{e}_m^\omega \mathbf{e}_m^\omega \right|^2 (I_1^\omega)^2 \quad (III-4-9)$$

Cette équation est fondamentale car elle présente tous les paramètres influençant le signal de seconde harmonique. Elle permet de faire mathématiquement le lien entre l'intensité mesurée et les propriétés physico-chimiques de l'interface. On remarque la dépendance de I_1^Ω :

⇒ au carré de l'intensité incidente I_1^ω , signature d'un processus non linéaire d'ordre 2 ;

⇒ aux indices des milieux 1, 2 et m, donc du paramètre α du postulat de Maxwell-Garnett ;

⇒ à l'angle d'incidence θ_1^ω qui influence les facteurs de Fresnel, les coefficients de la projection $\left| \mathbf{e}_{1+}^\Omega \cdot \overline{\chi^{(2)}} : \mathbf{e}_m^\omega \mathbf{e}_m^\omega \right|$ et les angles des faisceaux incident et harmonique. A ce titre, nous

ferons l'hypothèse que $\theta_1^\Omega \cong \theta_1^\omega$ et donc également que $\theta_m^\Omega \cong \theta_m^\omega$. Cette hypothèse est valable pour des milieux dont l'indice varie assez peu entre la longueur d'onde fondamentale à 1064 nm et la longueur d'onde harmonique à 532 nm. Expérimentalement, nous avons validé cette hypothèse à un degré près ;

⇒ à la symétrie de la surface représentée par les composantes indépendantes du tenseur $\overline{\chi^{(2)}}$.

e) Application à la détermination de la symétrie de surface d'un métal, d'un oxyde ou d'un semi-conducteur.

Il est possible de faire une liste détaillée des éléments non nuls du tenseur d'hyperpolarisabilité en fonction de la face et donc du groupe de symétrie de la face cristalline que l'on observe (Heinz 1991, Yamada *et al.* 1994). Les composantes du tenseur de susceptibilité d'ordre 2 sont tabulées dans le système d'axes cristallographiques du solide. Or nous analysons l'échantillon dans le repère macroscopique du laboratoire, il faut donc réaliser un changement de repère. La conséquence pratique de ce changement de repère est l'existence d'une anisotropie rotationnelle : le signal GSH varie lorsque l'on fait tourner l'échantillon autour de l'axe z, c'est-à-dire lorsque l'on fait varier l'angle d'Euler Φ . En anglais, ce type d'analyse est appelé RA-SHG pour Rotational Anisotropy Second Harmonic Generation (Yong 2003). En pratique, on fixe les polarisations des faisceaux d'entrée et de sortie pour obtenir un signal maximum, et l'on mesure la variation du signal GSH en fonction de Φ . Cette technique nous permet d'accéder à la symétrie de la surface et à ses modifications éventuelles en fonction du milieu où est placé l'échantillon (contact avec une phase gazeuse ou liquide). Comme le signal de GSH en anisotropie dépend fortement de l'orientation cristallographique de la surface réfléchissante, cette technique permet également d'estimer la précision de coupes ou de dépôts orientés (Kravetsky *et al.* 1994).

4.3 Montage expérimental

Le montage expérimental développé est décrit à la figure III-4-6. La source de rayonnement utilisée est un laser Nd :YAG pulsé (Quantel Brillant B) émettant à la longueur d'onde fondamentale de 1064 nm, la durée d'un pulse est de 5 ns avec un taux de répétition de 20Hz. Le faisceau sortant du laser est dirigé jusqu'à l'échantillon grâce à un jeu de miroirs (M). Un jeu de lentilles (L) permet de diminuer la taille du faisceau incident pour atteindre un diamètre de 3 mm sur l'échantillon.

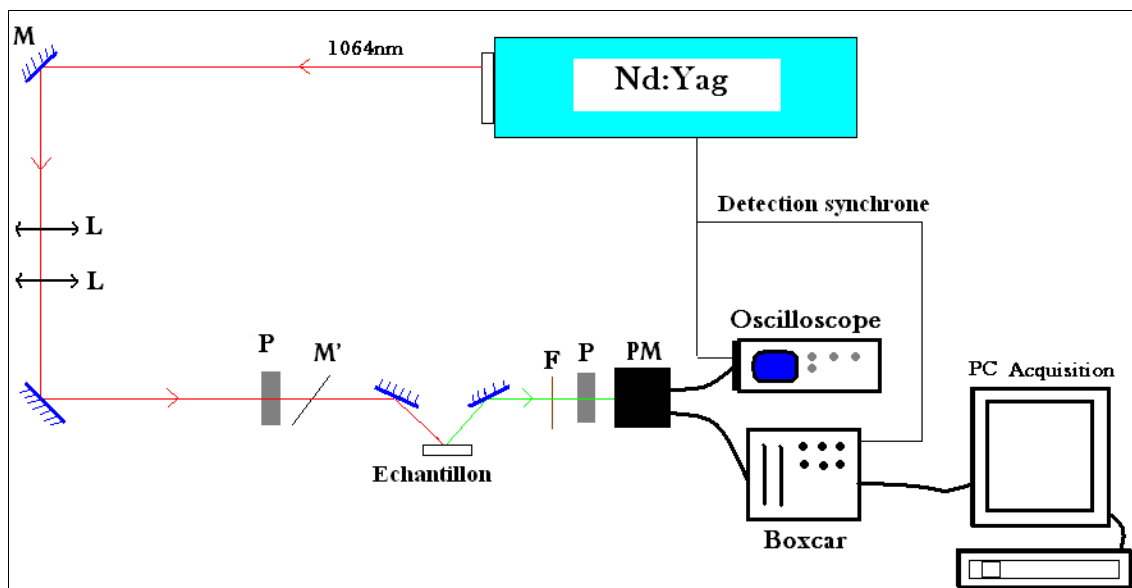


Figure III-4-6 : Montage expérimental ; M : miroir ; L : lentille ; P : polariseur ; M' : miroir transparent à 1064nm et réfléchissant à 532nm ; PM : photomultiplicateur ; F : filtre passe-bas coupant le rayonnement à 1064 nm.

Deux polariseurs permettent de contrôler la polarisation du faisceau incident ainsi que celle du signal de seconde harmonique. Un miroir semi réfléchissant permet d'écarter du trajet optique tout signal à 532nm dû au signal de seconde harmonique généré par les optiques. Un filtre placé en aval de l'échantillon permet d'écarter la longueur d'onde fondamentale et de diriger le seul signal de seconde harmonique à $\lambda=532$ nm, généré en réflexion sur l'échantillon, vers un photomultiplicateur. Celui-ci est relié à un montage de détection synchrone et à un PC d'acquisition de données. Un oscilloscope numérique permet de visualiser en temps réel le signal de GSH et la position de la porte d'intégration du boxcar par rapport au signal et donc de quantifier l'intensité du signal de seconde harmonique.

4.4 Résultats expérimentaux sur le système Uranyle / TiO_2

Quatre échantillons ont été préparés (cf protocole chapitre III-1) et analysés :

- (a) : blanc (échantillon hydraté sans uranyle)
- (b) : $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$
- (c) : $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- (d) : $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Compte tenu d'un rapport signal/bruit relativement faible, les configurations de polarisation fondamental/harmonique p/s, s/p et s/s n'ont pas été exploitées, les résultats présentés ici ne correspondent donc seulement à la configuration p/p pour la face (001) sorbée.

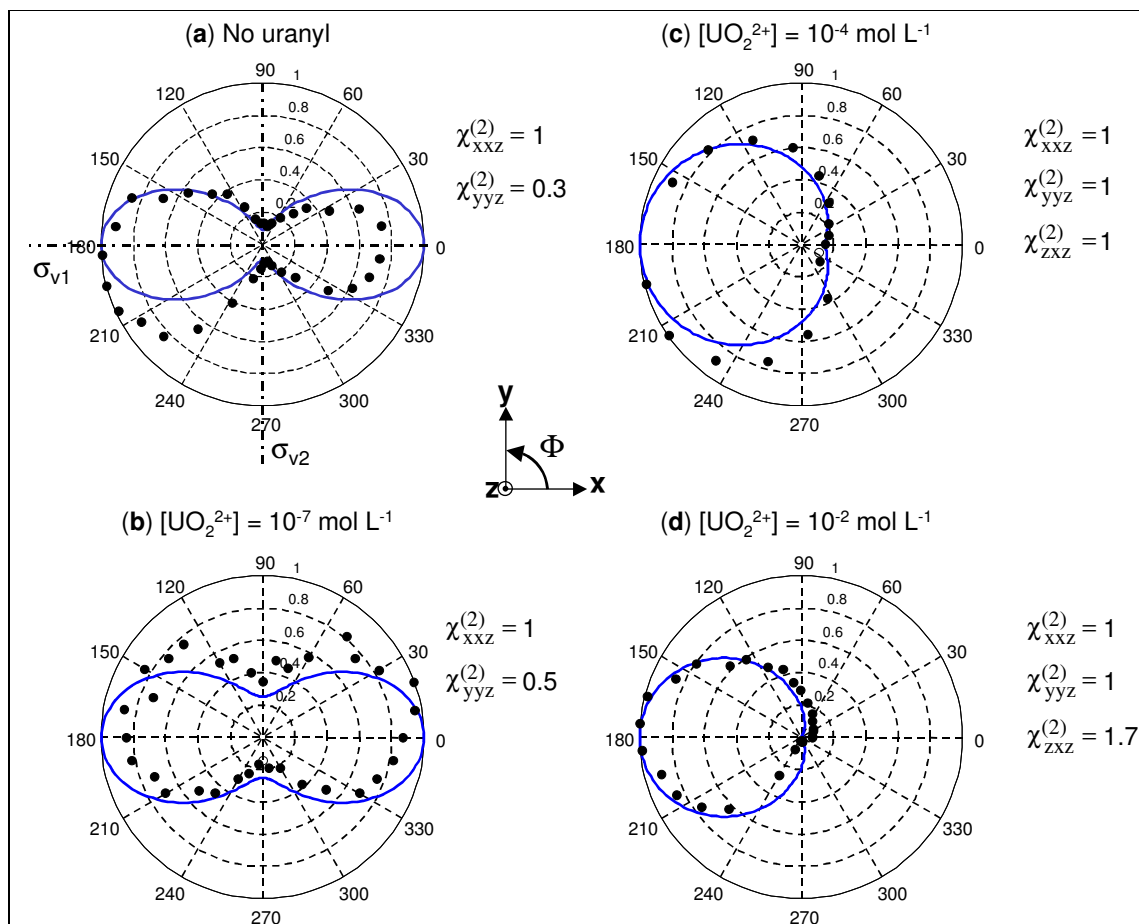


Figure III-4-7 : Intensité de RA-SHG pour les quatre systèmes. Données expérimentales (points noirs), Fits (courbes bleues) et valeurs des composantes du tenseur utilisées pour le fit.

La figure III-4-7 nous montre l'intensité normalisée de GSH des quatre échantillons en fonction de l'angle Φ (les points expérimentaux sont représentés en noir).

L'échantillon (a) servant de blanc présente une forme de I_{SHG} à deux lobes caractéristique d'une symétrie de surface de type C_{2v} , on peut en effet localiser deux plans σ_v perpendiculaires, ceci est donc en accord parfait avec la cristallographie de la face (001) de TiO_2 . Cette symétrie C_{2v} est maintenue dans le cas de l'échantillon (b), échantillon correspondant à une phase aqueuse contenant $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ d'uranyle, c'est-à-dire correspondant à une face (001) présentant un faible taux de recouvrement en uranyle. Lorsque la concentration en uranyle dans la solution $\geq 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, on observe la disparition de la symétrie C_{2v} au profit d'une symétrie ne possédant qu'un seul plan σ_v , c'est-à-dire une symétrie de type C_{1v} .

Il s'avère donc qu'une augmentation du taux de recouvrement se traduit par un abaissement de la symétrie de la surface. Une simulation du signal de l'interface ainsi qu'un calcul des éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité sont réalisés dans la partie suivante de manière à mieux comprendre l'évolution du signal en proposant des complexes de surface possibles.

4.5 Simulation et calcul des éléments du tenseur pour le système Uranyle / TiO₂

Dans cette partie il est nécessaire de revenir sur la théorie de la feuille de polarisation est de se replacer dans la vision de la feuille de polarisation. Connaissant la symétrie de l'interface sondée, il est possible de faire apparaître les éléments du tenseur dans l'équation 9 donnant l'intensité de seconde harmonique.

Pour une symétrie de type C_{1v}, seuls 10 des 27 éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité sont non nuls, on peut représenter ce dernier de la façon suivante, chaque matrice ce rapportant aux axes x, y et z :

$$\overline{\overline{\chi^{(2)}}} \equiv \begin{bmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} \\ 0 & \chi_{xyy}^{(2)} & 0 \\ \chi_{xxz}^{(2)} & 0 & \chi_{xzz}^{(2)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \chi_{yxy}^{(2)} & 0 \\ \chi_{yxy}^{(2)} & 0 & \chi_{yyz}^{(2)} \\ 0 & \chi_{yyz}^{(2)} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_{zxx}^{(2)} & 0 & \chi_{zxz}^{(2)} \\ 0 & \chi_{zyy}^{(2)} & 0 \\ \chi_{zxz}^{(2)} & 0 & \chi_{zzz}^{(2)} \end{bmatrix}$$

Pour une symétrie de type C_{2v}, les éléments non nuls du tenseur d'hyperpolarisabilité ne sont plus qu'au nombre de 5 et l'expression du tenseur d'hyperpolarisabilité s'en trouve simplifié :

$$\overline{\overline{\chi^{(2)}}} \equiv \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{xzz}^{(2)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yyz}^{(2)} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_{zxx}^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{zyy}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zzz}^{(2)} \end{bmatrix}$$

L'équation III-4-9 peut être développée à partir de l'expression du tenseur de hyperpolarisabilité pour une symétrie C_{2v}.

Pour comprendre et éventuellement quantifier l'évolution du signal de SHG, une simulation de l'interface a été réalisée en utilisant le modèle précédemment décrit. Le nombre de paramètres ajustables pour une symétrie C_{1v} étant trop nombreux (10), la stratégie adoptée est la suivante :

(i)

Pour une surface de rutile nue tout comme la surface sorbée avec une concentration initiale de 10⁻⁷ M (figure III-4-7 (a) et (b)), la symétrie de la surface est clairement identifiée comme étant de type C_{2v}, seuls 5 éléments du tenseurs sont donc non nul. Si l'axe x est défini comme l'axe selon lequel l'intensité SHG est maximale, les contributions $\chi_{xxz}^{(2)}$ et $\chi_{zxx}^{(2)}$ doivent être plus importante que $\chi_{yyz}^{(2)}$ et $\chi_{zyy}^{(2)}$ respectivement. En toute logique, seulement deux jeux de composantes doivent suffire pour décrire le système : ($\chi_{xxz}^{(2)} \chi_{yyz}^{(2)}$) ou ($\chi_{zxx}^{(2)} \chi_{zyy}^{(2)}$). Pour discriminer quel jeu de composantes est le plus compatible avec notre expérience, l'intensité SHG va être calculé pour les deux jeux pour les 4 configurations de polarisation différentes : p_{in}/p_{out}, s_{in}/s_{out}, p_{in}/s_{out} et s_{in}/s_{out} et comparée aux résultats expérimentaux. Les résultats de cette simulation sont compilés sur la figure III-4-8.

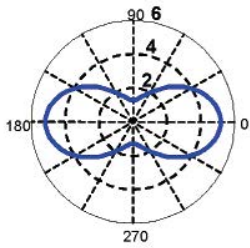
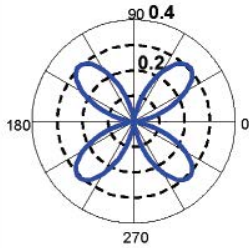
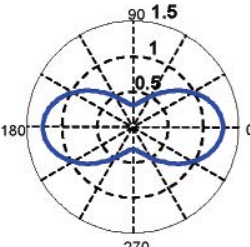
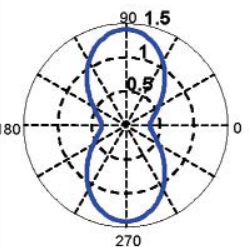
	p_{in}/p_{out}	s_{in}/p_{out}	p_{in}/s_{out}	s_{in}/s_{out}
$\chi_{xxz}^{(2)} = 1$ $\chi_{yyz}^{(2)} = 0.5$	 $I_{SHG} \text{ max} = 5.2 \text{ a.u.}$	no SHG	 $I_{SHG} \text{ max} = 0.3 \text{ a.u.}$	no SHG
$\chi_{zxx}^{(2)} = 1$ $\chi_{zyy}^{(2)} = 0.5$	 $I_{SHG} \text{ max} = 1.35 \text{ a.u.}$	 $I_{SHG} \text{ max} = 1.45 \text{ a.u.}$	no SHG	no SHG
experiment	SHG detected	no SHG	no SHG	no SHG

Figure III-4-8 : Signal SHG calculé pour diverses combinaisons de l'état de polarisation. Les résultats sont présentés pour les deux jeux de composantes possibles et les données expérimentales sont rappelées à titre comparatif.

Comme expérimentalement, seul la configuration p_{in}/p_{out} est observable, on peut en conclure que la première ligne du tableau (c'est-à-dire pour le jeu de composantes $(\chi_{xxz}^{(2)} \chi_{yyz}^{(2)})$) correspond le mieux aux observations expérimentales. Ces deux composantes sont donc choisies pour ajuster les courbes expérimentales présentées figure III-4-7 (a) et (b). Les valeurs relatives des composantes trouvées sont les suivantes :

- $\chi_{xxz}^{(2)} = 1$ $\chi_{yyz}^{(2)} = 0,3$ pour $TiO_2 [UO_2^{2+}] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$
- $\chi_{xxz}^{(2)} = 1$ $\chi_{yyz}^{(2)} = 0,5$ pour $TiO_2 [UO_2^{2+}] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

(ii)

Pour les deux autres signaux SHG, les taux de sorption sont plus importants et la symétrie C_{2v} est perdue (figure III-4-7 (c) et (d)). L'ajustement des données expérimentales est réalisée en conservant les deux composantes identifiées précédemment : $\chi_{xxz}^{(2)}$ et $\chi_{yyz}^{(2)}$ et en y ajoutant une troisième. Cette troisième composante permettant d'ajuster au mieux les courbes expérimentales s'avère être $\chi_{zxx}^{(2)}$. Les valeurs relatives des composantes trouvées sont les suivantes :

- $\chi_{xxz}^{(2)} = 1$ $\chi_{yyz}^{(2)} = 1$ $\chi_{zxx}^{(2)} = 1$ pour $TiO_2 [UO_2^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- $\chi_{xxz}^{(2)} = 1$ $\chi_{yyz}^{(2)} = 1$ $\chi_{zxx}^{(2)} = 1,7$ pour $TiO_2 [UO_2^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Les résultats expérimentaux et les valeurs issues de l'ajustement sont compilés sur la figure III-4-7.

4.6 Discussions et proposition de complexes de surface

Le signal de génération de seconde harmonique à 532nm est principalement dû à un phénomène de résonance électronique le long des chaînes Ti-O-Ti de surface pour la face (110) (Kobayashi *et al.* 1997). Ces chaînes n'existent pas le long de la face(001), ce qui peut expliquer le faible rapport signal/bruit pour ces expériences. Cependant des enchainements Ti(t)-O(b)-Ti(b)-O(b)-Ti(t) sont observables le long de la direction [110], des mouvements électroniques peuvent être induits le long de cette chaîne et ainsi contribuer au signal de seconde harmonique. On peut faire, l'hypothèse que cette direction [110] correspond à la direction de l'intensité SHG maximale, c'est à dire la direction x.

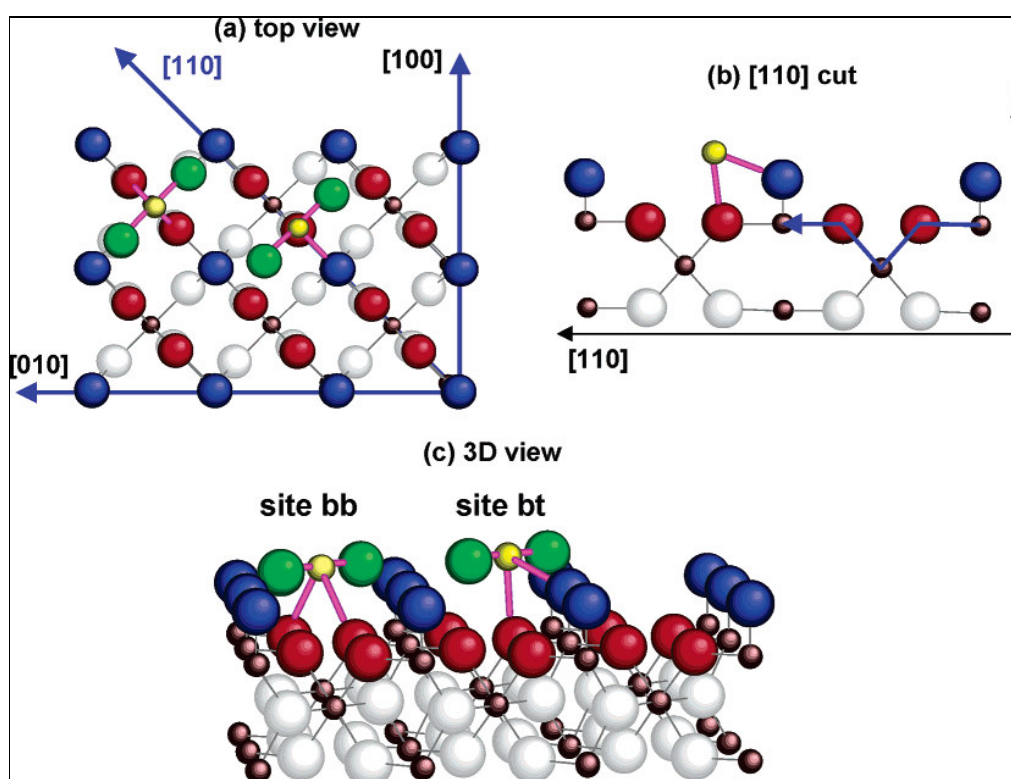


Figure II-4-9 : Proposition pour les deux sites d'adsorption de l'uranyle sur la face(001) du rutile

Cette hypothèse nous permet d'interpréter les changements dans les valeurs des composantes du tenseur suite à l'augmentation du taux de sorption en uranyle. D'après la figure II-4-7, la sorption change les composantes de deux manières différentes. Une augmentation de la valeur de $\chi_{yyz}^{(2)}$ est premièrement observable quand la concentration initiale passe de 10^{-7} à 10^{-4} mol.L⁻¹. Une nouvelle composante $\chi_{zxz}^{(2)}$ apparait ensuite pour des taux de sorption plus importants alors que $\chi_{yyz}^{(2)}$ garde une valeur constante. Ce comportement particulier peut être expliqué si l'on invoque la formation de deux sites de surface distincts. Le premier site, intervenant au taux de recouvrement les plus bas entraine l'augmentation du terme $\chi_{yyz}^{(2)}$ ce qui

suggère qu'un terme de polarisation du second ordre apparaît perpendiculairement à l'axe x. Le second site de sorption, apparaît quant à lui pour des taux de recouvrement plus élevés et conduit à l'augmentation des termes $\chi_{xz}^{(2)}$ et $\chi_{yyz}^{(2)}$ dans une moindre mesure.

La figure II-4-9 représente la face (001) et les deux sites de sorption de surface en accord avec les résultats précédents et des travaux de G-XAS suggérant que les bâtonnets O=U=O sont parallèles à la surface du cristal (De Auwer *et al.* 2003). Le premier site est appelé site bb car l'Uranium est lié de manière covalente à deux oxygènes pontants, le bâtonnet O=U=O étant parallèle à la direction [110] une augmentation du nombre de site bb se traduit par une augmentation de la composante $\chi_{yyz}^{(2)}$. Pour un taux de recouvrement plus grand des sites de sorption de type bt apparaissent c'est-à-dire des sites dans lesquels l'Uranium est lié de manière covalente à un oxygène terminal et à un oxygène pontant. L'apparition de ce site peut expliquer l'introduction de la composante $\chi_{xz}^{(2)}$ à cause d'une délocalisation électronique le long de chaînes Ti(t)-O(b)-Ti(b)-O(b)-Ti(t) ; de plus comme les bâtonnets restent parallèles à la surface, ceci reste en accord avec une augmentation de la composante $\chi_{yyz}^{(2)}$ (Dossot *et al.* 2006).

4.7 Résultats expérimentaux sur les systèmes Se(IV) / TiO₂ et Se(VI) / TiO₂

Les systèmes Se(IV) / TiO₂ et Se(VI) / TiO₂ ont également été étudiés par spectroscopie GSH, cependant aucun résultats significatif n'a été observé faute d'un signal d'intensité suffisante. Ceci peut s'expliquer par l'hyperpolarisabilité du Sélénium inférieure à celle de l'Uranium ce qui est probablement dû à la configuration électronique différente. En effet, plus l'atome est gros, plus il possède d'électrons et plus le processus d'hyperpolarisation du nuage électronique est prononcé.

Les perspectives sont de réaliser les mêmes expériences sur un montage amélioré, la source laser Nd :YAG étant désormais équipé d'une source optique paramétrique (OPO) permettant de travailler sur une large gamme de longueur d'onde excitatrice (de 400 à 1500 nm environ). Ceci permettra de pouvoir trouver une fréquence d'excitation résonnante permettant la détection d'un signal de seconde harmonique exploitable.

Barrow N.J., Whelan B.R., Testing a mechanistic model.VII. The effects of pH and of electrolyte on the reaction of selenite and selenate with a soil, *Journal of Soil Science*, 40, 1, 17-28, **1989**

Bloembergen N., Pershan P.S., *Physical Review*, 128, 2, **1962**

Brevet P-F., Surface Second Harmonic Generation, *Cahiers de Chimie, Presse polytechniques et universitaires romandes*, **1997**

Carlson T.A., Photoelectron and Auger spectroscopy, *Plenum Press*, New York **1975**

Chang R.K., Bloembergen N., *Physical Review*, 144, 2, **1966**

Corn R.M., Higgins D.A., Optical second harmonic generation as a probe of surface chemistry, *Chemical Review*, 94, 107-125, **1994**

Den Auwer C., Drot R., Simoni E., Conradson S.D., Gailhanou M., Mustre de Leon J., Grazing incidence XAFS spectroscopy of uranyl sorbed onto TiO₂ rutile surfaces. *New Journal of Chemistry*, 27(3), 648-655, **2003**

Devoy J., Walcarius A., Bessière J., Chemical mechanisms responsible for the immobilization of selenite species from an aqueous medium in the presence of Copper(I) oxide particles, *Langmuir*, 18, 8472-8480, **2002**

Dossot M, Cremel S., Vandenborre J., Grausem J., Humbert B., Drot R., Simoni E., Sorption of Uranyl Cations on a Rutile (001) Single Crystal Monitored by Surface Second-Harmonic Generation, *Langmuir*, 22, 1, 140-147, **2006**

Duc M., Lefevre G, Fedoroff M., Jeanjean J., Rouchaud J.C., Monteil-Rivera F., Dumonceau J., Milonjic S., Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions, *Journal of Environmental Radioactivity*, 70, 61–72, **2003**

Duc M., Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solides-liquides : application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes, Thèse en chimie-physique de l'Ecole Centrale Paris, **2002**

Ehrhardt J-J., unpublished results, **2005**

Franken P.A., Hill A.E., Peters C.W., Weinreich G., Generation of optical harmonics, *Physical Review Letters*, 7, 118, **1961**

Goldberg S., Glaubig R. A., Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil - selenium. *Soil Science Society of America Journal*, 52, 4, 954-958, **1988**

Hayes K.F., Leckie J.O., Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, **115**, 2, 564-572, **1987**

Hayes K.F., Papelis C., Leckie J.O., Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloid and interface Science*, 125, 717–726, **1988**

Heinz T.F., Non linear surface electromagnetic phenomena, *Editions North Holland*, Amsterdam, **1991**

Kobayashi E., Mizutani G., Ushioda S., Surface optical second harmonic generation from rutile $\text{TiO}_2(110)$ in air, *Japanese Journal of Applied Physics*, 36, 7250-7256, **1997**

Kravetsky I.V., Kulyuk L.L., Optical second harmonic generation as a crystalline surface symmetry probe for III-V semiconductors *Surface & Interface Analysis*, 22, 605-608, **1994**

Neal R.H., Sposito G., Selenate adsorption on alluvial soils, *Soil Science Society of America Journal*, 53, 1, 70-74, **1989**

Neal R.H., Sposito G., Holtzclaw K.M., Traina S.J., Selenite adsorption on alluvial soils: I. Soil composition and pH effects, *Soil Science Society of America Journal*, 51, 5, 1161-1165, **1987**

NIST Database: National Institute of Standards and Technology, <http://www.nist.gov>

Scofield J.H., Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8,2, 129-137, **1976**

Shen Y.R., The Principle of Non-linear optics, *Wiley Editions*, New York, **1992**

Walcarius A., Devoy J., Bessière J., Interactions of selenate with Copper(I) oxide particles, *Langmuir*, 20, 6335-6343, **2004**

Williams C.T., Beattie D.A., Probing buried interfaces with non-linear optical spectroscopy, *Surface Science*, 500, 545-576, **2002**

Yamada C., Kimura T., Rotational symmetry of the surface second-harmonic generation of zinc-blende-type crystals, *Physical Review B*, 49, 20, 14372, **1994**

Yong Q.A., Thesis University of Colorado, **2003**

Zhang P., Sparks D.L., Kinetics of Selenate and Selenite Adsorption/Desorption at the Goethite/Water Interface, *Environmental Science & Technology*, 24, 1848-1856, **1990**

Chapitre IV :

Etude de la sorption des oxo-anions du sélénium sur poudre TiO_2 rutile

Après s'être intéressé à l'étude détaillée de l'état de surface des monocristaux (110) et (001) et à l'adsorption des oxo-anions Se(IV) et Se(VI) sur ces mêmes faces monocristallines, notre étude se focalise dans ce chapitre sur la caractérisation et l'étude des sorption sur le dioxyde de titane rutile sous forme d'une poudre polycristalline.

Dans un premier temps, l'étude des propriétés structurales telles que la taille, la morphologie et la cristallographie sera présentée. Les propriétés et charges de surface de cette poudre seront ensuite caractérisées.

Dans un second temps, ce chapitre présentera des résultats relatifs à l'adsorption des oxo-anions sur cette poudre. Cette étude s'attarde sur l'estimation de l'influence de divers paramètres physico-chimiques tels que la concentration, le temps de contact, la force ionique. Cette étude se base sur l'analyse de la solution par spectroscopie d'émission ICP-AES ainsi que sur l'étude des poudres par spectroscopies électronique (XPS) et optique (μ -Raman).

Enfin, pour conclure ce chapitre, nous nous intéresserons au phénomène de photocatalyse de surface mis en évidence par l'analyse spectroscopique des monocristaux et des poudres.

1. Caractérisation des poudres nues

La poudre utilisée dans toutes les expériences présentées dans ce mémoire de thèse est une poudre de rutile fournie par CERAC Inc. (Milwaukee, WI, USA). Elle fait partie d'un lot acheté dans le cadre de l'ANR MIDIS (Mécanismes, Interactions, Dynamique des Ions avec les Surfaces) et partagé entre tous les protagonistes du projet de recherche :

- L'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay UMR8608 CNRS-Université Orsay Paris 11
- Le CEA Marcoule DEN/DRCP/SCPS/LCAM (Laboratoire de conception d'architecture moléculaire).
- Le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de Nancy (LSGC) UPR6811 CNRS.
- Le Laboratoire de Chimie Physique et de Microbiologie pour l'Environnement de Nancy (LCPME) UMR 7564 CNRS-Université Nancy 1.

1.1 Protocole de lavage

La poudre de rutile reçue a subi un lavage complet avant d'être analysée. Le protocole complet de ce lavage réalisé à l'IPN d'Orsay est le suivant :

1. lavage basique par mise en contact 30 min avec une solution de potasse (KOH) 0,1 mol.L⁻¹.
2. rinçage abondant à l'eau distillée milliQ.
3. lavage acide par mise en contact 30 min avec une solution d'acide nitrique (HNO₃) 0,1 mol.L⁻¹.
4. rinçage abondant à l'eau milliQ jusqu'à ce que le pH et la conductivité dans le filtrat soient tous deux constants.

Cette dernière étape nous assure que la poudre a atteint un équilibre avec la solution aqueuse et qu'elle ne relargue ou ne capte plus (ou très peu) de protons au cours de processus acido-basiques de surface.

1.2 Analyse par diffraction des Rayons X

Le degré de cristallisation de la poudre a été vérifié par Diffraction des rayons X. L'appareil utilisé est un diffractomètre de type Röntgen (Bruker AXS-D8 Advance) utilisant comme source X, la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,15418$ nm).

La figure IV-1-1 représente les diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre de rutile, avant et après le protocole de lavage.

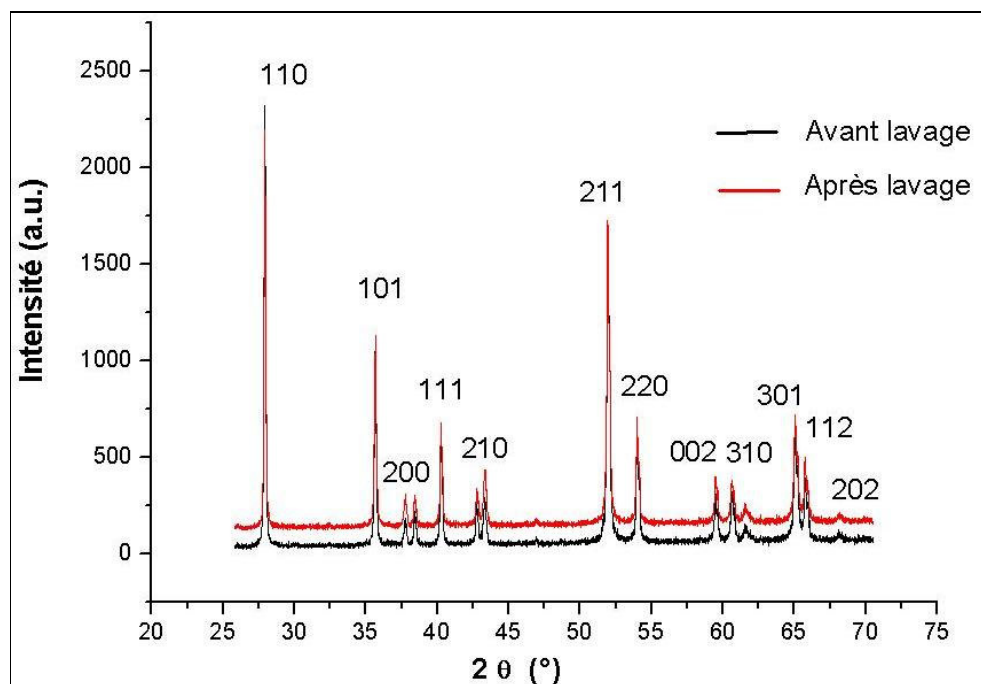


Figure IV-1-1 : Diagramme de diffraction des rayons X indexé pour la poudre de rutile, avant et après le protocole de lavage.

Chaque raie de diffraction est indexée par les indices de Miller du plan la générant. On remarque tout d'abord que le protocole de lavage n'influence pas la cristallographie et la répartition des différentes faces de la poudre. De plus, aucune phase secondaire n'est détectée, ce qui montre que le composé est très bien cristallisé et stable en phase aqueuse. La forme cristalline identifiée grâce à la base de donnée de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) est bien la forme rutile du dioxyde de titane. Aucune autre forme cristallographique du TiO_2 telle que la brookite ou l'anatase n'est observable.

1.3 Granulométrie

Le rôle d'une analyse granulométrique est d'accéder à la distribution de taille des particules étudiées.

L'appareil utilisé est un granulomètre Laser Coulter LS230. L'échantillon est dispersé dans une solution de pyrophosphate de sodium ($Na_4P_2O_7$) à 0,5 g/L et des ultrasons sont appliqués pendant 3 minutes. Cette étape permet d'empêcher toute agglomération des particules et permet ainsi d'accéder aux distributions de tailles les plus petites. Le tableau IV-1-1 présente la distribution en taille des particules, les valeurs sont moyennées sur 8 mesures individuelles.

% (<)	Diamètre des particules (μm)
10	0,0494
25	0,0561
50	0,0714
75	0,0965
90	0,137

Tableau IV-1-1 : Distribution en taille des particules de TiO_2 .

L'analyse granulométrique des échantillons individuels met en évidence la présence de deux populations de colloïdes : une population centrée sur 0,05 μm et la deuxième autour de 0,07 μm . On peut remarquer que 100% des particules ont un diamètre inférieur à 0,2 μm .

Le tableau IV-1-2 représente la distribution en taille sur une même suspension, 3 mesures successives ont été réalisées sans que l'échantillon ne soit soumis aux ultrasons entre chaque mesure.

% (<)	Diamètre des particules (μm)		
	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3
10	0,05	0,049	0,049
25	0,056	0,056	0,055
50	0,068	0,07	0,068
75	0,087	0,093	0,088
90	0,117	0,127	0,118

Tableau IV-1-2 : Distribution en taille des particules de TiO_2 . Trois mesures sur une même suspension. Mise en évidence de la stabilité dans le temps de la suspension.

La suspension est stable dans le temps, les résultats obtenus sont très reproductibles car aucune agglomération n'est mise en évidence et ceci grâce à l'influence du dispersant. De plus, il a été montré que le protocole de lavage appliqué à la poudre n'influence nullement la distribution en taille des particules dispersées.

Ces analyses par granulométrie permettent d'accéder à la plus petite distribution des particules. Cependant l'utilisation d'un dispersant ne permet pas de quantifier le phénomène inévitable d'aggrégation de ces petites particules en milieu aqueux. De ce fait des analyses complémentaires sont nécessaires pour accéder aux distributions en conditions aqueuses identiques à celles de la sorption. La taille, l'aspect et l'aire spécifique des particules ont donc été également mesurés par analyse sur un appareil Nano-Sizer (cf Chapitre IV-2), par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par mesure d'aire spécifique par la technique d'adsorption de gaz (N_2) BET.

1.4 Mesure BET d'aire spécifique par adsorption d'azote

Les surfaces spécifiques des poudres ont été obtenues par la méthode de mesure BET au moyen d'un analyseur Coulter SA 3100. Cette technique est basée sur la mesure de l'isotherme d'adsorption d'un gaz (de l'azote dans notre cas) sur la poudre.

La manipulation consiste à mesurer la quantité de gaz N₂ fixé sur la surface en fonction de la pression. Cette quantité est mesurée en faisant la différence entre le flux du gaz entrant dans la cellule et celui sortant à une température et à une pression données.

La courbe obtenue est ajustée par le modèle mathématique de l'isotherme définie par Brunauer, Emet et Teller (Brunauer *et al.* 1938) ; d'où l'appellation « mesure BET ». En considérant une adsorption en monocouche, connaissant les dimensions des particules et la quantité de gaz adsorbé, cette approche permet de déterminer une aire spécifique en m²/g.

Le résultat de l'analyse BET donne une aire spécifique de **5 m²/g** avant et après lavage, ce qui est une aire spécifique relativement faible en comparaison d'autres oxydes.

1.5 Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage a été réalisée au service commun de Microscopie Electronique de l'Université Henri Poincaré. L'appareil utilisé est un microscope Hitachi S-2500 équipé d'un canon LaB₆ et travaillant sous un vide de 10⁻⁶ mbar. Les particules de TiO₂ sont premièrement dispersées dans l'éthanol, puis déposées sur un support adhésif avant d'être métallisées à l'or sous vide. La figure IV-2 montre quelques clichés MEB de la poudre de rutile à différentes échelles.

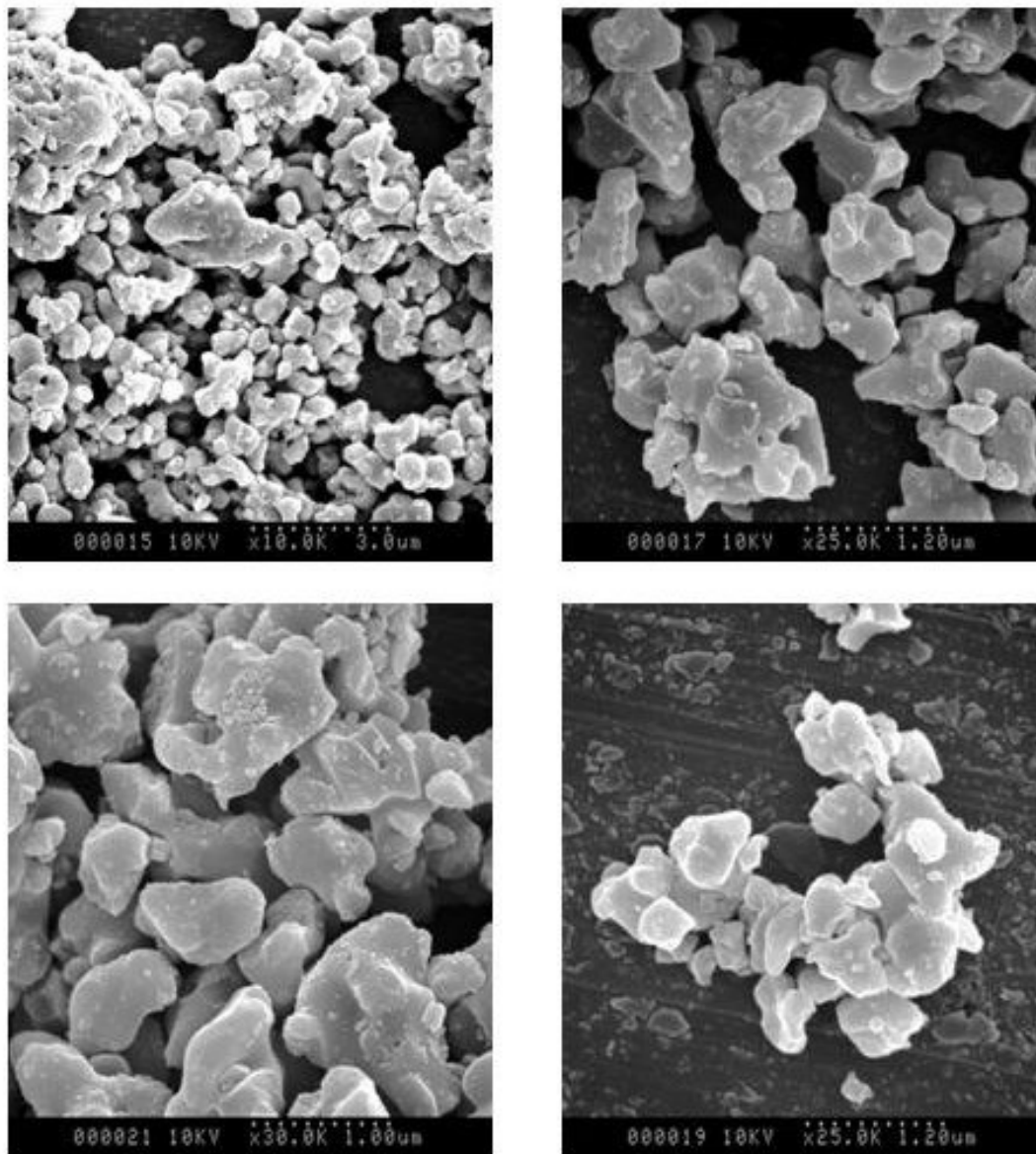


Figure IV-1-2 : Clichés MEB à différentes échelles de la poudre TiO_2 rutile.

Ces clichés mettent en évidence une agglomération des particules de TiO_2 , des agglomérats de plusieurs dizaines de micromètres peuvent se former à partir de particules plus petites dont la taille est en accord avec les distributions données par l'analyse granulométrique, c'est-à-dire de l'ordre de 70 nm. On remarque de plus la morphologie particulière des petites particules qui ressemblent à des plaquettes irrégulières. Ceci montre qu'il existe une face préférentielle plus stable se formant majoritairement lors de la synthèse et correspondant certainement à la face (110).

1.6 Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X étant la technique la plus utilisée dans cette thèse pour caractériser et quantifier les adsorptions, une caractérisation de référence de la poudre par XPS a été réalisée.

La figure IV-1-3 reporte les spectres XPS détaillés dans les zones O1s de la poudre de rutile telle qu'elle a été reçue ainsi que de la poudre hydratée par mise en contact avec une solution $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de sel de fond NaClO_4 à pH = 5.

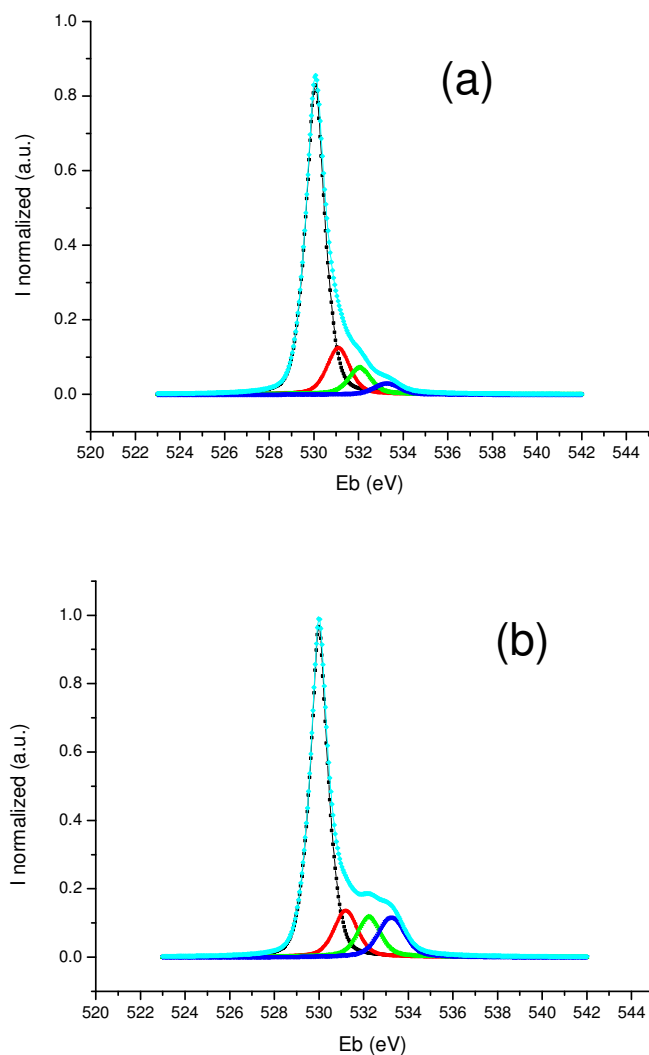


Figure IV-1-3 : Signaux XPS O 1s de la poudre de rutile avant (a) et après (b) mise au contact d'une solution de sel de fond NaClO_4 $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ à pH = 5.

Le tableau IV-1-3 compile les pourcentages atomiques des éléments détectés en surface de la poudre pour les deux échantillons, ainsi que les résultats de la décomposition des signaux C 1s et O 1s en composantes selon la même procédure que celle réalisée sur les monocristaux orientés.

a) poudre avant hydratation

			Pic	% atomique	
			O 1s	44.8	
			Ti 2p	18.3	
			C 1s	36.8	
Contribution		%	Contribution		%
C 1s	Position	atomique	O 1s	Position	atomique
C-H	284.6	89.6	O ²⁻	529.6	75.4
C-O	286.1	5.9	O ₁	530.8	16.7
C=O	288.5	4.5	O ₂	531.8	3.9
			H ₂ O	532.9	4

b) poudre après hydratation

			Pic	% atomique	
			O 1s	39,6	
			Ti 2p	15	
			C 1s	43,7	
			Cl 2p	0,9	
			N 1s	0,5	
Contribution		%	Contribution		%
C 1s	Position	atomique	O 1s	Position	atomique
C-H	284,6	86,6	O ²⁻	529,7	68,1
C-O	286,1	8,3	O ₁	530,6	11,3
C=O	288,6	5,1	O ₂	531,6	10
			H ₂ O	532,7	10,6

Figure IV-1-3 : Données quantitatives XPS de la poudre de rutile avant (a) et après (b) contact avec une solution de sel de fond NaClO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ à pH = 5

Il est ici mis en évidence que l'hydratation de la poudre a pour conséquence d'augmenter de manière significative (de 37 à 44%) la contamination en carbone à la surface des poudres. Une légère contamination en azote est également observée, cette contamination pouvant être de nature atmosphérique.

Ces résultats montrent également que le sel de fond (NaClO₄) utilisé dans les expériences de sorption n'est pas réellement inerte vis-à-vis de la poudre de rutile puisque l'atome de chlore est détecté en quantité non négligeable sur la surface de la poudre après une mise en contact de 24 h avec la solution aqueuse NaClO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹. Cette observation n'avait pas été faite sur les monocristaux de rutile (cf chapitre III). Cette sorption compétitive de l'anion du sel de fond va poser un problème majeur lors de l'analyse des poudres par spectroscopie Raman, comme il sera vu au paragraphe IV-4.

Par ailleurs la sorption du perchlorate sur le rutile modifie sensiblement les signaux de l'oxygène et du carbone. En effet, nous constatons une augmentation significative de la quantité de liaison de type C-O, ainsi qu'une hausse importante des contributions O 1s attribuées sur les monocristaux aux groupements de surface de types O₂ et H₂O. Il est possible que la matière organique de contamination que l'on détecte par spectroscopie XPS puisse interagir avec les anions perchlorates sorbés sur le rutile.

1.7 Caractérisation par diffusion Raman

La figure IV-1-4 présente trois spectres Raman correspondant respectivement à :

- la poudre sèche non hydratée préalablement
- la poudre sèche hydratée 24h avec une solution de perchlorate de sodium 10^{-1} mol L $^{-1}$

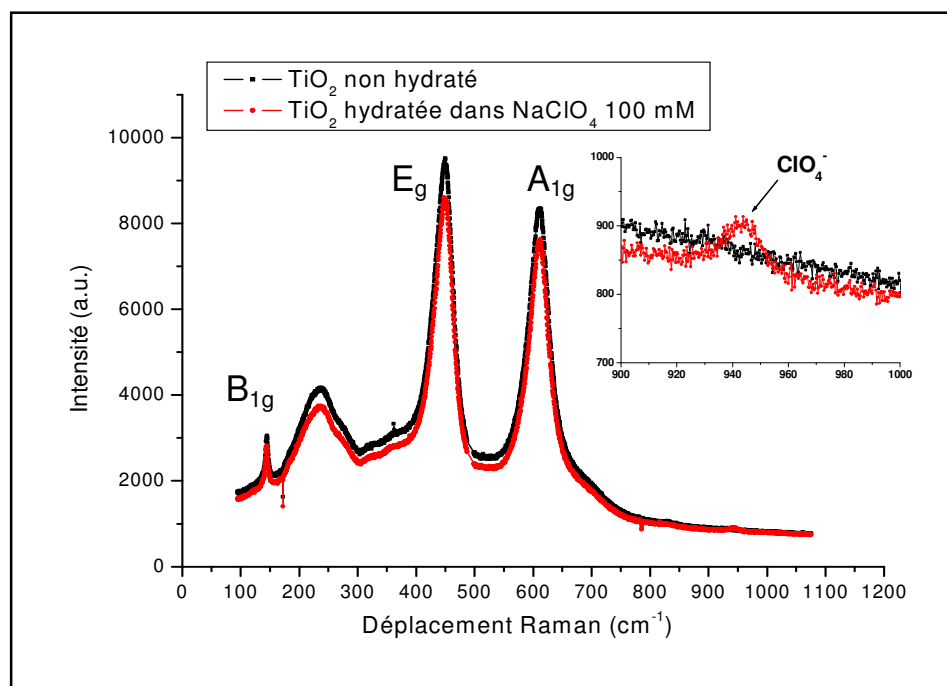


Figure IV-1-4 : Spectres Raman sur poudres de TiO₂ rutile sèche ou hydratée. Laser incident à 514 nm.

Ces spectres sont identiques aux spectres obtenus pour les monocristaux en diffusion Raman (chapitre II-3). On observe les deux modes les plus intenses E_g à 450 cm $^{-1}$ et A_{1g} à 612 cm $^{-1}$. Les deux autres modes B_{1g} à 143 cm $^{-1}$ et B_{2g} à 826 cm $^{-1}$ sont quant à eux nettement moins intenses, mais l'observation indubitable du mode B_{1g} confirme bien que d'autres faces cristallines que la face (110) sont exprimées en quantité relativement importante. Par ailleurs la petite bande Raman à 942 cm $^{-1}$ qui n'existe qu'en présence de perchlorate est attribuée à l'élongation totalement symétrique de ClO₄ $^{-}$ et traduit la sorption de ce dernier sur la poudre, à force ionique élevée. Ainsi, en accord avec les résultats d'XPS, nous suspectons que le sel de fond utilisé pour maintenir la force ionique constante n'est pas réellement neutre dans le système, sa sorption sur la poudre de rutile pouvant concurrencer la sorption des sélénites ou des sélénates.

1.8 Spectroscopie Infra-rouge

Un spectre proche infra-rouge de la poudre a été obtenu en réflexion diffuse (DRIFT). Le montage expérimental utilisé est décrit en Annexe 3.

La figure IV-1-5 représente l'intensité de la réflectance (I_0/I) en fonction du nombre d'onde pour la poudre de rutile à pression ambiante sous atmosphère purgée par N_2 avec un taux d'humidité de 10%.

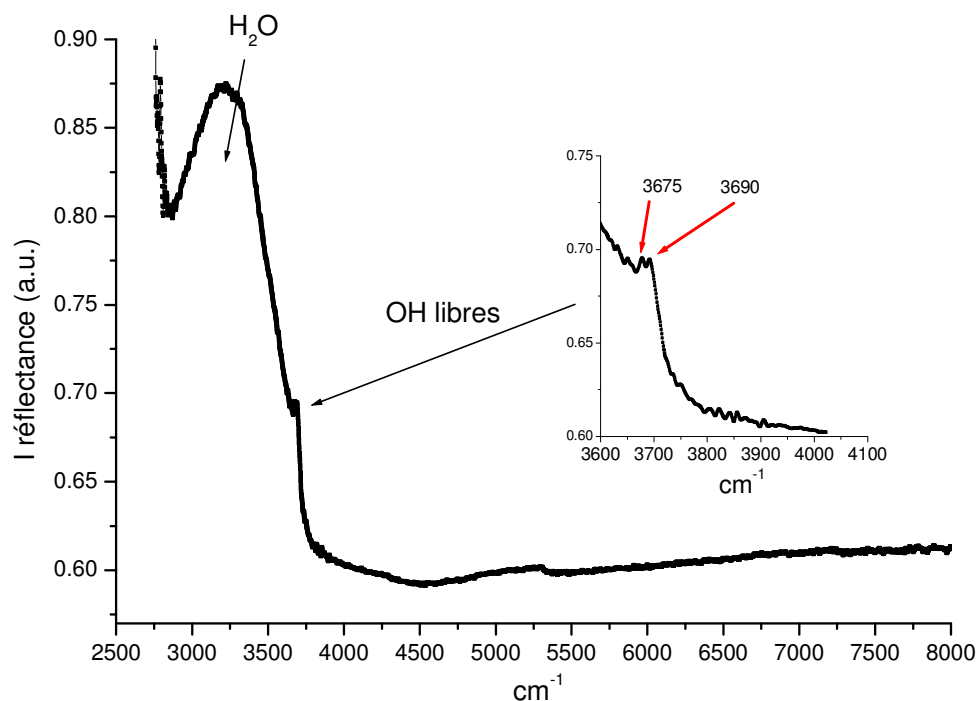


Figure IV-1-5 : Spectre proche infra-rouge de la poudre TiO_2 rutile sous atmosphère purgée à l'azote, taux d'humidité mesuré : 10%.

La large bande centrée autour de 3100 cm^{-1} est caractéristique des élongations des liaisons O-H. La largeur de cette bande s'explique par la quantité importante de molécules d'eau adsorbées sur la surface et la diversité des types d'interactions (principalement par liaisons Hydrogène) possibles dans une couche d'eau chimi- ou physi-sorbée sur la surface.

Les composantes plus fines de cet amas à 3675 et 3690 cm^{-1} sont attribuées aux élongations O-H des groupements hydroxyles de surface.

2. Mesure de potentiel Zêta

2.1 Influence de TiO_2 sur le pH de la solution

Tout d'abord nous nous sommes intéressés à l'effet de la mise en suspension de la poudre de rutile sur le pH de la phase aqueuse. Le protocole a consisté à ajouter de la poudre de TiO_2 dans une solution dont le pH initial était ajusté soit par ajout d'acide perchlorique HClO_4 soit par ajout de soude NaOH . La concentration en TiO_2 en solution était de 30 g/L. La mesure du pH a été effectuée par l'utilisation d'un pH-mètre avec électrode de Ross.

La figure IV-2-1 reporte la variation de pH entre la solution initiale et la solution au contact de la poudre de rutile, soit dans le surnageant après décantation de la suspension colloïdale (durée de la décantation : approximativement 15 min), soit directement dans la suspension colloïdale.

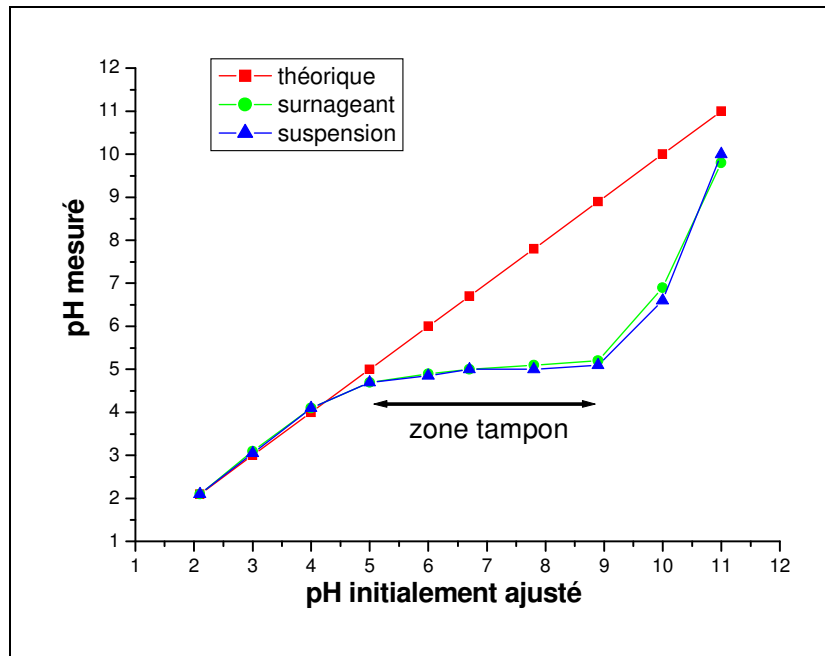


Figure IV-2-1 : Variation du pH de la solution aqueuse après ajout de poudre de rutile.

On remarque un fort effet tampon de la poudre dans la zone de pH comprise entre 4 et 5, indiquant un probable point de charge nul aux environs de 4,5. Il est bien connu qu'une poudre mise en solution libère ou capte des protons de manière à faire tendre le pH vers une valeur proche de son Point de Charge Nulle (PZC). Ce comportement est appelé « mass titration behavior » (comportement de titrage en masse). On remarque également que l'électrode de Ross mesure très bien le pH dans une solution colloïdale, car il n'y a pratiquement pas de différence entre le pH du surnageant et celui de la solution colloïdale.

2.2 Zétamétrie

a) Appareillage

L'appareil utilisé pour les mesures est le Zétasizer ZS Malvern équipé d'un titrateur automatique. La taille des particules colloïdales en suspension est obtenue par mesure dynamique de diffusion de la lumière. Cette technique utilise un laser 633 nm et un détecteur de lumière diffusée placé à 173° (Back Scatter Detection : mode de détection en rétro-diffusion). Elle permet de quantifier le mouvement brownien et de calculer la taille des particules.

Autour de chaque particule en suspension, il existe une double couche électrique composée d'une couche interne, appelée la couche de Stern, dans laquelle les ions sont fortement liés à la particule, et d'une couche externe plus diffuse, dans laquelle les ions sont en interaction plus faible avec la surface. On peut définir un plan de cisaillement (shear-plane) correspondant à une limite séparant la fine couche de liquide attachée à la particule (c'est-à-dire la couche qui bouge avec elle sous l'effet d'un champ électrique) et le reste de la solution. Le potentiel Zêta est le potentiel existant sur cette frontière (figure IV-2-2). Le potentiel Zêta influence la stabilité de dispersions colloïdales : quand ce potentiel est supérieur à environ 50 mV, la dispersion est très stable grâce aux interactions répulsives, et lorsqu'il est proche de zéro, il implique la coagulation des particules (formation d'agrégats) et leur sédimentation est accélérée.

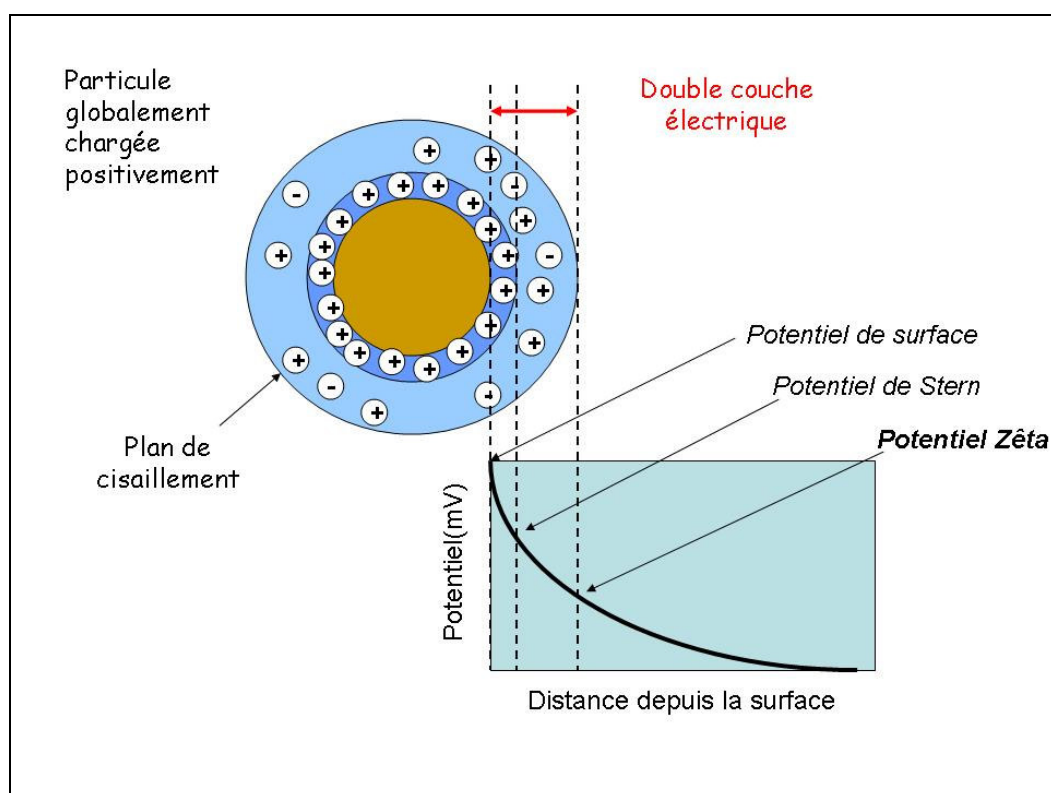


Figure IV-2-2 : Schématisation d'une particule en solution, définition des potentiels zêta, de Stern et de surface.

La vitesse d'une particule dans un champ électrique, appelée mobilité électrophorétique et notée U_E , dépend de :

- La force du champ électrique (reliée à la différence de potentiel imposée entre les plaques conductrices)
- La constante diélectrique du milieu (ϵ_r)
- La viscosité du milieu (η)
- Le potentiel zêta (ξ)

Il est donc possible de calculer le potentiel zêta grâce à la relation de Henry :

$$U_E = \frac{2\epsilon_r \xi f(ka)}{3\eta}$$

$f(ka)$ est la fonction de Henry, elle prend généralement deux valeurs selon les approximations :

- **1,0** pour les milieux non-aqueux à faible constante diélectrique (approximation de **Huckel**)
- **1,5** pour les milieux aqueux et une concentration modérée (c'est-à-dire inférieur à 10^{-2} mol.L⁻¹) en électrolyte (approximation de **Smoluchowski**)

C'est bien évidemment cette seconde valeur de 1,5 qui sera choisie dans notre étude.

Le **potentiel zêta** mesure l'importance de la répulsion ou de l'attraction entre les particules. Il donne une description détaillée des charges de surface, constitue un élément essentiel dans le contrôle de la dispersion électrostatique d'une suspension et joue un rôle primordial dans les phénomènes d'adsorption.

Par définition, le pH pour lequel le potentiel zêta d'une particule est nul correspond au point isoélectrique (ou IEP) qui peut être assimilé au point de charge nul (PZC) si aucune adsorption spécifique n'est observée à la surface des particules.

b) Commentaire sur la taille des agrégats

La figure IV-2-3 représente la mesure de la taille moyenne des agrégats en fonction du pH de la solution pour trois concentrations différentes en sel de fond. Ces résultats sont obtenus en travaillant avec un titrateur (Malvern MP2) sur une solution de 10 mL à 1g/L, le pH initial de la solution a préalablement été fixé à 2.

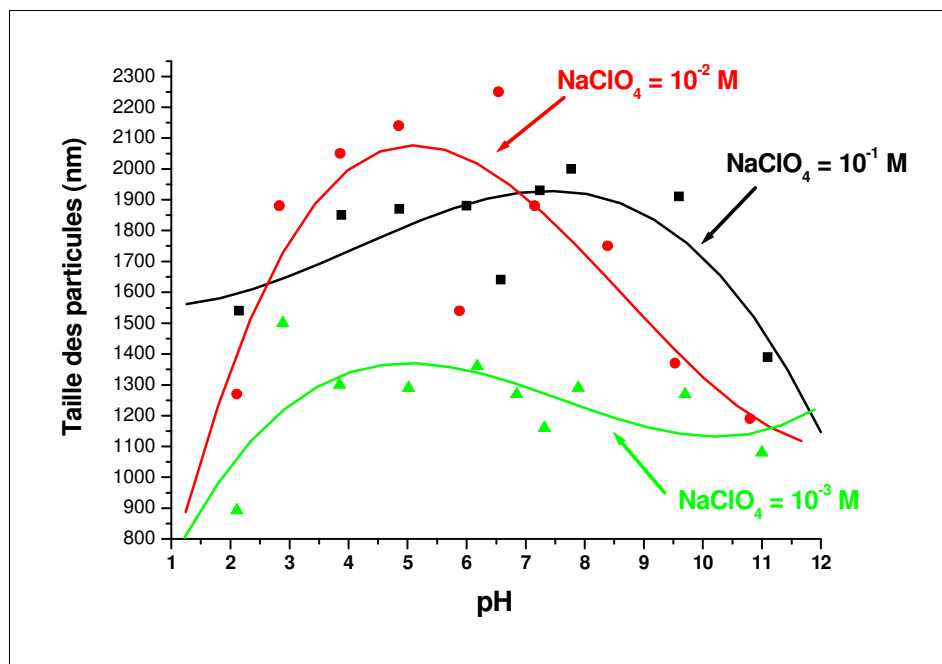


Figure IV-2-3 : Mesure de taille des agrégats de rutile en suspension aqueuse en fonction du pH et de la concentration en sel de fond NaClO_4 . Données ajustées par un polynôme de degrés 3.

La taille minimale des agrégats est de 600 nm, les résultats de granulométrie sur poudre présentés au chapitre IV-1 donnent une taille moyenne de 70 nm et une distribution en taille telle que 100% des particules possèdent un diamètre inférieur à 0,2 μm . Ces dernières analyses ont été réalisées avec un granulomètre laser et en utilisant un dispersant : le pyrophosphate de sodium. On remarque donc que la mise en solution de la poudre entraîne la formation d'agrégats de tailles beaucoup plus importantes.

La zétamétrie a également pu mettre en évidence un phénomène de sédimentation des particules dans la cuve d'analyse, sédimentation entraînant une augmentation locale de la concentration en particules, ce qui entraîne de fait l'accélération du phénomène d'agrégation.

La concentration optimale en poudre pour l'analyse est de 1 g/L. Les agrégats de particules à pH 3 ont pour taille moyenne 1 μm , mais au bout de quelques minutes, une sédimentation et une agrégation plus importante sont observables : ceci se traduit par l'apparition d'une distribution en taille supplémentaire autour de 5 μm . Malheureusement, compte tenu des spécifications de l'appareil, cette contribution est sous-estimée car les agrégats de taille supérieure à environ 2 μm sont difficilement mesurables par l'appareil. Seule une ultrasonication de quelques minutes permet de « casser » ces gros agrégats.

On remarque que le taux d'agrégation moyen augmente avec la force ionique du milieu, ceci s'explique par le fait qu'en suspension, une augmentation de force ionique implique une augmentation de l'écrantage électrostatique dans la double couche se traduisant pas un rapprochement et donc une agrégation plus importante des particules.

Ces résultats mettent en évidence le problème de l'agrégation des particules en solution aqueuse. Ce phénomène ne doit pas être négligé car il a pour conséquence majeure une diminution importante de l'aire spécifique disponible et réactive. En effet les résultats de mesures par technique BET ainsi que les mesures de granulométrie utilisant un dispersant

induisent une forte surestimation de la surface des particules réellement en contact avec la solution. Ceci induit donc de fait une surestimation de la surface réactive accessible pour les ions présents en solution et susceptibles de se sorber à la surface des particules.

c) Obtention de courbes Zêta -pH

L'utilisation d'un titrateur automatique permet de réaliser des courbes d'évolution du potentiel Zêta en fonction du pH de la solution. Le travail est réalisé sur 10 mL d'une solution de TiO_2 1g/L dont la Force Ionique est ajustée par NaClO_4 ou NaCl . Les titrants sont NaOH 0,1 M et l'acide perchlorique 0,1 M ou chlorhydrique 0,1 M selon le sel de fond choisi. La solution, initialement basique, est progressivement acidifiée et son potentiel zêta mesuré dans la cellule à mobilité électrophorétique.

Les résultats sont compilés sur les 3 figures suivantes. Les courbes sont ajustées par un polynôme de degrés 4. Les mesures de potentiel Zêta ont été volontairement répétées autour du point de charge nulle pour s'affranchir le plus possible d'éventuelles erreurs de mesures.

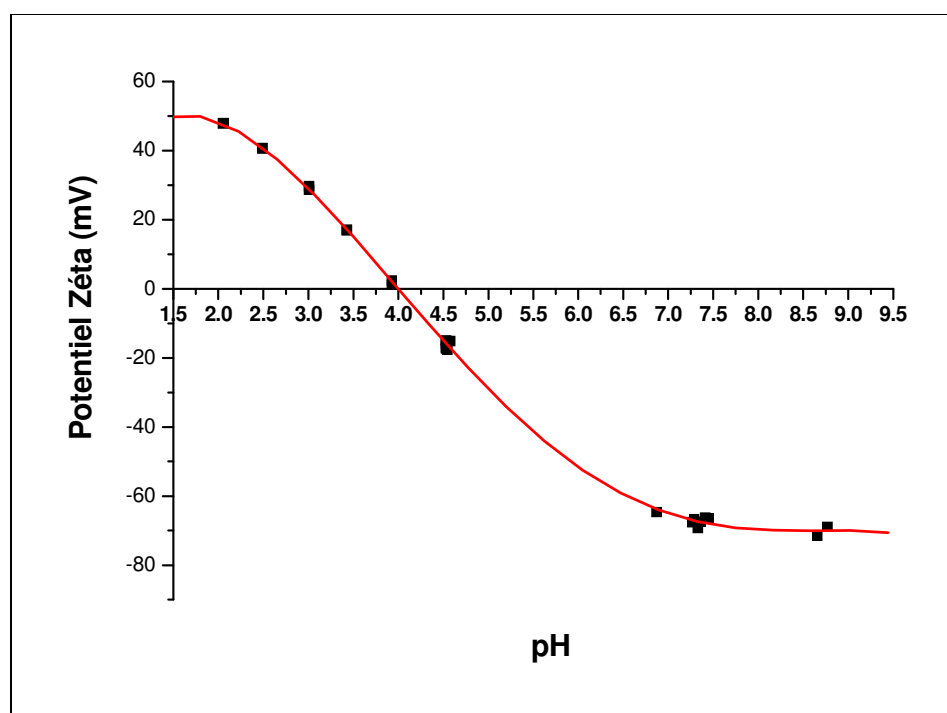


Figure IV-2-4 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH d'une solution de TiO_2 1 g/L sans ajout de sel de fond.

La figure IV-2-4 met clairement en évidence que le potentiel zêta est nul pour un pH égal à 4, ceci signifie donc que notre produit possède un Point Isoélectrique de 4. Dans ce cas comme aucun sel de fond n'est utilisé, aucune sorption spécifique de perchlorate n'est observée, le point isoélectrique est donc assimilable au Point de Charge Nul (PZC).

Les points de charge nulle du dioxyde de titane reportés dans la littérature vont de 2 à 8,9 en fonction de la cristallographie (anatase ou rutile), de l'aire spécifique, de la méthode de synthèse, du fournisseur et de la méthode de mesure (titration ou mesure électrocinétique). Le PZC de l'anatase est connu pour être légèrement supérieur à celui du rutile. Sur 49 études référencées, la valeur moyenne du PZC du rutile est de 5,36 avec une déviation standard de

0,83 (Kosmulski 2002a). La valeur trouvée dans cette étude est donc légèrement inférieure à cette moyenne.

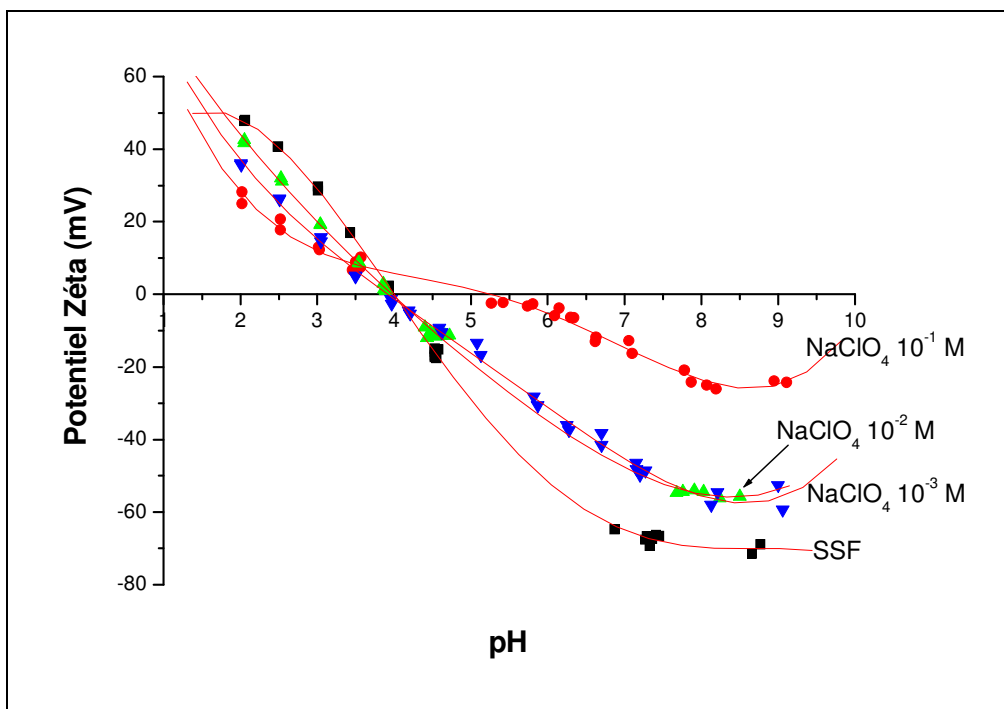


Figure IV-2-5 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH d'une solution de TiO₂ 1 g/L pour 3 forces ioniques NaClO₄ et sans sel de fond.

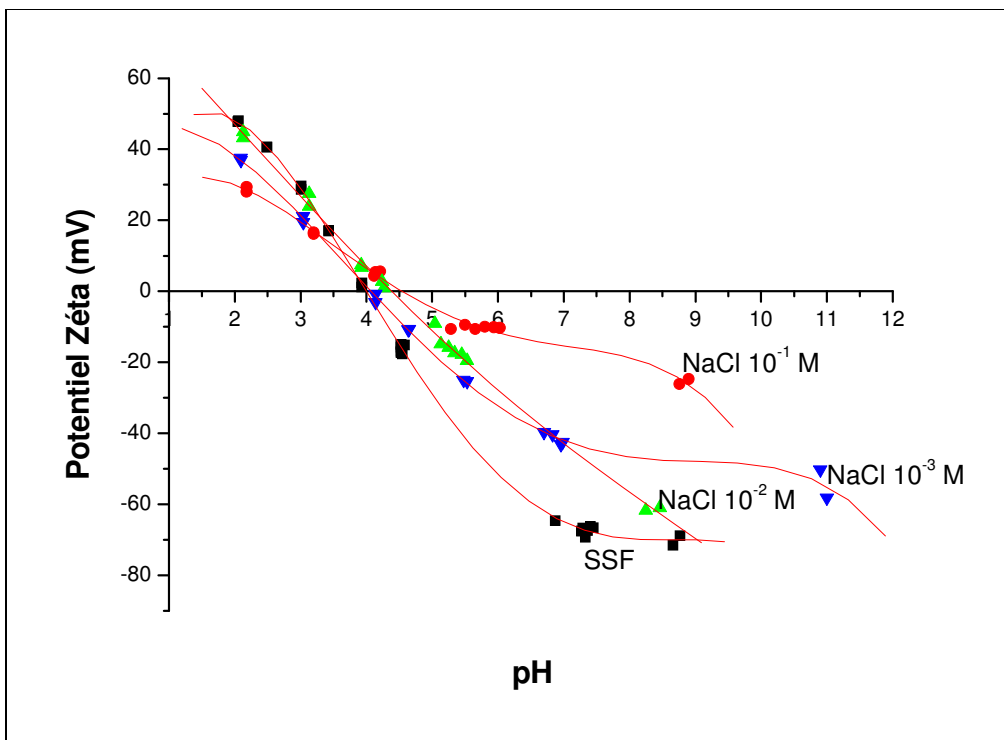


Figure IV-2-6 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH d'une solution de TiO₂ 1 g/L pour 3 forces ioniques NaCl et sans sel de fond.

Les figures IV-2-5 et IV-2-6 représentent les courbes zêta-pH à 3 forces ioniques ajustées par NaClO₄ et NaCl respectivement. On remarque tout d'abord que les comportements des deux sels de fond sont assez différents :

- En ce qui concerne le perchlorate de sodium (figure IV-2-5), on remarque que pour les deux forces ioniques les plus faibles, c'est à dire 10⁻³ et 10⁻² mol.L⁻¹, le comportement du potentiel en fonction du pH est identique à celui de la suspension sans sel de fond (figure IV-2-4). La valeur du point isoélectrique (IEP) reste égale à 4, ce qui sous-entend que le perchlorate reste indifférent à la surface et ne se sorbe pas sur la surface de l'oxyde en quantité suffisante pour modifier la valeur du potentiel zêta. Cependant lorsque la force ionique atteint la valeur élevée de 10⁻¹ mol.L⁻¹, l'allure de la courbe diffère et présente un IEP égal à 5,4. Ce phénomène s'explique par une adsorption d'espèces chargées négativement à la surface des particules. Le décalage de l'IEP se fait dans le sens des pH plus élevés et le potentiel zêta est globalement plus grand au-dessus de l'IEP et globalement plus petit sous l'IEP. Ceci traduit l'adsorption d'une espèce chargée négativement au-dessous pH 5 : le perchlorate ClO₄⁻, et l'adsorption d'une espèce chargée positivement au-dessus de pH 5 : l'ion Na⁺ (Kosmulski 2002b)
- En ce qui concerne le chlorure de sodium (figure IV-2-6), les trois courbes ont des comportements relativement différents. Seule la courbe à faible force ionique (10⁻³ mol.L⁻¹), présente un IEP égal à 4. Au dessus, de cette concentration un décalage d'une demi-unité vers les grandes valeurs de pH est observable, ce qui traduit là encore une adsorption de Na⁺ et Cl⁻.

Lorsque l'on compare les comportements des deux sels de fond, le perchlorate de sodium apparaît comme plus indifférent vis-à-vis de la surface que le chlorure de sodium. Ce résultat justifie notre choix d'employer NaClO₄ plutôt que NaCl comme sel de fond dans toutes nos expériences de sorption en batch. Ce résultat est en accord avec les travaux de Bourikas et al. basés sur une étude CD-MUSIC de la surface et qui aboutissait au classement d'affinité suivant avec la surface de TiO₂ : Cl⁻ > NO₃⁻ > ClO₄⁻ > I⁻ (Bourikas *et al.* 2001). Néanmoins, nous avons observés par XPS que le perchlorate se sorbe sur la poudre de rutile lorsque sa concentration en solution atteint une valeur de 10⁻² mol.L⁻¹.

3. Sorption en batch

L'étude de l'adsorption des ions Se(IV) et Se(VI) sur la poudre TiO₂ rutil sous entend que cette dernière doit être quantifiée en fonction de divers paramètres physico-chimiques tels que le pH, la force ionique de la solution, le temps de sorption, le rapport entre la concentration en oxo-anions et celle en poudre....

Les diverses études réalisées concernent :

- les cinétiques d'adsorption (c'est-à-dire le suivi du taux d'oxo-anions sorbés en fonction du temps de contact solide-solution)
- les isothermes d'adsorption (c'est-à-dire le suivi du taux d'oxo-anions sorbés en fonction de la concentration initiale en oxo-anions)
- les sauts de sorption en fonction du pH et de la force ionique (c'est-à-dire le suivi du taux d'oxo-anions sorbés en fonction du pH et de la force ionique de la solution initiale).

3.1 Cinétiques de sorption

Afin de pouvoir passer aux étapes suivantes de réalisation d'isothermes et de saut de sorption, nous devons premièrement obtenir des informations sur la cinétique des réactions de sorption des oxo-anions sur la poudre rutil. Nous définirons alors une durée de contact optimale entre la solution et la matrice solide.

a) Cinétique 1 : à la lumière du jour

La première étude cinétique à été réalisée en réacteur fermé (ou « batch »). Les deux systèmes suivants ont été étudiés pour différents temps de sorption allant de quelques minutes à plusieurs heures :

- Sélénite, 10⁻³ mol.L⁻¹, pH 5, FI : NaClO₄ 10mM
- Séléniate, 10⁻³ mol.L⁻¹, pH 5, FI : NaClO₄ 10mM

L'étude comporte deux étapes distinctes : une première phase d'hydratation de la poudre à pH et force ionique fixe et une seconde étape de sorption.

Etape d'hydratation

200 mg de poudre sont d'abord placés dans un flacon avec 10 mL d'eau milliQ dont le pH à été ajusté préalablement à 5 par ajout de HClO₄ et dont la force ionique est fixée à 10mM NaClO₄. La durée de cette étape est d'environ 12h. L'ensemble est constamment agité sur une table d'agitation.

Etape de sorption

Pour une concentration en anions SeO_x²⁻ de 10⁻³ M, on ajoute au flacon 40 µL d'une solution mère de Na₂SeO_x à 0,25 mol.L⁻¹. Le pH est éventuellement réajusté à la valeur 5 désirée.

Le temps $t=0$ s est défini au moment de l'ajout de l'anion. La sorption se déroule également sous agitation constante. Après un certain temps t , la sorption est stoppée. La suspension, d'un blanc très pur, est immédiatement centrifugée pendant 10min à 14000 tr/min afin de séparer la phase liquide de la phase solide. La majeure partie du surnageant est récupérée, filtrée sur filtre à seringue Millex millipore 0,22 μm afin d'être analysée en ICP-AES. Cette technique permet de quantifier le nombre d'ions présents en solution et ainsi de déterminer la quantité d'oxo-anions fixés à la surface des particules (cette quantité sera exprimée en millimole par gramme de TiO_2). La phase solide est récupérée, déposée sur une lame de verre et laissée à sécher à l'abri de la lumière en vue d'être ultérieurement analysée par spectroscopie de diffusion Raman et XPS.

Résultats

La première observation originale réalisée lors des expériences de sorption sur poudre de rutile a été la différence de mouillabilité avec le support en polycarbonate des récipients constatée avec des suspensions à $\text{pH} = 5$ de rutile en contact soit avec des anions sélénates, soit avec des anions sélénites (figure IV-3-1).

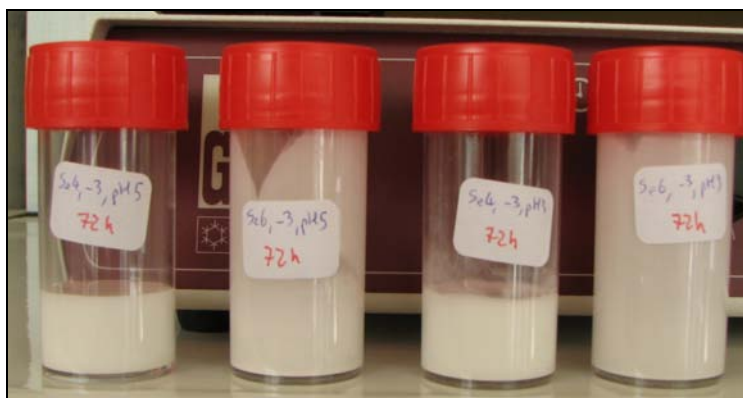


Figure IV-3-1 : Suspensions de rutile mis en contact pendant 72h avec respectivement de gauche à droite : $[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 5$; $[\text{SeO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 5$; $[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$; $[\text{SeO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$. Force ionique $[\text{NaClO}_4] = 10 \text{ mM}$.

Les particules de rutile adhèrent à la paroi du récipient pour les anions sélénates, ce qui n'est absolument pas le cas pour les anions sélénites. La paroi en polycarbonate est principalement chargée négativement. A même concentration, les particules de rutile sont donc chargées plutôt positivement ou neutre à $\text{pH} = 3$ ou $\text{pH} = 5$ pour les sélénates, et plutôt négativement ou neutres (interactions électrostatiques non favorables) pour les sélénites. Il y a donc manifestement une différence dans l'efficacité de sorption des ces deux anions sur le rutile à même pH et même concentration. Des mesures ponctuelles de potentiel zêta ont également été réalisées en vue de comprendre cette différence d'adhésion sur flacon. Les mesures sont réalisées à $\text{pH} 5$ et les valeurs sont compilées dans le tableau IV-3-1.

Potentiel Zêta (mV)		
TiO ₂ 1g/L pH=5		
nu	Se(VI)	Se(IV)
- 14.4 ± 1 mV	- 5.6 ± 2 mV	- 22.4 ± 3 mV

Tableau IV-3-1 : Potentiel Zêta de suspensions TiO₂ 1g/L, pH=5, sans oxo-anions adsorbés, avec Se(4) et Se(6). Sel de fond NaClO₄ 10⁻² M.

On remarque que la sorption du sélénite entraîne un abaissement du potentiel zêta de la surface, ceci a pour conséquence de changer considérablement les propriétés d'adhésion de la poudre. Avec du séléniate sorbé, les particules sont chargées moins négativement ce qui entraîne une interaction plus favorable avec la surface de polycarbonate. A l'inverse, le sélénite diminue ce potentiel, rendant les particules de rutile en moyenne bien plus chargées négativement, d'où une interaction défavorable avec la paroi du récipient.

La figure IV-3-2 présente la quantité de Se(IV) et Se(VI) sorbée sur les particules de rutile en fonction du temps.

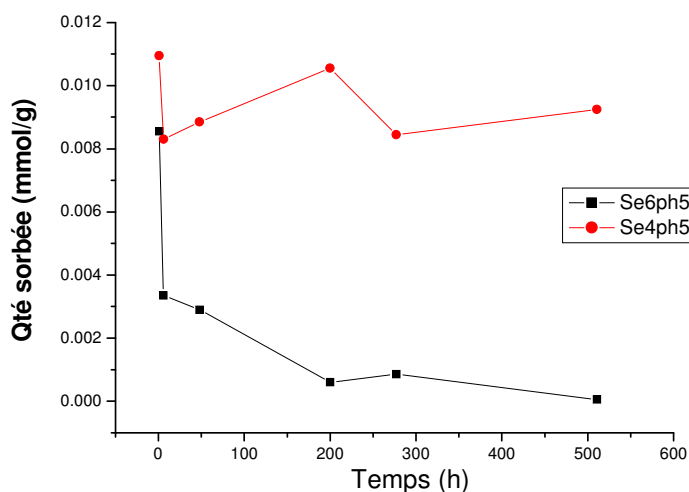


Figure IV-3-2 : Cinétique de sorption à pH 5, 20g/L TiO₂, [SeO_x]=10⁻³ M, FI NaClO₄ 10mM. Quantité sorbée en fonction du temps de contact particules/solutions.

On remarque des comportements très différents d'un anion à un autre. Le sélénite s'adsorbe en plus grande quantité, ce qui avait déjà été observé lors de l'étude sur les monocristaux. La sorption du sélénite semble être très rapide puisque dès la première demi-heure, la quantité adsorbée est quasi identique à la quantité adsorbée à temps long (environ 500h). Cette valeur est d'environ 0,009 mmol/g de TiO₂.

A l'opposé, on observe un comportement totalement différent pour le séléniate. La sorption est importante dans les premières heures, dans un ordre de grandeur comparable à celle du sélénite, puis, dans un second temps, on observe une désorption importante et quasi-totale au bout de 500h.

L'hypothèse la plus probable pouvant expliquer ce comportement est reliée à la présence de lumière et à l'activité photocatalytique du dioxyde de titane. Sous rayonnement, à partir de

l'eau, on peut assister localement à la formation de OH^- et $\text{OH}^\cdot$, ce qui se traduit par une élévation locale de pH et une désorption des oxo-anions SeO_4^{2-} . Les phénomènes liés à la photocatalyse seront plus longuement abordés au chapitre V-3.

b) Cinétique 2 : à l'abri de la lumière du jour

Face aux résultats préliminaires obtenus sur la cinétique 1, une seconde série de mesures à l'abri de la lumière a été réalisée à 2 pH différents : 3 et 5.

Les protocoles d'hydratation et de sorption sont rigoureusement identiques au cas précédent, à la différence que le travail est désormais réalisé à l'abri complet de la lumière avec pour but de s'affranchir totalement d'une éventuelle photocatalyse ou désorption. Avec pour but de suivre encore plus précisément la réaction de sorption, le pH de chaque solution est mesuré après filtration, c'est-à-dire juste avant le dosage par ICP-AES. Les figures IV-3-3 et IV-3-4 recensent respectivement la quantité d'oxo-anions sorbée et le pH en fonction du temps de sorption.

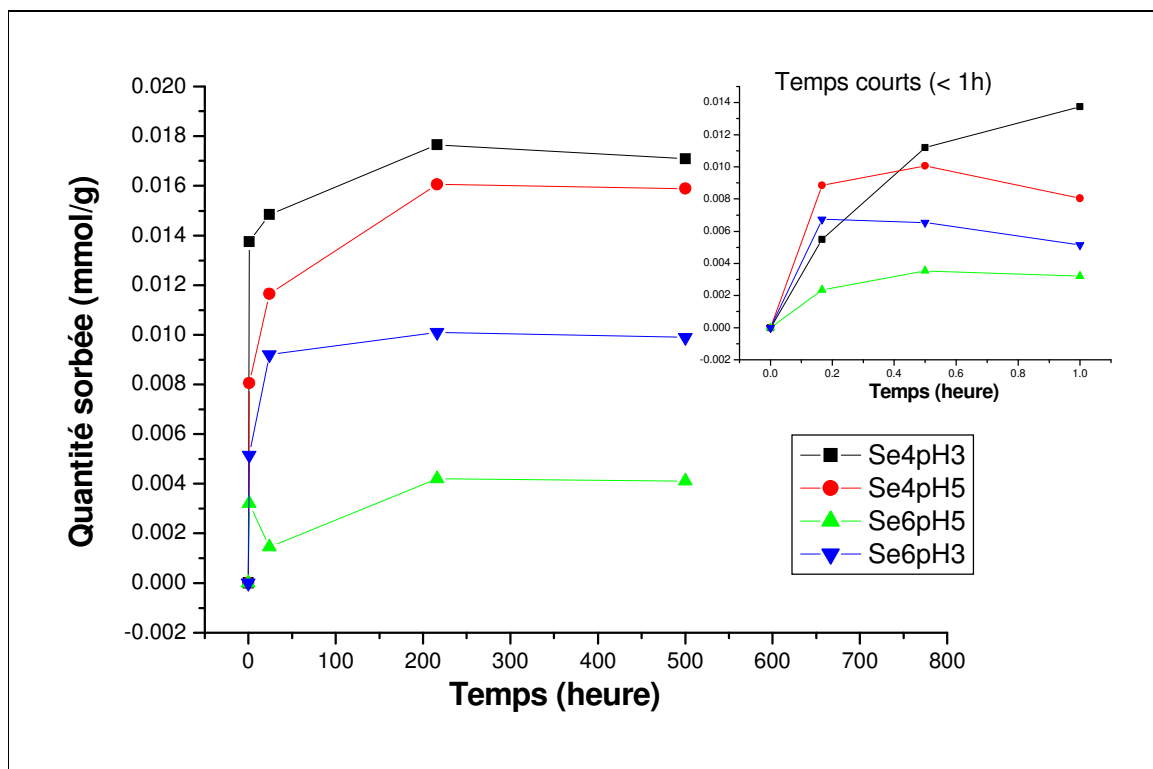


Figure IV-3-3 : Cinétique de sorption à pH 5 et 3, 20g/L TiO_2 , $[\text{SeO}_x]=10^{-3}$ M, FI NaClO_4 10 mM. Quantité sorbée en fonction du temps de contact particules/solutions.

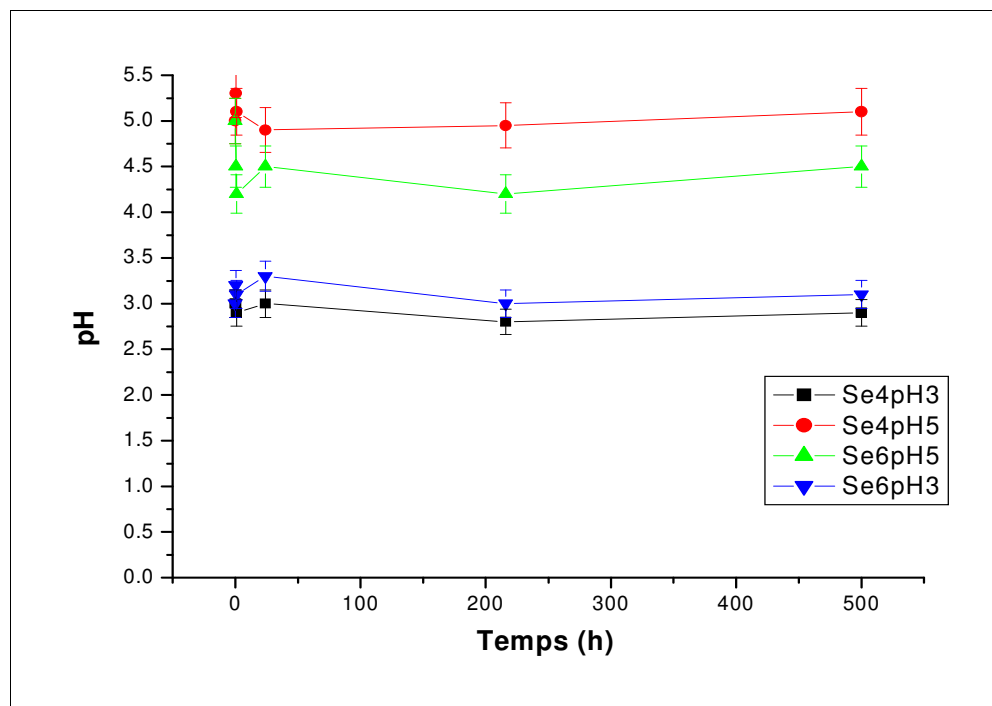


Figure IV-3-4 : Cinétique de sorption à pH 5 et 3, 20g/L TiO_2 , $[\text{SeO}_x]=10^{-3}$ M, FI NaClO_4 10mM. pH de la solution en fonction du temps de contact particules/solutions.

La figure IV-3-3 montre que les différences dans l'allure des courbes sont importantes en présence et en absence de lumière. La courbe de taux d'oxo-anions sorbé en fonction du temps montre une allure beaucoup plus classique en absence de lumière avec une augmentation progressive de la quantité fixée jusqu'à l'obtention d'un plateau.

Ces nouvelles cinétiques mettent en évidence des différences notables dans les taux de sorption en fonction du pH et de l'oxo-anion. On remarque une tendance similaire à celle déjà observée sur les monocristaux à savoir que Se(IV) se sorbe en plus grande quantité que Se(VI) et que le pH joue un rôle important : un pH faible favorise la sorption. Ces cinétiques mettent en évidence une sorption très importante lors des toutes premières heures et un plateau d'équilibre intervenant au bout d'environ une centaine d'heure. Cette durée de 100h sera dans la suite choisie comme durée d'équilibre pour les expériences en batch suivantes, à savoir la réalisation des isothermes et des sauts de sorption.

La figure IV-3-4 présente le suivi du pH des solutions en fonction du temps, on remarque que le pH reste bien constant au cours du temps avec quelques légères variations dans les toutes premières heures, lorsque la sorption est la plus importante.

3.2 Isotherme d'adsorption

Nous allons tout d'abord faire un bref rappel sur les isothermes d'adsorption.

a) Définitions

Une isotherme d'adsorption est une courbe décrivant la rétention d'une substance sur un solide à diverses concentrations, c'est un outil majeur pour comprendre la mobilité et la

capacité de rétention de cette substance sur un substrat particulier. La cinétique de la réaction est certainement le facteur le plus important et le plus limitant lorsque l'on s'attelle à la tâche de réaliser une isotherme (Limousin *et al.* 2007). Les conditions à respecter pour réaliser une isotherme d'adsorption sont :

- l'équilibre doit être atteint, d'où l'importance d'étudier les cinétiques de sorption avant la réalisation d'isothermes.
- les paramètres physico-chimiques doivent être maintenus constants (notamment la température)

Il convient de définir quelques termes avant d'analyser les isothermes d'adsorption.

C (mol.L⁻¹) : concentration restante de la substance

Q (mol.kg⁻¹) : concentration de la substance retenue sur le solide

C₀ (mol.L⁻¹) : concentration initiale de la substance

V (L) : volume de la solution

m (kg) : masse de solide

d'où la relation $Q = \frac{V}{m}(C_0 - C)$

Kd : coefficient de distribution, $Kd = C/Q$

Dans ce cas, on appelle « isotherme » la relation $Q = f(C)$.

On distingue 4 types d'isothermes différents selon l'allure de la courbe (Giles *et al.* 1974), ils sont présentés figure IV-3-5.

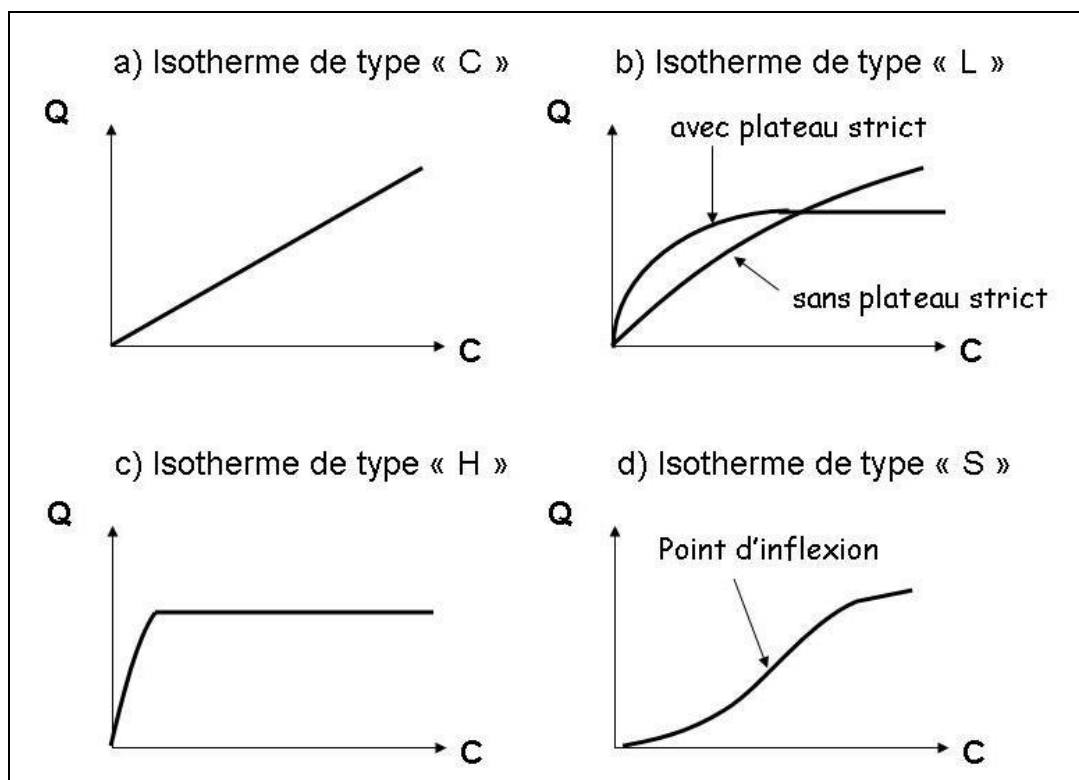


Figure IV-3-5 : Les 4 types d'isothermes d'adsorption (d'après Giles *et al.* 1974)

Pour une isotherme de type « C », le coefficient de distribution K_d reste constant quel que soit la concentration initiale en substance. Ce type d'isotherme simple se présente lorsque les concentrations sont très faibles comme dans le cas d'un composé polluant à l'état de trace.

Une isotherme de type « L » est une isotherme classique de type Langmuir. Le plateau traduit une saturation progressive des sites de sorption du solide. Si le plateau est strict, il est possible de déterminer la capacité de sorption du solide. Si le plateau n'est pas strict, la capacité de rétention est importante et implique éventuellement des processus de sorption dépassant la monocouche.

Une isotherme de type « H » est un cas particulier de l'isotherme de type « L » pour laquelle la surface est rapidement saturée. Même si cela n'est pas interprétable du point de vue de la thermodynamique, la pente initiale peut parfois ne pas être déterminée car elle tend vers l'infini (Toth 1995).

Une isotherme de type « S » présente un point d'inflexion, ce qui signale un processus impliquant au moins deux mécanismes. Elle est observée par exemple pour l'adsorption de molécules organiques non polaires sur les argiles. Leur affinité première est très faible mais dès qu'une certaine quantité est fixée, l'affinité devient beaucoup plus forte et donne lieu à une adsorption plus importante. Ce processus est appelé « adsorption coopérative » et implique généralement des interactions favorables entre molécules sorbées (Pignatello 2000).

b) Protocole

Dans notre cas, le protocole choisi est le même que pour la réalisation de la cinétique avec une phase d'hydratation et une phase de sorption respectivement longues de 12 et 100h. Les sorptions sont réalisées à l'abri de la lumière sur une table d'agitation à 3 pH (3,5 et 9) et à 7 concentrations de 5×10^{-5} à 10^{-2} mol.L⁻¹.

c) Résultats

Les figures IV-3-6 et IV-3-7 représentent respectivement les isothermes de sorption à 3 pH du Sélénium(IV) et du Sélénium(VI).

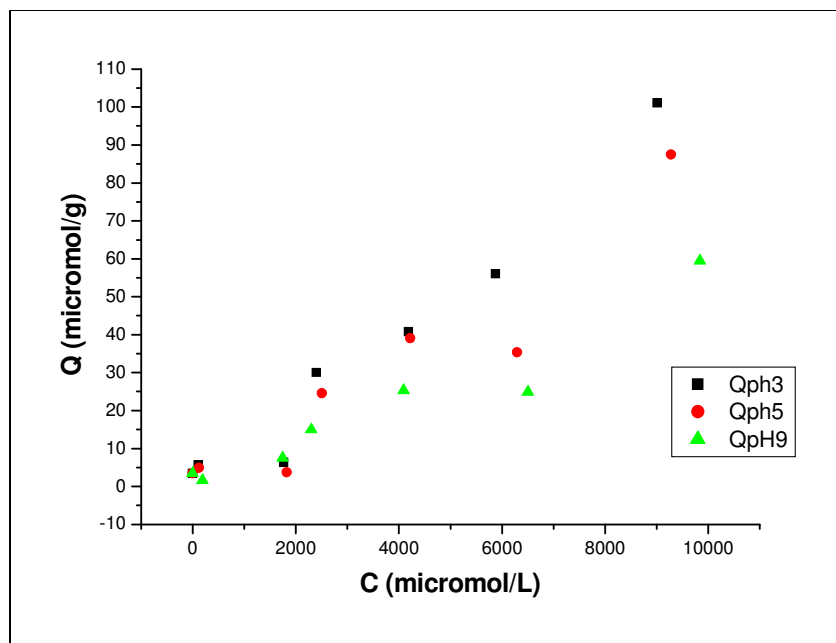


Figure IV-3-6 : Isotherme d'adsorption Se(IV) à 3 pH.100h 20g/L TiO₂, [SeO_x]=10⁻³ M, FI NaClO₄ 10mM.

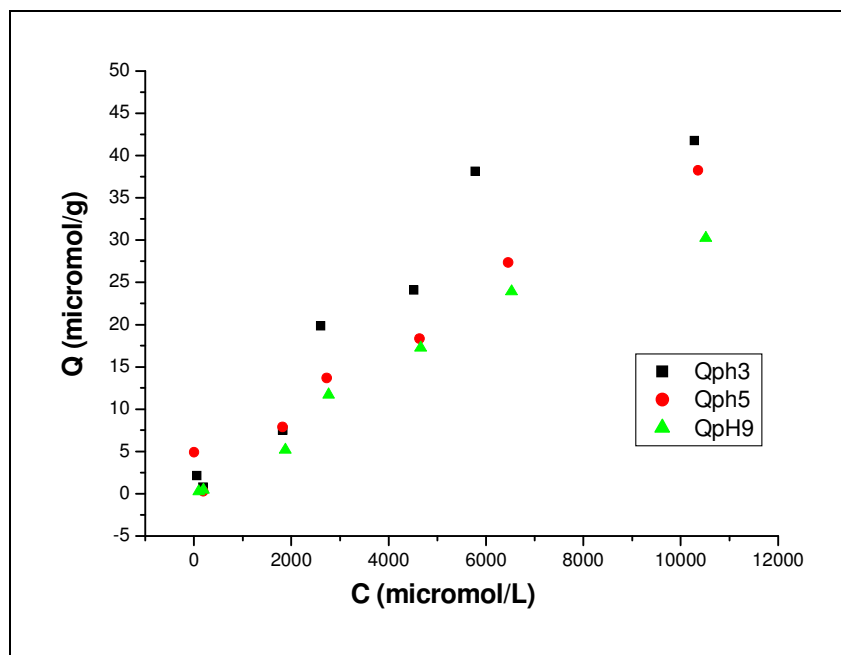


Figure IV-3-7 : Isotherme d'adsorption Se(VI) à 3 pH.100h. 20g/L TiO₂, [SeO_x]=10⁻³ M, FI NaClO₄ 10mM.

On remarque premièrement la même tendance que pour les résultats sur monocristaux et les résultats de cinétiques sur poudre précédemment exposés : le taux de Sélénium(IV) adsorbé est nettement plus important que le taux de Sélénium(VI) adsorbé (de 2 à 3 fois supérieur ici). L'évolution du taux de sorption avec le pH est en accord avec les prédictions basées sur l'évaluation des charges de surface ; en effet plus le pH est élevé, plus la surface du TiO₂ est chargée négativement et plus le taux d'oxo-anions adsorbé est faible.

Cependant la modélisation de nos courbes d'isotherme n'est pas possible avec l'un des modèles décrits ci-dessus. Il nous faudrait pour cela un plus grand nombre de points expérimentaux dans la gamme $0-2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.3 Saut de sorption

a) Protocole

Le protocole choisi est le même que pour la réalisation de la cinétique avec une phase d'hydratation et une phase de sorption respectivement longues de 12 et 100h. Les sorptions sont réalisées à l'abri de la lumière sur une table d'agitation à différents pH et à différentes forces ioniques NaClO_4 . Les phases solides et liquides sont ensuite séparées par centrifugation, le sélénium restant dans la phase liquide est dosé par ICP-AES, la phase solide est séchée et récupérée pour analyse par XPS et diffusion Raman.

b) Résultats

Les figures IV-3-8 et IV-3-9 représentent respectivement les taux de Se(IV) et de Se(VI) adsorbés sur la poudre TiO_2 en fonction du pH de la solution.

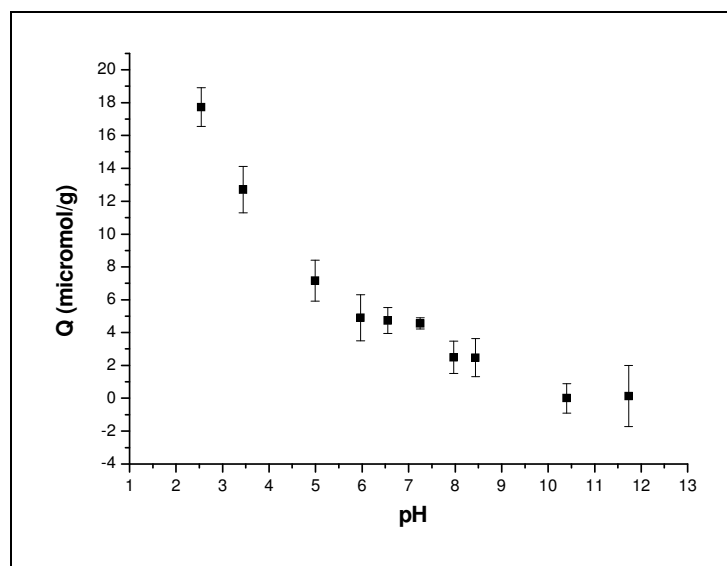


Figure IV-3-8 : Adsorption du Sélénium(IV) sur TiO_2 en fonction du pH. 100h, 20g/L TiO_2 , $[\text{SeO}_x]=10^{-3} \text{ M}$, sans sel de fond

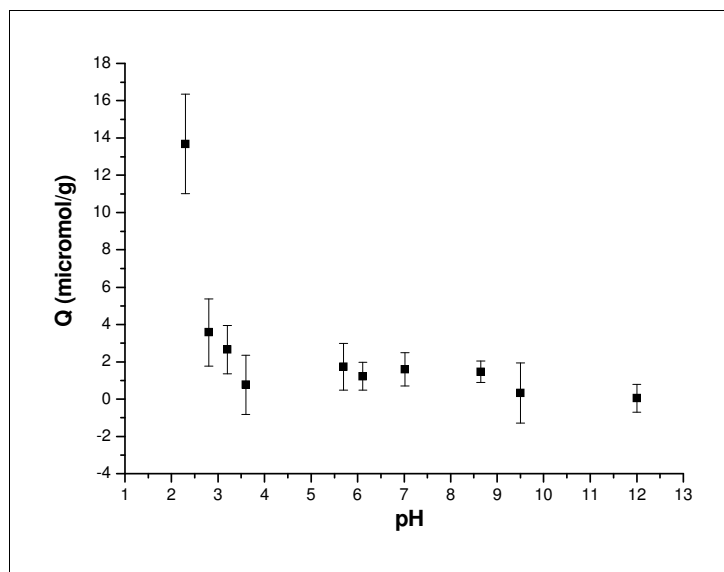


Figure IV-3-8 : Adsorption du Sélénium(VI) sur TiO_2 en fonction du pH. 100h, 20g/L TiO_2 , $[\text{SeO}_x]=10^{-3}$ M, sans sel de fond

La courbe obtenue pour le Sélénium (VI) représente un « saut de sorption » relativement classique avec une sorption importante pour un pH inférieur à 3 et une sorption quasi-nulle pour un pH supérieur à 3.

Pour le Sélénium (IV), le comportement semble nettement plus complexe car aucun « saut de sorption » net n'est observable. On remarque une adsorption importante pour un $\text{pH} \leq 3$, intermédiaire entre pH 3 et pH 9 et nulle pour $\text{pH} > 9$. Ce comportement peut éventuellement être relié à la spéciation du Sélénium(4) qui est plus complexe que celle du sélénium(6) car un lien semble visible entre ces domaines est les valeurs de pKa suivantes :

- Le pKa du couple $\text{H}_2\text{SeO}_3 / \text{HSeO}_3^-$ est de 2,6
- Le pKa du couple $\text{HSeO}_3^- / \text{SeO}_3^{2-}$ est de 8,6

Le domaine de prédominance de l'hydrogènesélénite s'étend donc de pH 2,6 à pH 8,6, la sorption de ce composé semble être favorisée grâce aux fortes liaisons hydrogène que ce composé est capable de créer avec les groupements OH présents à la surface du dioxyde de titane.

Cette allure particulière de saut de sorption a déjà été observée pour le système $\text{Se(IV)}/\text{chalcopryrite}$ dans des travaux de thèse réalisés à l'Université de Reims (Naveau 2005), mais aucune interprétation n'a été proposée pour expliquer l'allure de ce saut de sorption.

Influence du sel de fond

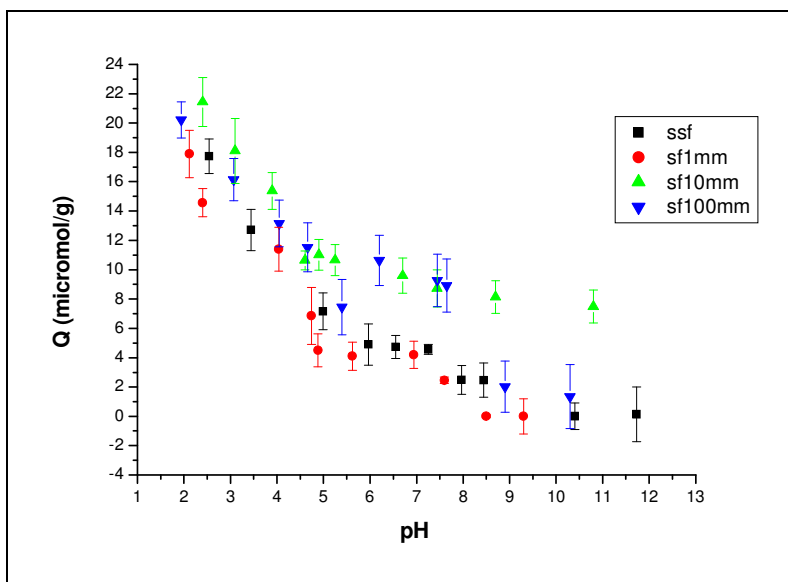


Figure IV-3-10 : Influence du sel de fond sur l'adsorption du Sélénium(IV) sur TiO_2 en fonction du pH. 100h, 20g/L TiO_2 , $[\text{SeO}_x]=10^{-3}$ M.

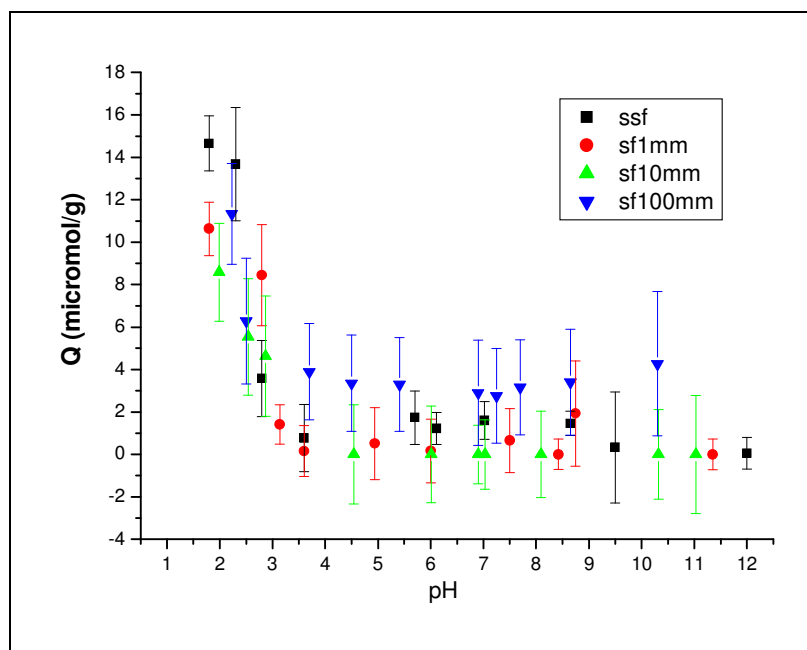


Figure IV-3-11 : Influence du sel de fond sur l'adsorption du Sélénium(VI) sur TiO_2 en fonction du pH. 100h, 20g/L TiO_2 , $[\text{SeO}_x]=10^{-3}$ M.

Les allures générales et les comportements des deux oxo-anions en présence de sel de fond perchlorate sont identiques à ceux des expériences réalisés sans sel de fond. Il apparaît cependant qu'à forte force ionique (10 et 100 mM pour le Se(IV) et 100 mM pour le Se(VI)), les taux sorbés sont plus importants à pH élevé. Ceci montre que le phénomène d'adsorption est facilité à forte force ionique, on sait de plus qu'à ces forces ioniques, le sel de fond n'est

pas indifférent, nous sommes donc ici en présence d'un phénomène de sorptions conjointes : l'adsorption de ClO_4^- favorisant l'adsorption des espèces mobiles du sélénium.

4. XPS et Raman sur poudre sorbée

Les analyses spectroscopiques présentées dans ces paragraphes sont réalisées sur les poudres sèches issues des sauts de sorption présentés au paragraphe précédent (figures IV-3-10 et IV-3-11). Toute la gamme ne pouvant être analysée, un échantillonnage représentatif a été réalisé sur l'ensemble des valeurs de pH et de forces ionique pour les des oxo-anions considérés.

4.1 Résultats XPS

Les poudres sorbées en sélénium issues des sauts de sorption présentés au chapitre précédent sont analysées par XPS pour identifier et quantifier les éléments absorbés. Les tableaux IV-4-1 et IV-4-2 présentent les positions et intensités relativement des éléments chimiques identifiés à la surface des poudres par XPS.

Sans sel de fond						
pH 2,3		pH 6		pH 9		
	% atm	position (eV)	% atm	position (eV)	% atm	position (eV)
O1s	45,44	529,85	45,37	529,65	46,24	529,45
Ti2p	17,23	458,65	18,96	458,35	19,28	458,25
C1s	36,29	284,6	35,22	284,6	34,1	284,6
Se3p	1,04	164,95	0,46	164,95	0,38	164,55
ISe/ITi×100	6		2,4		2	

NaClO ₄ 1mM				
pH 2,3		pH 10		
	% atm	position (eV)	% atm	position (eV)
O1s	45,06	530	44,35	529,55
Ti2p	17,21	458,7	18,11	458,25
C1s	36,84	284,6	37,29	284,6
Se3p	0,89	165,1	0,25	164,45
ISe/ITi×100	5,2		1,4	

NaClO ₄ 10mM				
pH 2,2		pH 10		
	% atm	position (eV)	% atm	position (eV)
O1s	47,88	530,05	41,86	529,5
Ti2p	18,58	458,75	14,98	458,2
C1s	32,77	274,6	39,52	284,6
Se3p	0,77	165,15	0,62	164,7
Cl2p			3,02	208,2
ISe/ITi×100	4,1		4	

NaClO ₄ 100mM				
pH 2		pH 10,8		
	% atm	position (eV)	% atm	position (eV)
O1s	47,58	530,1	47,67	529,75
Ti2p	14,59	458,8	16,36	458,45
C1s	34,56	284,6	33,89	284,6
Se3p	0,72	165,1	0,15	164,85
Cl2p	2,55	208,1	1,93	208,25
ISe/ITi×100	4,9		0,9	

Tableau IV-4-1 : Données quantitatives XPS de la poudre de rutile après réalisation de saut de sorption Se(IV) à différentes forces ioniques

Sans sel de fond						
pH 1,8		pH 7		pH 10,3		
	% atm	position (eV)	% atm	position (eV)	% atm	position (eV)
O1s	43,2	530	42,7	529,7	43,54	529,65
Ti2p	16,45	458,7	17,3	458,4	17,78	458,45
C1s	40,01	284,6	39,85	284,6	38,5	284,6
Se3p	0,34	166,2	0,14	163	0,18	164,25
ISe/ITi×100	2		0,8		1	

NaClO ₄ 1mM				
pH 2		pH 9,6		
	% atm	position (eV)	% atm	position (eV)
O1s	42,33	530	41,69	529,8
Ti2p	16,53	458,7	16,02	458,5
C1s	40,8	284,6	42,14	284,6
Se3p	0,34	166	0,14	163,1
ISe/ITi×100	2		0,8	

NaClO ₄ 10mM				
pH 2		pH 9,2		
	% atm	position (eV)	% atm	position (eV)
O1s	47,69	530,15	42,46	529,9
Ti2p	14,68	458,85	14,53	458,7
C1s	36,76	284,6	41,12	284,6
Se3p	0,87	166,05	0,1	171
Cl2p			1,79	208,1
ISe/ITi×100	6		0,7	

NaClO ₄ 100mM				
pH 2		pH 10,9		
	% atm	position (eV)	% atm	position (eV)
O1s	44,29	529,85	50,36	529,7
Ti2p	16,75	458,55	17,11	458,4
C1s	37,75	284,6	29,96	284,6
Se3p	0,22	166,05	0,19	166,4
Cl2p	1	207,95	2,38	208,3
ISe/ITi×100	1,3		1,1	

Tableau IV-4-2 : Données quantitatives XPS de la poudre de rutile après réalisation de saut de sorption Se(VI) à différentes forces ioniques.

On remarque premièrement que le taux de sélénium ((IV) ou (VI)) détecté par XPS est en accord avec les résultats en retour donnés par l'analyse de la solution par ICP-AES. On remarque que le taux de sélénium adsorbé est évidemment plus important à bas pH et que le sélénium (IV) se sorbe en plus grande quantité que le sélénium (VI).

Cette analyse par XPS des poudres sorbées permet de mettre en évidence l'interaction entre le dioxyde de titane et l'ion perchlorate ClO₄⁻. En effet, lorsque la force ionique est suffisamment élevée, le signal de l'orbitale 2p du Chlore avec le déplacement chimique caractéristique du perchlorate est observable en quantité variable suivant le pH. La valeur de force ionique limite est de 10mM, en dessous de cette concentration, le perchlorate ne se sorbe pas, au dessus il se sorbe. On remarque qu'à la force ionique 10 mM la sorption du perchlorate n'a lieu qu'à pH basique et ceci pour les deux systèmes (Se(IV) et Se(VI)).

Les spectres Se 3p sorbé à pH basique et acide pour Se(IV) et Se(VI) sans ajustement de force ionique nous permettent de remarquer que la quantité adsorbée est toujours plus importante à pH acide. Une autre information à tirer de ces spectres concerne les déplacements chimiques, on remarque qu'ils sont en accord avec les références et que le décalage en énergie de liaison entre le sélénium IV et le sélénium VI est en accord avec leurs degrés d'oxydation respectifs. Ce constat permet de mettre en évidence qu'un travail à l'abri de la lumière ne crée pas de décalage dans l'énergie du pic Se 3p du Se(VI). Ceci permet de mettre en évidence que le phénomène de photoréduction observé à la lumière n'est pas observé ici par spectroscopie de photoélectrons X.

Avant toute analyse spectroscopique en diffusion Raman de la poudre sorbée, il est important de réaliser des spectres Raman de référence des oxo-anions du sélénium pour pouvoir identifier les évolutions dans les spectres suite à la sorption sur le poudre de rutile.

4.2 Blancs et références

Des spectres Raman de référence en solution ont été réalisés pour caractériser les oxo-anions du sélénium en fonction du pH. Les figures IV-4-1 et IV-4-2 représentent les spectres Raman en solution du sélénium (IV) et du sélénium (VI). Ces spectres ont été réalisés dans une cuve en Quartz avec une concentration de 0,1M à 3 pH différents : 3, 5 et 10 et sous deux excitations lasers différentes : 633 nm et 514 nm.

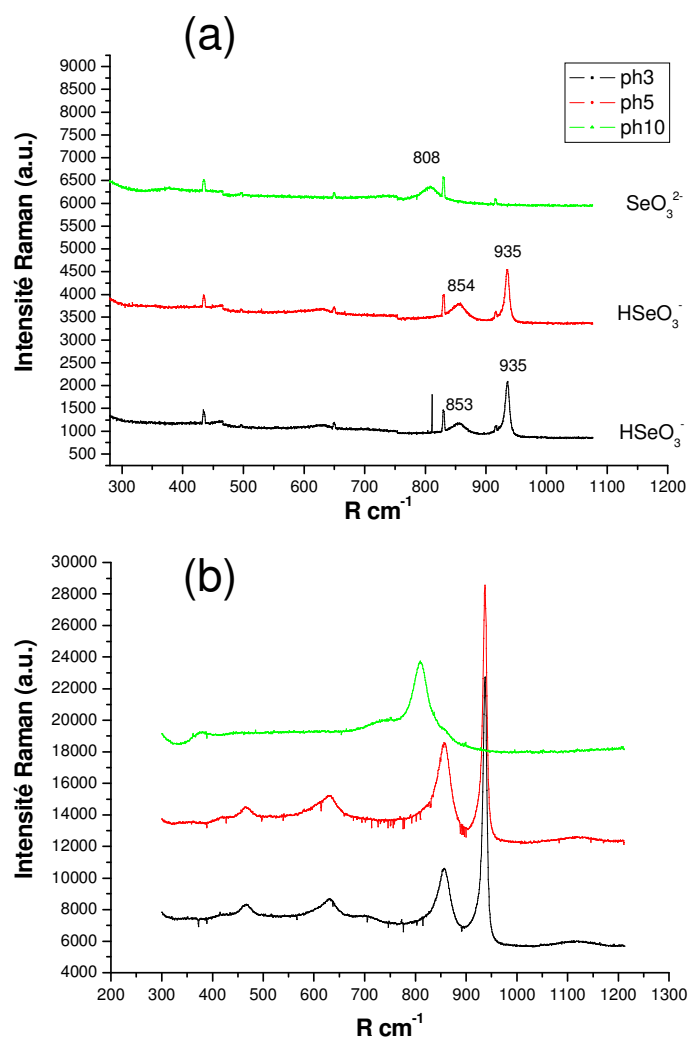


Figure IV-4-1 : Spectres Raman en solution du Sélénium (IV) à 0,1M à pH 3, 5 et 10. (a) excitation laser à 633 nm (b) excitation laser à 514 nm.

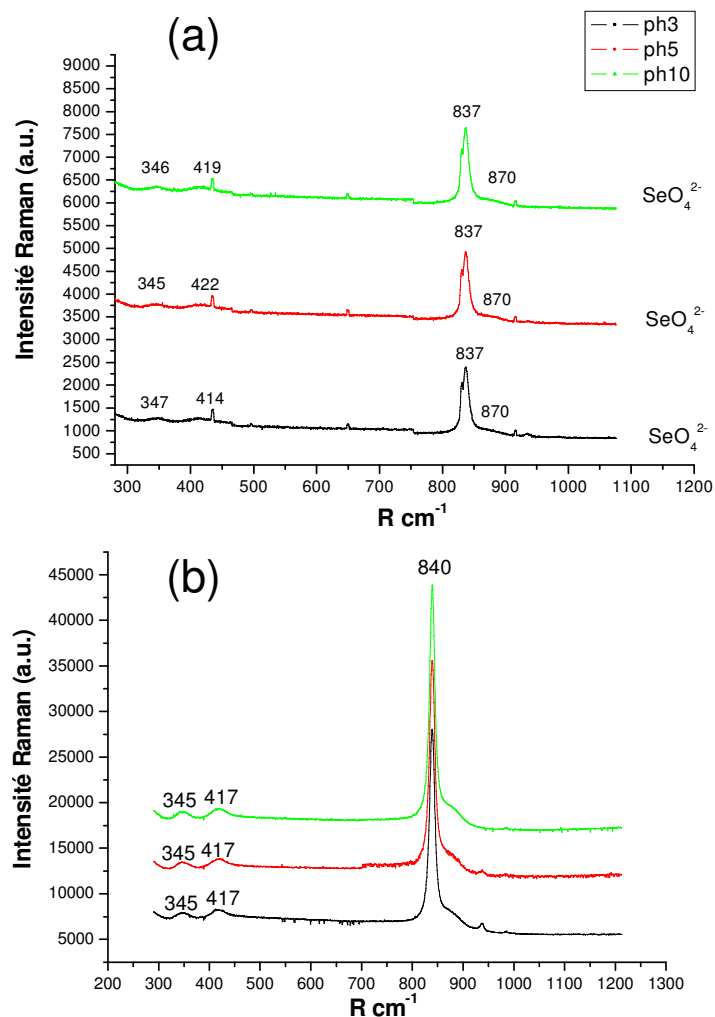


Figure IV-4-2 : Spectres Raman en solution du Sélénium (VI) à 0,1M à pH 3, 5 et 10. (a) excitation laser à 633 nm (b) excitation laser à 514 nm.

On remarque premièrement que les résultats sont identiques pour les deux longueurs d'onde d'excitation ce qui met en évidence que la diffusion Raman n'est pas résonante à ces deux longueurs d'ondes. Le laser à 514 nm étant plus puissant que celui à 633 nm, la résolution de ces spectres est nettement meilleure à cette longueur d'onde et ceci avec un temps d'accumulation plus petit.

Deux espèces distinctes du Se(IV) peuvent être mises en évidence en fonction du pH. L'espèce SeO_3^{2-} libre (de symétrie C_{3v}) n'est présente en solution que lorsque $\text{pH} > 8$; on peut sur le spectre observer sa bande symétrique ν_1 à 808 cm^{-1} .

Pour les deux autres spectres réalisés à pH 3 et 5, le domaine de prédominance est celui de l'hydrogéosélénite (HSeO_3^{2-}) de symétrie C_s . Les spectres ne présentent pas les mêmes bandes que le sélénite libre, seuls deux modes sont actifs pour cette symétrie.

La bande principale qui va nous intéresser ici est celle à 935 cm^{-1} (bande A'), la bande secondaire (A'') moins intense se trouvant à environ 854 cm^{-1} .

Pour le sélénium(VI), aux trois valeurs de pH étudiées, le domaine de prédominance est celui du séléniate non protoné sous la forme SeO_4^{2-} free de symétrie pyramidale Td. Dans ce cas, quatre modes sont actifs en Raman. Les attributions des pics sont les suivantes (Wijnja *et al.* 2000) :

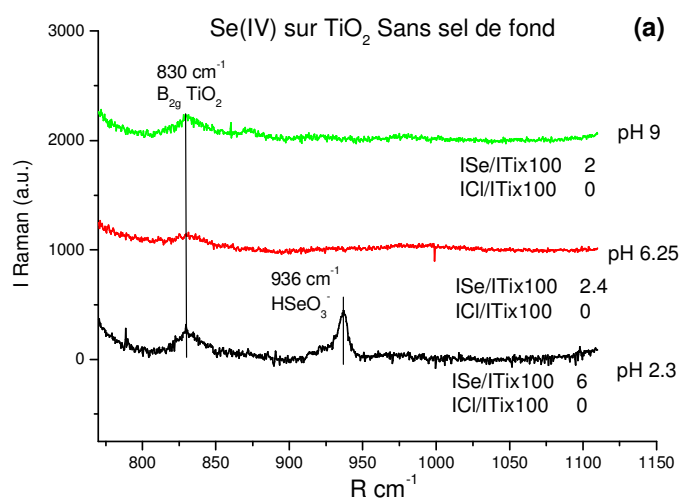
- 837 cm^{-1} ν_1 non dégénérée, élongation symétrique Se-O
- 870 cm^{-1} ν_3 triplement dégénérée, élongation antisymétrique Se-O
- 345 cm^{-1} ν_2 doublement dégénérée, déformation O-Se-O
- 420 cm^{-1} ν_4 triplement dégénérée, déformation O-Se-O

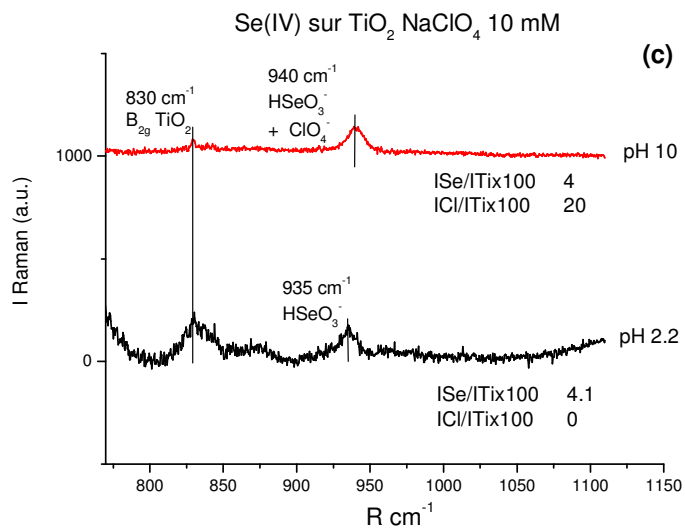
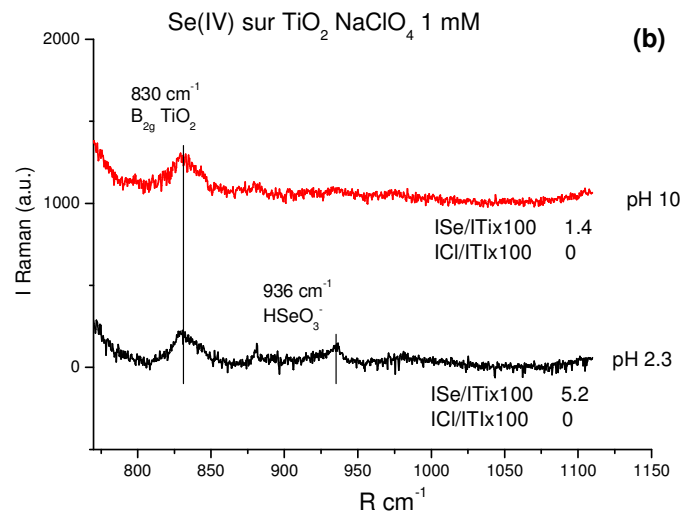
4.3 Résultats Raman

Les poudres sèches précédemment analysées par XPS et issues des expériences de saut de sorption sont ensuite analysées par spectroscopie Raman avec une excitation He/Ne à 633 nm. La première remarque que nous pouvons faire concerne l'intensité importante du signal Raman du support TiO_2 ainsi que sa grande stabilité thermique, en effet aucune détérioration ou modification du signal n'est observable même à haute puissance laser incidente.

Le spectre Raman du support TiO_2 poudre a déjà été décrit au chapitre IV-1. L'intensité importante des bandes du support dioxyde de titane rend très difficile la détection du faible signal des oxo-anions du sélénium adsorbés. La seule zone d'intérêt du spectre permettant de détecter le sélénium se situe entre 800 et 1000 cm^{-1} c'est-à-dire dans le large pied de bande du mode A_{1g} du rutile centrée sur environ 610 cm^{-1} . Un traitement de rectification de la ligne de base a donc été réalisé afin de mieux mettre en évidence les signaux du sélénium dans cette zone.

Les figures IV-4-4 et IV-4-5 représentent les spectres Raman traités pour différentes poudres issues des expériences de saut de sorption. Pour chaque spectre, les taux de sélénium et de chlore détectés à la surface de l'échantillon par XPS sont présentés.





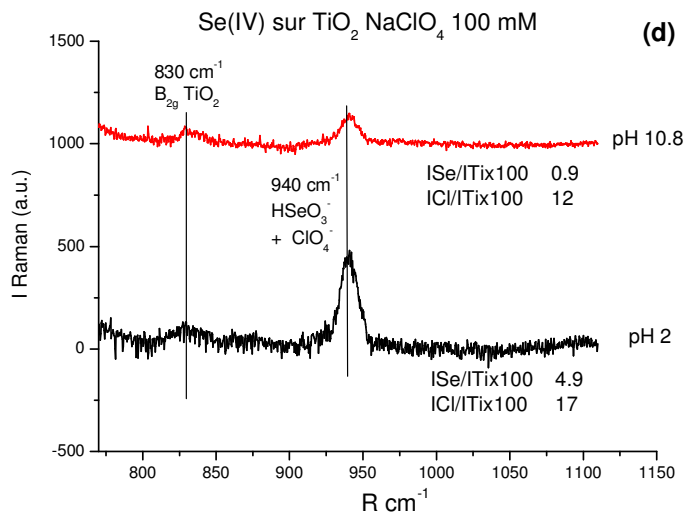


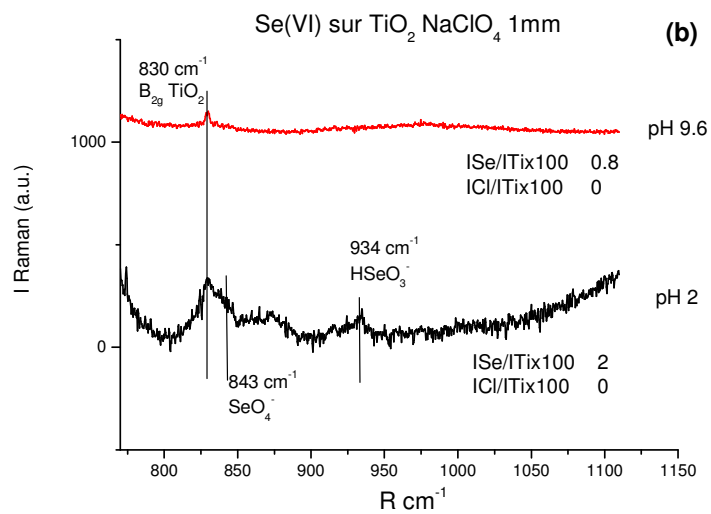
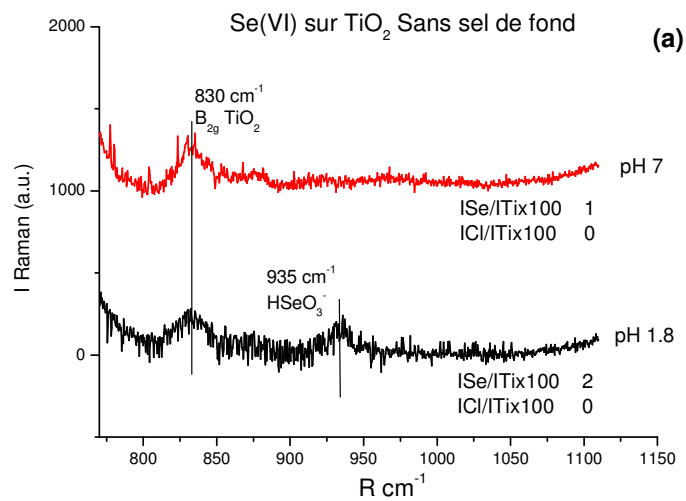
Figure IV-4-3 : Spectres Raman de divers échantillons de poudres issus des expériences de saut de sorption. Se(IV). 4 Forces Ioniques.

Ces spectres Raman permettent de mettre en évidence la présence de sélénium adsorbé à la surface de l'oxyde de titane. Cependant la présence de sélénium est plus difficile à mettre en évidence par spectroscopie Raman que par XPS. En effet, on remarque que lorsque le taux $\% \text{Se} / \% \text{Ti} \times 100$ est inférieur à environ deux, aucun signal Raman caractéristique du sélénium n'est observable alors que l'XPS permet de le mettre en évidence.

On remarque grâce à la spectroscopie Raman ce qui avait déjà été constaté par ICP-AES et XPS : le taux de sélénium adsorbé diminue avec l'augmentation du pH.

On remarque clairement le problème d'interférence lié à l'adsorption du perchlorate. Ce dernier possède un effet un mode de vibration à environ $935\text{-}940\text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire exactement au même déplacement Raman que le mode de vibration principal de l'hydrogènesélénite. Le signal caractéristique de HSeO_3^- ne peut donc être identifié sans ambiguïté que sur les spectres de poudres dont l'analyse XPS a prouvé qu'elles ne contenaient pas d'atome de chlore, c'est-à-dire :

- Se(4) sans sel de fond à pH 2,3 (figure IV-4-4 (a))
- Se(4) 1mM à pH 2,3 (figure IV-4-4 (b))
- Se(4) 10mM à pH 2,2 (figure IV-4-4 (c))



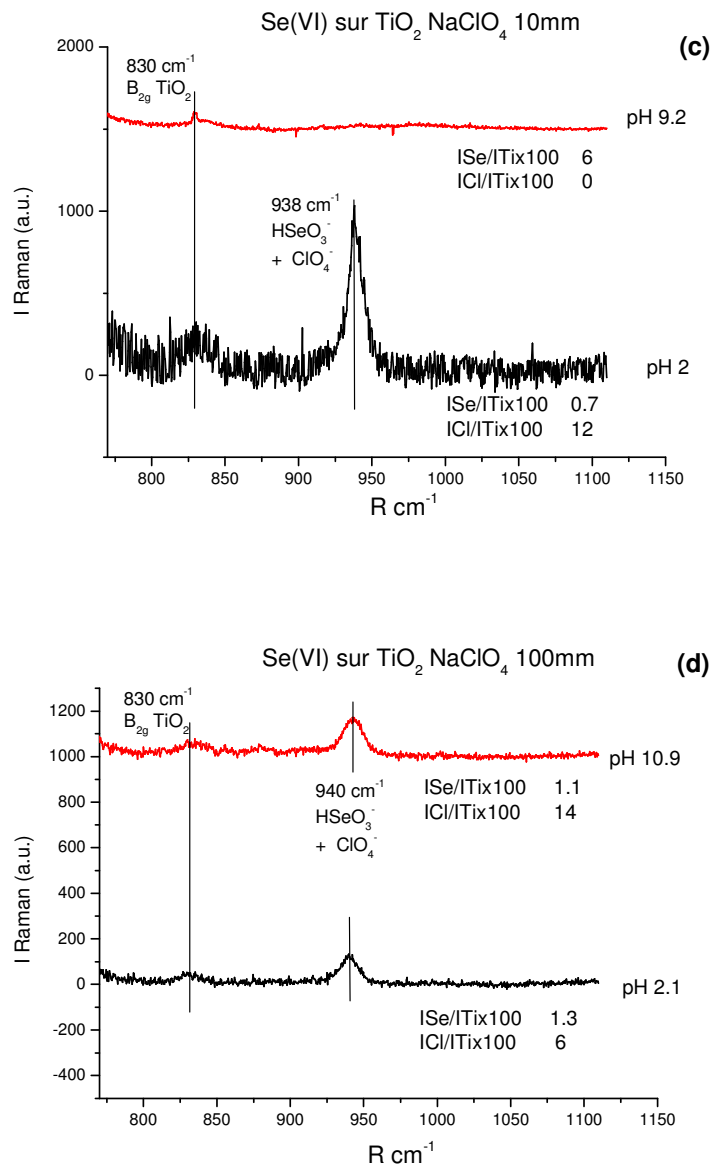


Figure IV-4-4: Spectres Raman de divers échantillons de poudres issus des expériences de saut de sorption. Se(VI). 4 Forces Ioniques.

On remarque qu'aucun signal caractéristique du Se(VI) adsorbé n'est observable, ceci est dû au faible taux adsorbé et au fait que son mode d'intensité principal se situe à 840 cm^{-1} , c'est-à-dire en interférence totale avec le mode B_{2g} du substrat TiO_2 . Seul le spectre FI=1mM pH=2 (figure IV-4-4 (b) courbe noire) semble montrer ce mode caractéristique de SeO_4^{2-} .

Ces spectres nous fournissent une donnée nouvelle par rapport aux spectres XPS : le signal caractéristique de HSeO_3^- à 935 cm^{-1} est observable sur les échantillons suivants qui ne contiennent pas de chlore :

- Se(VI) sans sel de fond à pH 1,8 (figure IV-4-5 (a))
- Se(VI) 1mM à pH 2 (figure IV-4-5 (b))
- Se(VI) 10mM à pH 2 (figure IV-4-5 (c))

Ces résultats sont de fait contradictoires avec ceux obtenus par XPS et qui mettaient en évidence la présence d'une espèce sorbée au degré d'oxydation 6. Ceci ne peut être expliqué que par un phénomène de photoréduction de $\text{SeO}_4^{2-}(\text{ad})$ en HSeO_3^- sous le rayonnement exciteur du laser à 633 nm.

Ce phénomène de photoréduction sera abordé et présenté plus en détail dans le paragraphe suivant.

5. Photoréduction sur TiO_2

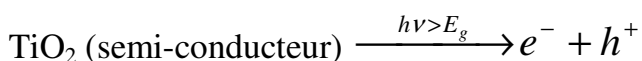
5.1 Bibliographie

Le dioxyde de titane est capable de dégrader par oxydation ou réduction une grande variété d'espèces organiques ou inorganiques. Ceci est possible grâce aux propriétés photochimiques des semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane.

a) Mécanisme de photocatalyse

Sous un rayonnement lumineux d'énergie suffisante, le semi-conducteur peut être photoexcité et ainsi créer deux espèces électroniques distinctes : les électrons (e^-) (espèce réductrice) et les trous (h^+) (espèce oxydante).

Le mécanisme peut être décrit de la manière suivante :



h représente la constante de Planck

ν représente la fréquence de la lumière excitatrice

$h\nu$ représente l'énergie du photon incident

E_g représente l'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, on l'appelle largeur de bande interdite en Français ou Band Gap en anglais (cf figure V-3-1)

La condition nécessaire à la photoexcitation est que l'énergie du photon incident doit être supérieure à celle de la largeur de bande interdite (Rajeshwar *et al.* 1998). Pour les deux formes cristallines du dioxyde de titane que sont le rutile et l'anatase, leurs énergies de gap sont respectivement de 3,02 et 3,23 eV (Chen *et al.* 2000), ce qui correspond à des longueurs d'ondes de 413 et 388 nm et place l'activité photochimique de cet oxyde dans le domaine du proche UV.

Après irradiation, un e^- est excité et passe de la bande de valence (E_{BV}) vers la bande de conduction (E_{BC}) créant un défaut électronique, un trou h^+ , dans la bande de valence. L'électron et le trou générés peuvent participer à trois processus différents (figure V-3-1) :

- Une recombinaison de volume
- Une recombinaison de surface
- Une réduction et une oxydation d'espèces potentiellement réductibles et oxydables présentes en surface de l'échantillon (Litter 1999)

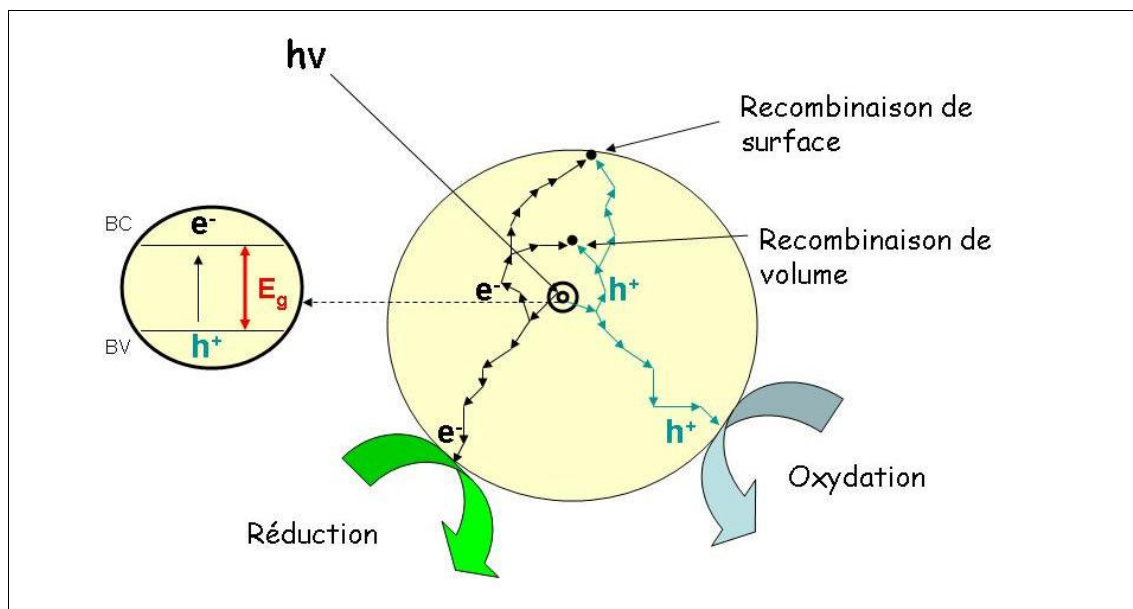


Figure V-3-1 : Chemin réactionnel possible des électrons (e^-) et des trous (h^+) produit par photoexcitation dans une particule de TiO_2 (d'après Herrmann 1999)

Les recombinaisons électrons-trous ont pour résultats de diminuer dramatiquement le rendement des réactions d'oxydo-réduction surfaciques. Les durées des processus intervenant dans ces réactions sont les suivantes (Surender *et al.* 1998, Martin *et al.* 1994) :

- Génération des porteurs de charges : femto seconde
- Piégeage des électrons : 10 nano seconde
- Piégeage des trous : 100 pico seconde
- Recombinaison de charges : 10-100 nano seconde
- Transfert de charges à l'interface : de 100 nano seconde à quelques milli seconde

b) Photooxydation

Le phénomène de photooxydation par le dioxyde de titane trouve principalement des applications dans le domaine de la purification de l'eau. Le but d'un tel procédé étant de dégrader des polluants organiques dangereux ou potentiellement dangereux en composés simples tels que CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , cette étape étant nommée minéralisation du composé organique. Une série d'articles de review de Blake (Blake 1994, 1996 et 1997) décrit de manière complète près de 2000 études de photooxydation sur des composés organiques.

La minéralisation peut être complète (Robertson 1996, Penuela *et al.* 1998) ou incomplète (Pelizzetti *et al.* 1990), dans ce dernier cas, le composé organique est souvent complexe et possède des groupements aromatiques, la photooxydation peut donc conduire à la formation d'intermédiaires difficilement minéralisables et potentiellement plus polluants que la molécule initiale (Hermann *et al.* 1999).

Des études de photooxydation ont également été réalisées sur des ions inorganiques tels que le cyanure CN^- qui est oxydé en ion cyanate CNO^- (Chiang *et al.* 2002). Le comportement sous photooxydation des ions de l'arsenic tels que l'arséniate et l'arsénite a également été étudié (Bissen *et al.* 2001, Garcia *et al.* 2004, Zhang *et al.* 2006).

c) Photoréduction

Les travaux menés sur la photoréduction sur dioxyde de titane portent essentiellement sur des composés inorganiques et plus spécifiquement sur les ions métalliques avec pour objectif de les réduire sous une forme insoluble. L'ion métallique le plus étudié est certainement le Cr(VI) connu pour ses propriétés cancérigènes (Khalil *et al.* 1998, Alam *et al.* 1998, Ku *et al.* 2002). Les autres composés métalliques étudiés sont Hg(II) (Khalil *et al.* 2002), Cd(II) (Chenthamarakshan *et al.* 2000), Ag(I) (Huang *et al.* 1996). Certaines études ont également porté sur la photoréduction des nitrates (Ranjit *et al.* 1995, 1997)

La problématique qui nous intéresse ici est celle de la photoréduction des espèces du sélénium sur TiO₂, ce sujet a été étudié par le groupe du Professeur R. Amal de l'Université de New South Wales, Australie (Tan *et al.* 2003a et 2003b, Nguyen *et al.* 2005a et 2005b). Cette équipe s'est intéressé à la réduction du Se(IV) et du Se(VI) en Sélénium élémentaire Se(0) pour un système UV + TiO₂ de type Degussa P25, c'est à dire un mélange anatase-rutile. Ces travaux ont permis de mettre en évidence le rôle primordial d'un « organic hole scavenger », c'est-à-dire d'un composé organique donneur d'électrons capable de piéger les trous créés par irradiation, le composé organique principal de ces études étant l'acide formique HCOOH. Hormis la présence d'un « organic hole scavenger », les deux autres paramètres majeurs influant le processus sont le pH et la concentration en oxygène dissous. Plus le taux d'oxygène est élevé, plus le processus de photoréduction sera inhibé car l'oxygène est un excellent piègeur d'électrons. Le pH a un rôle très important sur l'efficacité de la photoréduction car il influence la spéciation et le taux de sorption du composé à photoréduire.

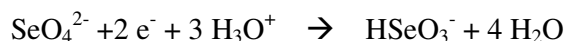
5.2 Résultats spectroscopiques et proposition de mécanisme

Les analyses spectroscopiques ont montrées qu'un phénomène de photo-réduction de SeO₄²⁻ en HSeO₃⁻ intervenait sous rayonnement solaire et sous faisceau laser à 633 nm. Un travail de sorption à l'abri complet de la lumière permet de s'affranchir de cette photoréduction.

Ce processus de photoréduction est totalement inattendu compte-tenu du fait que le rutile est considéré comme moins actif photocatalytiquement que la forme anatase ou qu'un mélange rutile/anatase de type P25 Degussa. De plus compte tenu du gap de bande du rutile qui est égal à environ 3 eV, la création de paires électron-trou ne devrait théoriquement ne pas avoir lieu dans le domaine visible. Cependant, il semble que localement le gap de surface du rutile soit inférieur au gap de volume, ce qui permet la photoréduction dans le domaine du visible.

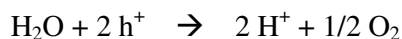
Les réactions observées à la surface du dioxyde de titane pourraient être les suivantes :

Pour la réduction :



Pour l'oxydation :

L'oxydation ayant lieu de manière concomitante concerne soit la matière organique adsorbée soit, plus probablement, l'oxydation de l'eau selon la réaction :



Cette hypothèse sur l'espèce réduite va dans le sens de la remontée de pH de la solution observé lors des expériences de sorption du Se(VI) en présence de lumière.

La littérature sur les modifications de largeurs de bandes interdites à la surface de matériaux semi-conducteurs est malheureusement très limitée et ces observations ouvrent un domaine de recherche vaste et passionnant.

Alam M., Montalvo R.A., Titania-assisted Photoreduction of Cr(VI) to Cr(II) in aqueous media: Kinetics and Mechanics, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29B, 95-140, **1998**

Blake D.M., Bibliography of work on Photocatalytic removal of Hazardous Compound from water and air. Springfield: National Technical Information Service, US Department of Commerce May, Report nr VA22161, **1994**

Blake D.M., Bibliography of work on Photocatalytic removal of Hazardous Compound from water and air, Update Number 1. Springfield: National Technical Information Service, US Department of Commerce October, Report nr VA22161, **1996**

Blake D.M., Bibliography of work on Photocatalytic removal of Hazardous Compound from water and air, Update Number 1. Springfield: National Technical Information Service, US Department of Commerce January, Report nr VA22161, **1997**

Bissen M., Vieillard-Baron M.M., Schindelin A.J., Frimmel F.H., TiO₂-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples, *Chemosphere*, 44, 751-757, **2001**

Bourikas K., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Ion Pair Formation and Primary Charging Behavior of Titanium Oxide (Anatase and Rutile), *Langmuir*, 17, 749-756, **2001**

Brunauer S., Emet P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319, **1938**

Chen D., Sivakumar M., Ray A.K., Heterogeneous Photocatalysis in Environmental remediation, *Developments in Chemical Engineering and Mineral Process*, 8, 5/6, 505-550, **2000**

Chenthamarakshan C.R., Yang H., Ming Y., Rajeshwar K., Photocatalytic reactivity of zinc and cadmium ions in UV-Irradiated Titania Suspensions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 494, 19-84, **2000**

Chiang K., Amal R., Tran T., Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide, *Advances in Environmental Research*, 6, 4, 471-485, **2002**

Garcia M. G., d'Hiriart J., Giullitti J., Lin H., Custo G., del V. Hidalgo M., Litter M.I., Blesa M. A., Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables, *Solar Energy*, 77, 601-6013, **2004**

Giles C.H., Smith D., Huitson A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755-765, **1974**

Gregg S.J., Sing K.S.W., The physical Adsorption of Gases by Nonporous Solids: The type II isotherme, Adsorption, Surface area and Porosity. Academic Press, UK, **1982**

Herrmann J.M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*, 53, 115-129, **1999**

Huang M., Tso E., Datye A.K., Prairie M.R., Stange B.M., Removal of silver in photographic processing waste by TiO₂-based Photocatalysis, *Environmental Science Technology*, 30, 3084-3088, **1996**

Khalil L.B., Mourad W.E., Rophael M.W., Photocatalytic Reduction of Environmental Pollutant Cr(VI) over some semiconductor under UV/visible light illumination, *Applied Catalysis B : Environmental*, 17, 267-273, **1998**

Khalil L.B., Rophael M.W., Mourad W.E., The removal of the toxic Hg(II) salts from water by photocatalysis, *Applied Catalysis B : Environmental*, 36, 125-130, **2002**

Kosmulski M., The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase, *Advances in Colloid and Interfaces Sciences*, 99, 255-264, **2002a**

Kosmulski M., The pH-dependent surface charging and the points of zero charge, *Journal of Colloid and Interface Science*, 253, 77-87, **2002b**

Ku Y., Jung I.L., Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution by UV Irradiation in presence of titanium dioxide, *Water Research*, 35, 1, 135-142, **2001**

Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22, 249-275, **2007**

Litter M.I., Review : Heterogeneous photocatalysis transitions metals ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B : Environmental*, 23, 89-114, **1999**

Martin S.T., Hermann H., Hoffman M.R., Time-resolved Microwave Conductivity. Part 2-Quantum-sized TiO₂ and the effect of adsorbates and light Intensity on Charge-carrier Dynamic, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, 90, 21, 3323-3330, **1994**

Nasluzova O.I., Vinogradova I.S., Lundin A.G., Zhidkov L.L., NMR and Raman spectral studies of ammonium hydrogen selenites single crystals, *Solid State Sciences*, 6, 1381-1385, **2004**

Naveau A., Etude et modélisation de la sorption d'ions à la surface de sulfures métalliques en conditions de stockage en milieu géologique profond, Thèse de l'Université de Reims, **2005**

Nguyen V.N.H., Beydoun D., Amal R., Photocatalytic reduction of Selenite and Selenate using TiO₂ photocatalyst, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 171, 113-120, **2005a**

Nguyen V.N.H., Beydoun D., Amal R., Photocatalytic reduction of Selenium ions using different TiO₂ photocatalysts, *Chemical Engineering Science* 60, 5759-5769, **2005b**

Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Carlin V., Pramauro E., Zerbinati O., Tosato M.L., Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides, *Environmental Science and Technology*, 24, 10, 1559-1565, **1990**

Pignatello J.J., The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media, *Advances in Agronomy*, 69, 1-73, **2000**

Rajeshwar K., Ibanez J.G., Chapter 2: Semiconductor Electrochemistry. Environmental Electrochemistry : Fundamentals and Applications in Pollution Abatement, Academic Press, 116-124, **1998**

Ranjit K.T., Varadarajan T.K., Viswanathan B., Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on Ru/TiO₂ catalysts, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 89, 67-68, **1995**

Ranjit K.T., Viswanathan B., Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on M/ TiO₂ catalysts, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108, 73-78, **1997**

Robertson P. K.J., Semiconductor photocatalysis : an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process, *Journal of cleaner production*, 4, 3-4, 203-212, **1996**

Surender G.D., Fotou G.P., Prastisinis S.E., Titania based Aqueous Phase Photocatalytic Remediation Process: Strategies for Enhancement of Quantum Efficiency, *Trends in Chemical Engineering* 4, 145-159, **1998**

Tan, T.T.Y., Beydoun D., Amal R., Photocatalytic reduction of Se(VI) in aqueous solutions in UV/TiO₂ system: importance of optimum ratio of reactants on TiO₂ surface, *Journal of molecular Catalysis A: Chemical*, 202, 73-85, **2003a**

Tan, T.T.Y., Beydoun D., Amal R., Photocatalytic reduction of Se(VI) in aqueous solutions in UV/TiO₂ system: Kinetic modeling and reaction mechanism, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 4296-4303, **2003b**

Toth J., Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 163, 299-302, **1995**

Wijnja H., Schulthess C.P., Vibrational Spectroscopy study of selenate and sulfate adsorption mechanisms on Fe and Al (Hydr)oxide surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 229, 286-297, **2000**

Zhang F.S., Itoh H., Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide TiO₂ adsorbent, *Chemosphere*, 65, 125-131, **2006**

Partie II :

**Etude du cation Europium(III) en matrice
verre aluminaté et réactivité vis-à-vis de
la Dickite**

Chapitre I :

*Etude par fluorescence en champ proche
d'un verre aluminé dopé Europium(III)*

Ce chapitre présente des travaux prospectifs proposant une amélioration du montage champ proche développé au laboratoire. Originellement destiné à réaliser des spectres Raman en champ proche, cette étude explore la possibilité de réaliser des spectres de fluorescence ainsi que des mesures de cinétiques de fluorescence et ceci avec la même base expérimentale.

L'échantillon analysé est un verre aluminaté servant de matrice de référence. En effet, il est non radiatif et reproduit précisément le comportement et la structure du verre R7T7 utilisé en France pour le stockage et le confinement des déchets nucléaires (Thévenet *et al.* 2005b). Dans l'optique d'un stockage de ces verres en couches géologiques profondes, une évaluation précise du comportement physico-chimique de la surface de ces matériaux est primordiale. L'Europium sert de sonde de fluorescence non radiative pour l'environnement chimique de surface et il est également un bon modèle pour les cations lanthanides radiatifs.

1.1 Matériels et méthode

a) Verre

Ce verre est volontairement dopé à l'Europium, lanthanide servant de radionucléide trivalent modèle, sa composition exacte (en pourcentage massique) est la suivante :

- 45,0% Al_2O_3
- 53,5% CaO
- 1,5% Eu_2O_3

L'échantillon est obtenu en mélangeant les poudres d'oxydes dans un creuset, le mélange se réalise à 1500°C, après une seconde étape à 700°C, l'échantillon est laissé à refroidir à température ambiante. C'est au cours de cette étape que quelques parties du verre subissent une cristallisation créant ainsi un échantillon très hétérogène tant à l'échelle macro qu'à l'échelle microscopique présentant des zones polycristallines localisées dans le volume et à la surface de l'échantillon (figure VI-1).

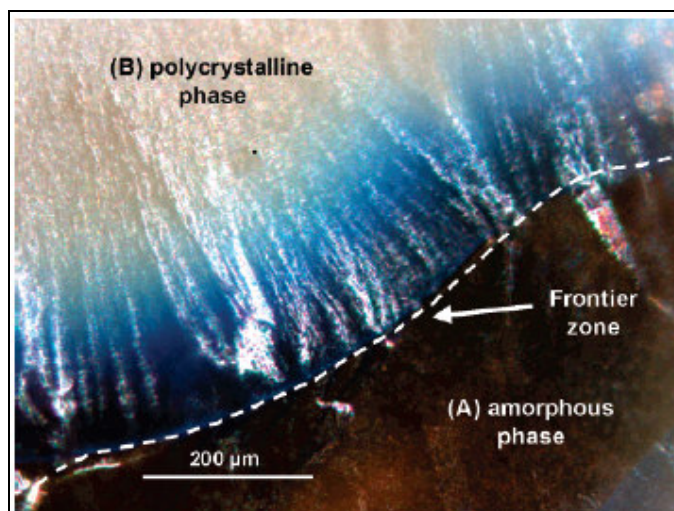


Figure VI-1 : Image optique du verre dopé Eu^{3+} . Présentation des deux zones analysées : la zone amorphe et la zone polycristalline.

b) Fluorescence résolue temporellement en champ lointain

Les analyses de fluorescence résolue temporellement en champ lointain sont réalisées sur le montage schématisé figure VI-2. La source d'excitation est un laser Nd :YAG pulsé émettant à 532 nm des impulsions de 5 ns avec une énergie de 250 μ J/impulsion. Le faisceau laser est focalisé sur la surface de l'échantillon grâce à une fibre optique et un jeu de lentilles. Le signal spectroscopique est collecté par l'objectif d'un microscope optique confocal et analysé par le spectromètre.

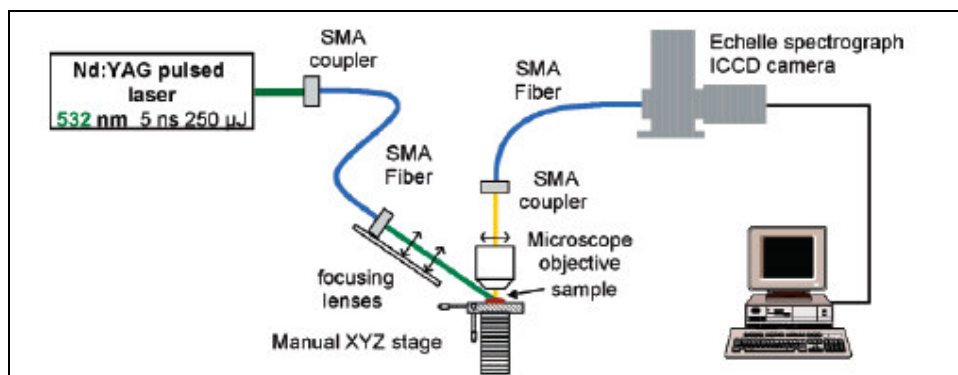


Figure VI-2 : Montage expérimental de fluorescence résolue temporellement en champ lointain (Time Resolved Fluorescence Spectroscopy TRFS)

c) Fluorescence en champ proche

Les spectres de fluorescence en champ proche sont réalisés sur le montage schématisé figure VI-3. La source d'excitation laser et le détecteur correspondant sont différents en fonction du type d'analyse réalisée :

- Pour la mesure de déclins de fluorescence, le même laser Nd :YAG qu'en champ lointain est utilisé et la détection est assurée par un photomultiplicateur placé derrière une fente et un monochromateur.
- Pour la réalisation de spectres, la source d'excitation est soit le laser pulsé Nd :YAG, soit un laser continu argon émettant à 457 nm avec une puissance de 10 mW. Le détecteur est une caméra CCD refroidie à l'azote liquide placée après le spectromètre Jobin-Yvon T 64000. Le faisceau excitateur est focalisé sur l'échantillon grâce à une fibre optique et des lentilles. Le microscope en champ proche utilisé fonctionne en mode collection avec une pointe oscillante à ouverture, son fonctionnement a déjà été abordé au chapitre II-4 et dans des publications de l'équipe Chimie et Spectrochimie des Interfaces du LCPME (Grausen *et al.* 1999, Humbert *et al.* 2004).

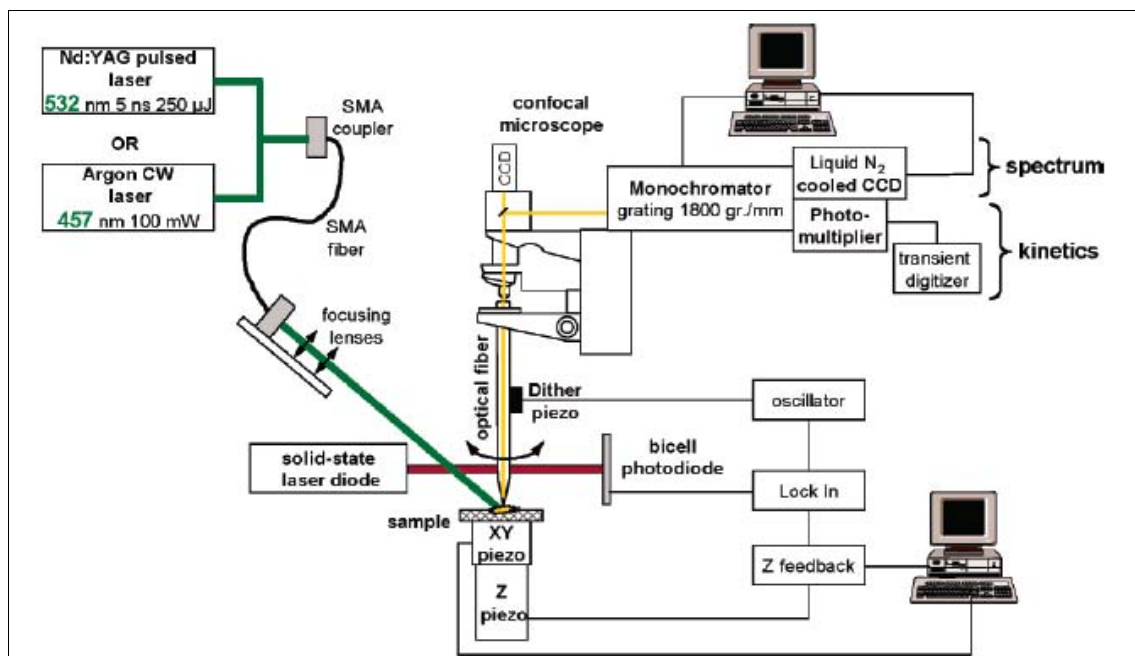


Figure VI-3 : Montage expérimental de fluorescence résolue temporellement en champ proche (SNOM-TRFS)

d) Procédure de fit des déclin de fluorescence

Les courbes de déclin de fluorescence obtenues en champ lointain et en champ proche sont modélisées sous Origin 6.1 en utilisant l'expression mathématique suivante :

$$y = y_0 + A \left[1 - e^{\left(\frac{-(t-t_0)}{\tau_1} \right)} \right] e^{\left(\frac{-(t-t_0)}{\tau_2} \right)} \quad \text{eq VI-1}$$

Où

y est l'intensité de fluorescence

A est l'amplitude du signal

τ_1 est le temps de montée dépendant de l'appareillage

τ_2 est le temps de décroissance de fluorescence

y_0 et t_0 caractérisent le signal de fluorescence au temps 0 et sont fixés comme égaux à 0

Le temps de montée τ_1 est déterminé en enregistrant seulement le signal du laser avec le monochromateur fixé à 532 nm. Les valeurs obtenues et utilisées sont de 0,30 ms en champ proche et 7,8 μ s en champ lointain. Les paramètres optimisables dans le modèle sont A et τ_2 et leurs valeurs numériques sont trouvées en utilisant l'algorithme de Marquardt-Levenberg.

1.2 Résultats et discussion

a) Fluorescence en champ lointain

D'après la figure VI-1, il apparaît que l'échantillon est hétérogène au niveau macroscopique et la présence de régions frontière entre les phases polycristalline et amorphe offre l'opportunité de pouvoir rechercher des hétérogénéités spectroscopiques à différentes échelles spatiales. La figure VI-4 présente les spectres de fluorescence collectés en champ lointain dans les zones (A) et (B) montrées figure VI-1. La zone (A) correspond à une zone totalement amorphe et la zone (B) correspond à une zone totalement cristallisée. Les deux spectres présentent les 4 bandes principales d'émission de l'Europium(3) de son niveau électronique excité 5D_0 vers les quatre niveaux 7F_J ($J=1,2,3$ ou 4). Pour le spectre (A), ces quatre bandes d'émission sont larges et composées de plusieurs raies non résolues. En ce qui concerne le spectre (B), les bandes d'émission sont beaucoup mieux résolues, spécialement les bandes $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ qui présentent des pics individuels. Les positions et intensités relatives de ces contributions sont répertoriées dans le tableau VI-1. Ces différentes raies d'émission proviennent du Stark splitting (levée de dégénérescence de Stark ?) des niveaux 7F_J dû au champ cristallin autour du cation Eu^{3+} . Le fait que le spectre (B) présente des bandes d'émissions plus structurées que le spectre (A) provient de l'effet de champ cristallin plus important dans la zone polycristalline se traduisant par un Stark splitting plus important.

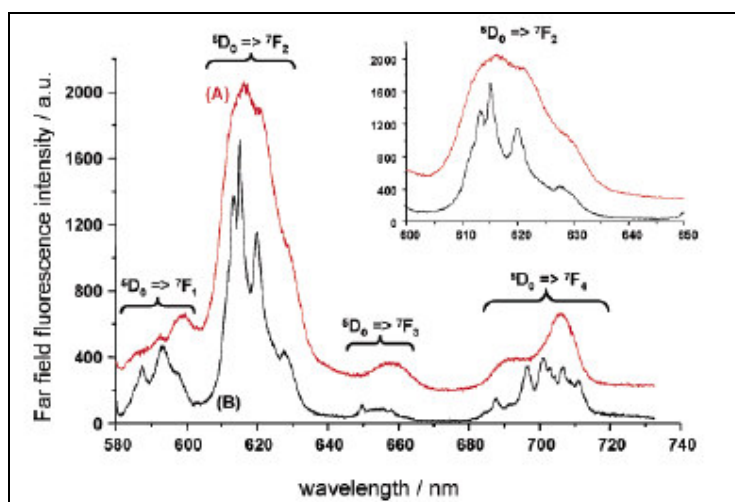


Figure VI-4 : Spectres de fluorescence de l'europium dans la matrice verre. Excitation par un laser Nd :YAG pulsé à 532 nm. (A) dans la phase amorphe du verre (B) dans la phase polycristalline du verre.

Transition	Spectre A		Spectre A'		Spectre C
	aire relative	λ (nm)	aire relative	λ (nm)	λ (nm)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	0,13	529,6	0,128	591,8 (s)	x
		598,4		598,4	x
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	1	616,6 (max)	1	616,3	615,1 (max)
		621 (s)		621 (s)	621 (s)
		629 (s)		629 (s)	629 (s)
	R=7,69±0,12		R=7,81±0,18		
Transition	Spectre B		Spectre B'		Spectre D
	aire relative	λ (nm)	aire relative	λ (nm)	λ (nm)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	0,245	587,4	0,26	587,5	x
		593,4		593,6	x
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	1	613,3	1	613,4	612,9
		614,1 (max)		614,9 (max)	614,7 (max)
		620,1		620	619,6
	R=4,08±0,05		R=3,85±0,1		
		627,7		627,5 (s)	627,3 (s)

Tableau VI-1 : Données spectrales des spectres de fluorescence de l'échantillon avec (i) le laser pulsé Nd :YAG à 532 nm et une collection en champ lointain (spectres A et B) (ii) le laser continu argon à 457 nm et une collection en champ proche (spectres A' et B') (iii) le laser pulsé Nd :YAG à 532 nm et une collection en champ proche (spectres C et D). (max) pour les raies principales et (s) pour les épaulements.

Le tableau VI-1 présente également les valeurs du rapport R défini entre les intensités des raies $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Comme la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est une transition électroniquement permise, elle est très sensible à l'environnement autour du cation Eu^{3+} , à l'inverse, la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ est magnétiquement autorisée, ce qui fait qu'elle n'est quasiment pas influencée par l'environnement. Par conséquent, le rapport R donne des informations sur le niveau de symétrie autour du cation Eu^{3+} : plus celui-ci est élevé, plus le désordre autour du cation est important (Thévenet *et al.* 2005b, Reisfeld *et al.* 1972, Kushida 2002, Annapurna *et al.* 2005, Zhang *et al.* 1999, Alombert-Goget *et al.* 2005, Pointeau *et al.* 2001)

Le rapport R pour le spectre A zone amorphe est égal à $7,69 \pm 0,12$ ce qui montre que la symétrie autour du cation Europium est très faible et le désordre important. Cette valeur est en parfait accord avec la valeur de 7,55 rapportée dans la littérature pour une phase amorphe de même type (Thévenet *et al.* 2005b). A l'opposé, la valeur de R pour le spectre B de la région poly cristalline est égal à $4,08 \pm 0,05$ ce qui indique que la centrosymétrie est brisée mais que le degré de désordre autour du cation est moins important que dans la zone amorphe. Cette valeur de 4,08 est compatible avec une symétrie de type C_{2v} autour du cation.

b) Fluorescence en champ proche

Le but de cette partie est de mettre en évidence des hétérogénéités du verre à une échelle sub-micronique grâce au montage de fluorescence en champ proche décrit figure VI-3.

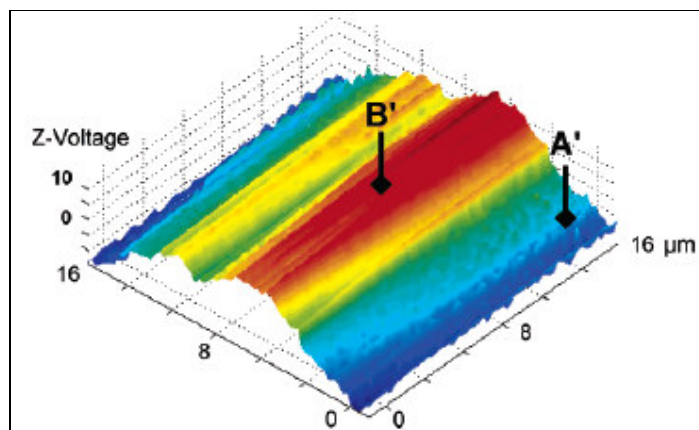


Figure VI-5 : Topographie en force de cisaillement d'une surface $16\ \mu\text{m} \times 16\ \mu\text{m}$ (128×128 pixels) localisée sur la zone frontière entre les phases amorphe et polycristalline. Les sites A' et B' correspondent aux spectres de fluorescence en champ proche obtenus avec le laser continue argon à 457 nm. Le site B' correspond à une zone de forte interaction pointe-échantillon contrairement au site A'.

La fibre optique servant à la collection est localisée sur la région frontière entre les deux zones. La topographie en force de cisaillement d'une zone frontière de $16\ \mu\text{m} \times 16\ \mu\text{m}$ est représentée figure VI-5. Le relief apparaît comme relativement important dans cette zone. Deux spectres de fluorescence en champ proche sont enregistrés en A' et B', c'est-à-dire dans des zones où l'interaction pointe échantillon est respectivement faible et importante. Ces deux spectres sont montrés figure VI-6.

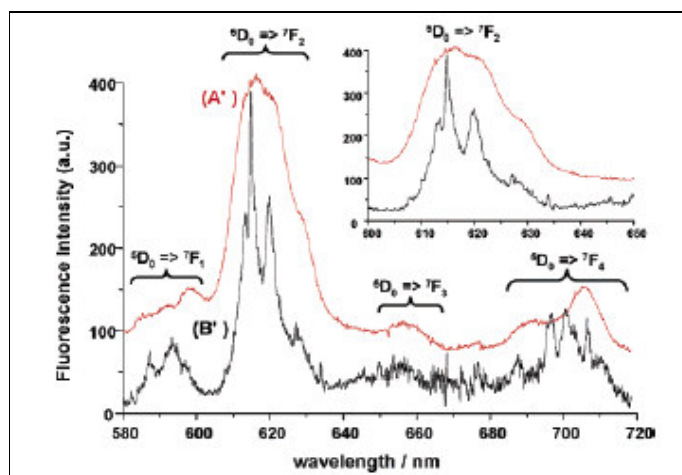


Figure VI-6 : Spectres de fluorescence en champ proche. Zone A' (rouge) et Zone B' (noir) définies à la figure VI-5. Excitation : laser argon continu à 457 nm.

Le résultat le plus marquant est la similitude entre les spectres A et A' et entre les spectres B et B'. Ceci suggère que le site A' correspond à une zone amorphe et que le site B' correspond à une zone polycristalline. On peut également remarquer que la pointe de la fibre optique ne perturbe en rien les spectres de fluorescence car les allures des spectres sont identiques en champ proche et en champ lointain. La seule différence entre les spectres en champ proche et les spectres en champ lointain est la longueur d'onde de l'excitation : 457 nm en champ proche et 532 nm en champ lointain. Sous excitation à 457 nm l'euprécium est excité à son niveau 5D_2 alors que sous excitation à 532 nm l'euprécium est excité à son niveau 5D_1 . Ceci

n'a aucune influence sur l'allure des spectres car à température ambiante, ces deux états excités sont rapidement convertis en l'état excité 5D_0 . Le tableau VI-1 montre les intensités et données spectrales des spectres A' et B'. Là encore on remarque une très grande similitude entre les rapports R pour les spectres A et A' ($7,69 \pm 0,12$ et $7,81 \pm 0,18$) et pour les spectres B et B' ($4,08 \pm 0,05$ et $3,85 \pm 0,1$). La légère décroissance observée lors du passage au champ proche peut être expliquée par la chute du rapport signal/bruit ou éventuellement par un léger changement dans la distribution des sites du à la dimension de la zone analysée beaucoup plus petite qu'en champ lointain.

c) Fluorescence résolue temporellement en champ proche

Avec une démarche identique de recherche d'hétérogénéités spectroscopiques à une échelle toujours de plus en plus petite, une autre zone frontière de $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ a été étudiée par spectroscopie de fluorescence. La figure VI-7 représente la topographie en force de cisaillement de cette zone. Là encore des hétérogénéités topographiques peuvent être mises en évidence et des analyses spectrales ont été réalisées en C et D, deux zones distantes d'approximativement $2,5 \mu\text{m}$. La figure VI-8 représente les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ des zones C et D. On remarque que là encore l'hétérogénéité topographique se traduit par une hétérogénéité spectrale : lorsque l'interaction pointe-échantillon est importante, le spectre est bien résolu (zone D) alors que lorsque l'interaction pointe-échantillon est faible, le spectre n'est pas bien résolu (zone C). Par analogie avec les analyses précédentes à plus grandes échelles, ceci nous permet d'identifier la zone D comme étant polycristalline et la zone C comme étant amorphe.

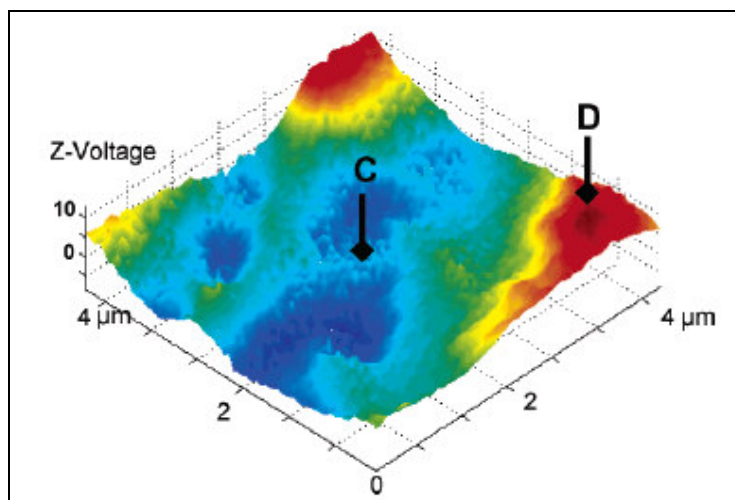


Figure VI-7 : Topographie en force de cisaillement d'une surface $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ (128×128 pixels) localisée sur la zone frontière entre les phases amorphe et polycristalline. Les sites C et D sont étudiés par fluorescence en champ proche (spectres et cinétiques) avec une excitation laser Nd :YAG pulsé à 532 nm.

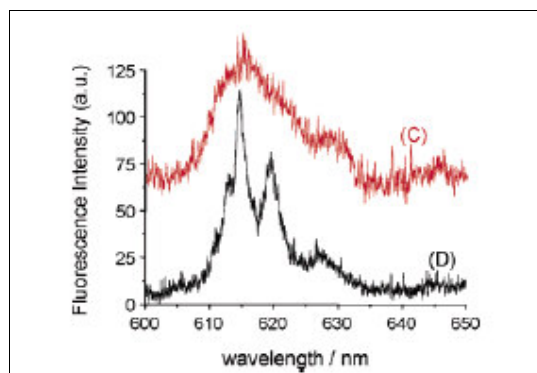


Figure VI-8 : Spectres de fluorescence en champ proche pris aux zones C et D avec une excitation laser Nd :YAG pulsé à 532 nm.

Des mesures de déclin de fluorescence à 615 nm ont ensuite été réalisées en C et D grâce à une excitation laser à 532 nm et au montage décrit figure VI-3. La figure VI-9 représente ces cinétiques ajustées ainsi que les cinétiques obtenues en champ lointain en A et B à titre comparatif. Les données sont ajustées grâce à l'équation VI-1 présentées précédemment et les valeurs de τ_1 et τ_2 pour chaque cinétique sont présentées sur la figure.

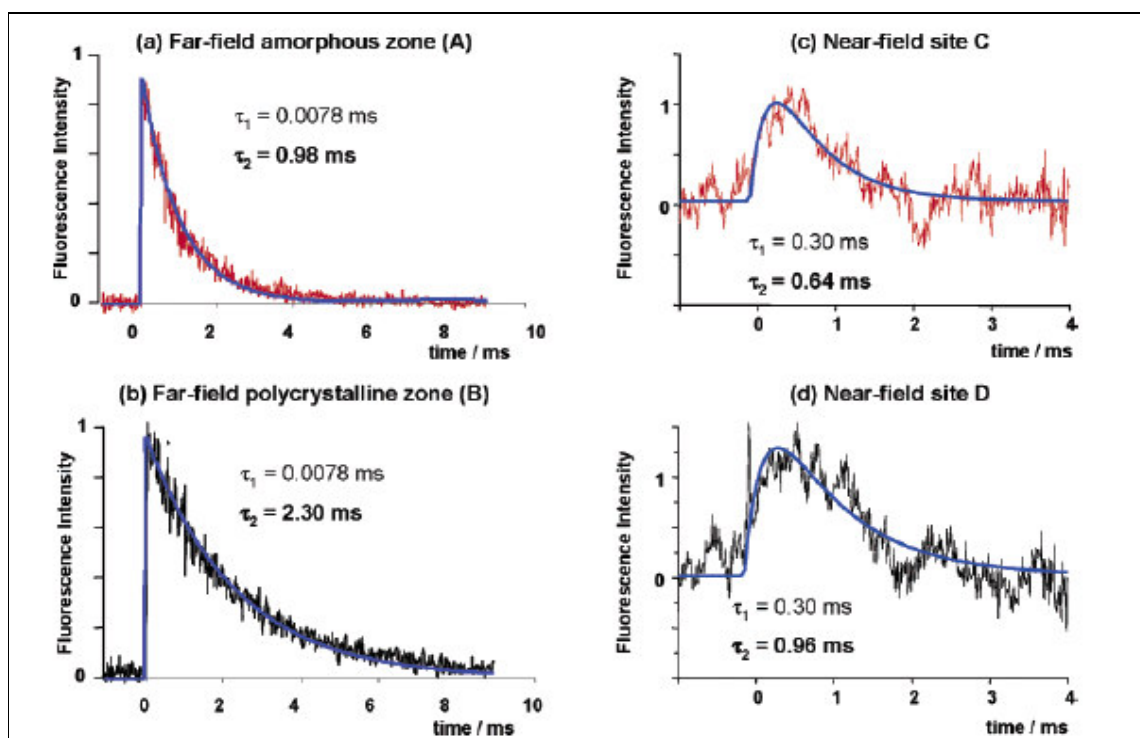


Figure VI-9 : Déclins de fluorescence en champ proche et en champ lointain à 615 nm. Excitation laser Nd :YAG pulsé à 532 nm. Champ lointain : zone A amorphe et zone B polycristalline. Champ proche : zone C et D définies figure VI-7.

Ces résultats mettent en évidence qu'un spectre d'émission de fluorescence $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ structuré se traduit par une valeur de τ_2 plus grande que celle d'un spectre non structuré. Les valeurs de déclin de fluorescence τ_2 sont plus petites en champ proche qu'en champ lointain : $\tau_2 = 0,64 \pm 0,09$ ms pour amorphe C contre $\tau_2 = 0,98 \pm 0,03$ ms pour amorphe A et $\tau_2 = 0,97 \pm 0,07$ ms pour polycristallin D contre $\tau_2 = 2,30 \pm 0,03$ ms pour polycristallin B.

Ceci pourrait s'expliquer par un quenching de fluorescence dû à l'aluminium recouvrant la pointe d'analyse, le faible rapport signal/bruit des mesures cinétiques en champ proche peut aussi expliquer que l'ajustement des données expérimentales soit moins précis qu'en champ lointain.

d) Mise en évidence d'hétérogénéités locales

La comparaison des spectres de fluorescence des figures VI-4, VI-6 et VI-8 ainsi que les valeurs de R reportées dans le tableau VI-1 montrent que la pointe de la fibre optique ne perturbe pas les mesures d'émission de fluorescence de l'Europium. Les mesures en champ proche permettent de mettre en évidence que la zone frontière entre les zones macroscopiques amorphe et polycristalline contient des hétérogénéités à une échelle spatiale sub-micronique. Ces hétérogénéités sont observables au niveau de la topographie en force de cisaillement, de l'allure et de la résolution des spectres d'émission de fluorescence et des durées de déclin de fluorescence.

L'environnement chimique autour des cations Eu^{3+} en configuration polycristalline est compatible avec une symétrie de type C_{2v} comme le montre le Stark splitting et les valeurs de R. Les pics d'émission reportés dans le tableau VI-1 pour les spectres B, B' et D sont potentiellement compatibles avec la formation de cation europium partiellement hydroxylés de type Eu-O-H (Pointeau *et al.* 2001). Le cation Eu^{3+} peut remplacer le cation Al^{3+} dans la matrice de verre et peut être hydroxylé en surface suite au procédé de cristallisation. Cette hypothèse permettrait également d'expliquer l'interaction pointe-échantillon plus importante dans une zone hydroxylée que dans une zone non hydroxylée.

Alombert-Goget G., Gaumer N., Obriot J., Rammal A., Chaussedent S., Monteil A., Portales H., Chiasera A., Ferrari M., Aluminum effect on photoluminescence properties of sol-gel-derived Eu^{3+} -activated silicate glasses, 351, 1754, **2005**

Annapurna K., Das M., Kundu P., Dwivedi R.N., Buddhudu S., Spectral properties of Eu^{3+} : $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses, *Journal of Molecular Structure*, 741, 53, **2005**

Grausem J., Humbert B., Spajer M., Courjon D., Burneau A., Oswald J., Near-field Raman Spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, 30, 833-840, **1999**

Grausem J., Dossot M., Cremel S., Humbert B., Viala F., Mauchien P., Local Heterogeneity for a Eu^{3+} -Doped Glass Evidenced by Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy Coupled to Scanning Near-Field Optical Microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 23, 11259-11266, **2006**

Humbert B., Grausem J., Courjon D., Submicronic Raman and Transverse Dynamic Force microscopy Spectroscopies to Investigate the physical Chemistry of surface Nanoheterogeneities, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 15714-15720, **2004**

Kushida T., Site-selective fluorescence spectroscopy of Eu^{3+} and Sm^{2+} ions in glass, *Journal of Luminescence*, 100, 73, **2002**

Lockhead M.J., Touryan L., Vogel V., In situ analysis of europium calcium oxalate crystallization using luminescence microspectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B*, 76, 1293, **1972**

Pointeau I., Piriou B., Fedoroff M., Barthes M.G., Marmier N., Fromage F., Sorption Mechanisms of Eu^{3+} on CSH Phases of Hydrated Cements, *Journal of Colloids and Interface Science*, 236, 252, **2001**

Reisfeld R., Velapoldi R.A., Boehm L., Quantum efficiency et radiationless transition of Europium(III) in phosphate glass, *Journal of Physical Chemistry*, 76, 1293, **1972**

Thévenet F., Guaitella O., Herrmann, J. M., Rousseau A., Guillard C., Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61(1-2), 58-68, **2005a**

Thévenet F., Panczer G., Jollivet P., Champagnon B., Determination of the environment of lanthanide ions in a simplified non-active nuclear glass and its weathering gel products – Europium as a structural luminescent probe, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 673, **2005b**

Zhang Y., Wang M., The structural information given by R curve of Eu^{3+} probe during the heat treatment process of $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ gel glasses, *Materials Letters*, 41, 149, **1999**

Chapitre II :

Interaction Europium(III)/ Dickite

L'étude présentée dans cette partie concerne la sorption de l'Europium(III) sur une argile : la dickite suivie par XPS, Raman et fluorescence. Ce chapitre est présenté sous la forme d'une publication à paraître dans un numéro spécial des Comptes rendus Chimie de l'Académie des Sciences sur le thème de l'énergie nucléaire et de la radiochimie.

Introduction.

The migration of radionuclides in the environment is an important issue in the context of radioactive waste disposal [1-4]. Interaction between actinide elements and soil minerals can stem from several physico-chemical processes: for instance, sorption/desorption, precipitation or surface chemistry such as oxydo-reduction processes. Therefore, a comprehensive view of the possible interactions between minerals and radionuclide elements is of strategic importance [5-15]. The inorganic portion of soils varies a lot but often contains an important part of clay minerals. Clay particles exhibit strong surface reactivity and play a key role in the mobility or retention of radionuclide contaminants [1-6]. The surface chemistry of layered aluminosilicates in aqueous solutions is rich due to the hydroxylated interlayer surfaces. Understanding the sorption of cationic contaminants on clay minerals is essential to assess the risk of nuclear waste ground storage and requires to obtain information at a molecular scale. In the present work, dickite was chosen as a reference compound for layered aluminosilicate. Dickite is a polymorph of the kaolinite group that is found in a wide range of geological environment. Dickite has a 1:1 dioctahedral structure [16-25]. One layer is formed by a tetrahedral (T) Si_2O_5 silicate sheet bound to an octahedral (O) gibbsite-like $\text{Al}(\text{OH})_3$ sheet by apical oxygen atoms. One third of all possible octahedral central positions are vacant, which leads to octahedral cavities. Each layer is bounded to its neighbouring layers by strong hydrogen bonds between the hydroxylated gibbsite-like sheet and the silicate sheet in a TO-TO arrangement. One advantage of dickite is that no interlayer cation is required to balance electrostatic charges, preventing cation exchange [16-18]. Interlayer intercalation has been evidenced for several organic molecules such as formamide [19] or dimethylsulfoxide [20]. For trivalent cation, only one case in the literature reports on the substitution of Al^{3+} by Cr^{3+} in a natural sample of dickite (Nowa Ruda, Lower Silesia, Poland) but no intercalation [21]. Intercalation of trivalent cations seems to be very unlikely for dickite minerals and can thus be reasonably ruled out. The study is thus simplified and interactions between dickite particles and cations only involve sorption/desorption or surface precipitation processes.

Europium III cation was chosen as an analogue to model the behaviour of trivalent actinides [3-15]. It is easy to handle and presents the interesting property to be luminescent under proper light excitation. The luminescence spectral features are very sensitive to the local environment and symmetry surrounding the cation [26-32], making Eu^{3+} a good probe of the sorption sites. The aim of the present study is to supplement the information traditionally obtained by analysing the solution that contains the cation. In these latter investigations, cation concentration can be low (typically, 10^{-6} to 10^{-4} mol L^{-1}) and sorption isotherms can be investigated depending on the physico-chemical parameters of the solution (pH, initial cation concentration etc...) [1, 8, 10-12, 15]. However, the solid phase also provides interesting information on sorption sites, surface complexes and precipitation states. Spectroscopic methods are well adapted to question the solid phase with a minimum of perturbation [4]. However due to their low sensitivity, they often require high surface concentration of cations deposited on solid particles, which compels to make sorption experiments with rather high cation concentrations in solution (10^{-3} or 10^{-2} mol L^{-1} typically). The present work is devoted to the spectroscopic investigations of dickite particles after

contact time with a solution containing 10^{-2} mol L⁻¹ of Eu³⁺. Interaction between a well-defined clay mineral and Eu³⁺ species constitutes a reference system that could be generalized to give some insight on the sorption behaviour of trivalent actinides on layered aluminosilicates. The spectroscopic methods are employed to question the system at a molecular scale. The challenge is to locate the sorption sites and identify the various surface processes that may be concerned.

Materials and methods.

Dickite powder was given by Dr. Mohamed Zamama (Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Faculté des Sciences, Marrakech, Morocco) and comes from Genesee Tunnel, Red Mountains, Ouray, Colorado (USA). Pristine particles were analysed using a Phillips XL30 scanning electron microscope (SEM). Figure 1 shows a SEM image of the dickite sample. It is composed of almost hexagonal particles with diameters in the range of 20-50 μ m. Particles are stacked in a bookshelf like structure showing basal planes (*i.e.* (001) crystallographic planes) and edge planes (for instance, (010) planes). The sample is white clear, no trace of iron contamination is visible and XPS analysis confirmed the good level of purity of the dickite particles (see below).

The sorption protocol consisted in immersing 100 mg of dickite powder in 2 mL of a 10^{-2} mol L⁻¹ solution of Eu³⁺ (made by dissolving anhydrous EuCl₃ salt) at pH = 5.4 and at room temperature (22 °C in an air-conditioned room). At pH = 5.4, Eu(III) is totally under the cationic Eu³⁺ form [1-15]. The sample was gently stirred during 72 hours in closed flasks to avoid carbonate contamination. In a first experiment, the dickite powder was collected by filtration, dispersed on a glass cover slide and the residual solution was let to be evaporated at room temperature. This sample will be labelled SE (Sorbed, Evaporated) in the rest of the article. A second experiment was performed by separating the Dickite particles from the europium solution using centrifugation at 3000 g during 10 minutes, rinsing with distilled water, then centrifuging again and collecting the solid phase in a PET tube. The residual water was let to be evaporated at room temperature during one day. This sample will be labelled SC (Sorbed, Centrifuged) in the rest of the article. The reference sample was the hydrated dickite powder deposited on a glass slide. Samples were then analyzed using Raman, luminescence and X-ray photoelectron spectroscopies.

Raman confocal spectroscopy was performed using a 514 nm Argon laser excitation to avoid europium excitation and luminescence. The Olympus BX41 confocal microscope coupled to a Jobin-Yvon T64000 spectrometer was used, the detector was a nitrogen-cooled CCD camera. Particles were deposited on a glass capillary tube mounted on a goniometer to control their orientation. Polarisation of the excitation and analyzed beam was controlled by dichroic sheet polarizers. Confocal luminescence spectroscopy used the same apparatus but the excitation wavelength was set to the 458 nm Argon laser line to excite Eu³⁺ cations. It was checked that pristine dickite particles were not luminescent.

Epifluorescence microscopy was performed on an Olympus BX51 system using a ViewColor III color CCD camera. The 365 nm mercury line of the excitation lamp was selected with appropriate filter, and luminescence of europium cations was recorded above 430 nm to collect the maximum of emitted light.

The XPS analyses were carried out with a Kratos Axis Ultra (Kratos Analytical, UK) spectrometer with a hemispherical energy analyser using a monochromatic AlK α source (1486.6 eV). As the delay-line detector allows a high count rate the power applied to the X-ray anode was reduced to 90 W so that the possible X-ray induced degradation of the sample was minimised. The instrument work function was calibrated to give a binding energy (BE) of 83.96 eV for the Au 4f_{7/2} line for metallic gold and the spectrometer dispersion was adjusted

to give a BE of 932.62 eV for Cu 2p_{3/2} line for metallic copper. The samples were attached to the sample holder and then evacuated overnight prior to analyses. The pressure in the analysis chamber during XPS analysis was in the low 10⁻⁹ mbar range. All spectra were recorded at a 90° take-off angle, the analysed area being currently a spot of about 700 µm wide but when necessary the analysed area was reduced to a spot of about 27 µm wide. Survey spectra were recorded with 1.0 eV step and 160 eV analyser pass energy and the high resolution regions with 0.05 eV step and 20 eV pass energy (instrumental resolution better than 0.5 eV). In both cases the hybrid lens mode was employed. Spectra were analysed using the Vision software from Kratos (Vision 2.2.0). A Shirley baseline was used for background subtraction.

Results and discussion.

X-Ray photoelectron spectra.

Figure 2 reports the XPS survey spectra of pristine dickite and SE sample particles (the same spectral features were obtained for SC sample). Table 1 collects atomic concentrations of the detected elements. Taking into account the atomic concentration of O, Al and Si atoms, results for pristine dickite sample lead to the following relative concentrations : O (70 %), Al (12 %) and Si (18 %). The atomic formula of dickite is Al₂Si₂O₅(OH)₄, which gives O(69,24%), Al=Si(15,38%). The slight difference between the measured values and the expected stoichiometric composition might come from either a low amount of impurities at the surface of dickite particles or a surface Si enrichment associated with SiO₄ terminal sheets of the particles. Indeed, XPS experiments have detected Zn, Na and K species in very small amounts, but no iron impurity (Table 1). When Eu³⁺ cation is sorbed on Dickite, XPS spectrum reveals the characteristic doublet of Eu_{3d} levels (Figure 2b). The Eu3d_{5/2} peak is found at 1125 eV (Table 1), in agreement with the value for Eu(III) sorbed species [4,33,34]. Furthermore one should notice that sorption experiments make the impurities to vanish, which indicates that these impurities were certainly present at the surface of dickite particles and not incorporated in the bulk. The spectrum also indicates the presence of chloride, on SE and SC samples as well. This may come from the surface precipitation of EuCl₃ or a surface complex (either inner or outer-sphere) of Eu³⁺ that includes chloride anions in the ligand sphere. Table 1 shows that the centrifugation step reduces the amount of Eu³⁺ and Cl⁻. This could indicate that centrifuging and rinsing with water can wash a surface precipitate. However when calculating the possible amount of (EuCl₃, nH₂O) precipitate, it appears that less than 12% of Eu³⁺ cations can be involved in the precipitation process for SE sample, and less than 14 % for SC sample. Consequently, a majority of europium cations are sorbed on dickite particles with less than 3 chloride atoms in the ligand sphere. It is tempting to postulate that surface precipitation is almost negligible in our working conditions, but caution is required. As shown below by epifluorescence microscopy, edges of dickite particles are mainly involved in the surface processes and the spectral resolution of the XPS apparatus is limited to ~27 µm. This resolution is not sufficient to separate the respective contributions of basal and edge planes. Consequently, surface precipitation localised on edge planes can not be excluded by XPS experiments. The second hypothesis to explain the decrease of europium and chloride amounts on particles after rinsing with water (SC sample) invokes a washing of outer-sphere complexes that are less efficiently bounded to surface of dickite. Other spectroscopic methods are required to try to rule out the precipitation hypothesis or the outer-sphere complex formation.

Luminescence experiments.

The luminescence of Eu^{3+} cation comes from f-f electronic transitions. Due to the shielding of the 4f electrons by 5s and 5p electrons, the electronic transitions are almost the same for free Eu^{3+} and Eu^{3+} incorporated into host matrices or sorbed on surfaces [26-29]. Large spin-orbit coupling significantly splits the manifold of the 4f orbitals. The electronic levels of Eu^{3+} cation are presented in the diagram of Figure 3 using the Russell-Sanders coupling scheme notation as usual in the literature [26-29]. The lowest electronic levels are the ${}^7\text{F}_j$ ($j=0$ to 4) levels, the degeneracy of the levels given by $2j+1$. Figure 3 also indicates the higher energetic levels and the energy brought about by light irradiation at 365 nm (for epifluorescence microscopy) and 458 nm (for luminescence spectroscopy). These excitation wavelengths excite Eu^{3+} to high energetic levels. Next, internal conversion occurs and the luminescence emission comes from the ${}^5\text{D}_0$ level to the ${}^7\text{F}_j$ ($j=0-4$) levels. These transitions are parity forbidden but the ligand field can relax this constraint when Eu^{3+} is sorbed on a solid surface [27, 28]. The ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition is said to be "hypersensitive" to the environment since its intensity strongly depends on the site symmetry around Eu^{3+} cation [26-29].

Figure 4 shows the luminescence observed through a $\times 100$ microscope objective after exciting dickite particles of the SE and SC samples. Excitation wavelength was the 365 nm emission line of a HBO lamp selected with appropriate filter. The luminescence was observed above 430 nm. The image clearly shows that luminescence is mainly emitted by Eu^{3+} cations sorbed or precipitated on the edge planes of particles. The exposure time for SC sample is one order of magnitude longer than for SE sample in epifluorescence microscopy, whereas XPS spectra have indicated that Eu(III) surface concentration is only about three times lower for SC sample. This suggests a partial change of the Eu^{3+} environment that would decrease the luminescence quantum yield of the cations in SC sample. For the two samples, basal planes are almost non luminescent, contrary to edge planes. It is very unlikely that Eu^{3+} cations were sorbed on basal planes but gave rise to almost no luminescence. One can reasonably conclude that Eu^{3+} is preferentially present on edge planes of dickite particles, either in a sorption or a precipitation state. In order to try to separate this two processes, luminescence spectroscopy was performed using a confocal microscope to obtain spectral information at the adequate spatial resolution.

Figure 5 reports the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ luminescence spectra obtained after exciting particles of the SE or SC samples with the 458 nm argon laser line. One should note that the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ emission band was very weak for the two samples, and its structure could not be determined due to a low signal-to-noise ratio. That is why Figure 5 only reports the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ emissive band. For SE sample, basal planes are featured by a 3 bands emission spectrum with a maximum emission wavelength at 612.5 nm, and two broad bands around 614 and 619 nm. When this sample is rinsed with a flow of distilled water, the luminescence peak centred at 612.5 nm disappears, a very broad luminescence band is obtained and the luminescence quantum yield strongly decreases, hence the need to multiply the spectrum intensity by 8 times in Figure 5a. Finally, the basal planes for SC sample give no luminescence at all. Turning to edge planes, SE sample leads to an emission spectrum featured by 3 main peaks at 612.8, 613.6 and 618.3 nm superimposed to a broad background that gives a shoulder around 620 nm. SC sample gives rise to a broad luminescence emission band centred around 615-616 nm and a weak band around 610 nm. The luminescence quantum yield is also lower than for SE sample (the spectrum has been multiplied 6 times in Figure 5b).

Luminescence emission measurements performed on hydrated EuCl_3 crystals have shown very similar peaks than those at 612.4 nm in Figure 5a and at 612.8, 613.6 and 618.3 nm in Figure 5b (data not shown). The fact that the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ band for SE sample presents

three well distinct peaks agree well with a high crystal field for Eu(III) species in a solid state [26-32]. Since the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ band is poorly observed, the site symmetry of europium should be very low within this precipitated phase. This may come from differences between local hydration states of the precipitate. SC sample shows a broad emission band with a considerable decrease of luminescence quantum yield, and the peaks observed with SE sample have disappeared. The lack of emission structure indicates a very low symmetry around Eu(III) cations or a broad distribution of complexes with different ligand spheres [26,28]. Luminescence spectroscopy thus gives a good hint that the main difference observed between SE and SC sample comes from a washing of surface precipitate, letting surface complexes at the edge sites of dickite particles. These surface complexes have chloride atoms in the ligand sphere of Eu(III) cations. This interpretation is coherent with XPS and epifluorescence results.

Raman spectroscopy.

Raman spectroscopy has been used to study the surface chemistry of the kaolinite group minerals [16-18]. The stretching of the OH hydroxyl groups of dickite or kaolinite are Raman active and interaction between OH groups and cations can be detected following the change of Raman intensity and wavenumber. Important structural information can thus be obtained after sorption of cations on dickite. The hydroxyl groups of the octahedral cage of Dickite are indicated in Figure 6, following the notation of Johnston *et al.* [17]. OH1 tags the less accessible hydroxyl groups that are sometimes designated as “inner hydroxyl groups” [18]. The three other groups are more or less engaged in hydrogen bonds with the neighbouring upper layer and are designated as “outer hydroxyl groups”. These three OH groups are the more accessible considering the basal plane (001) of dickite. Note however that inner groups OH1 can be accessible if the surface chemistry of lateral planes is considered. In that case, the crystal structure is truncated and the octahedral cage cut through various crystallographic planes, which may expose the OH1 groups. Raman spectroscopy of dickite was subject to several complementary studies in the literature, both experimental and theoretical [16-25]. Nowadays a rather comprehensive explanation is available for the interpretation of the spectra in the OH-stretching region (i.e. 3600-3750 cm^{-1} for dickite). The vibrational scheme strongly depends on the polarization of the incident laser electric field and the relative orientation of dickite particles towards this field. Figure 7 reports the Raman spectra of well oriented pristine dickite particles in the hydroxyl stretching region. The spectra perfectly agree with those previously reported in the literature [16-18] and the attribution of the vibrational modes can be confidently performed, as indicated in Figure 7. The band observed at 3624-3627 cm^{-1} is attributed to the OH1 stretching mode. At 3645 and 3656 cm^{-1} are respectively collected the in-phase TO and LO phonons of the coupled OH2 and OH4 stretching modes [18], the mode at 3645 cm^{-1} being the predominant one in the (bc'c'b) spectrum. Finally the OH3 stretching mode is measured at 3708-3712 cm^{-1} .

Figure 8 compares the Raman spectra of pristine dickite and SC sample oriented particles, both in the OH stretching region and in the low wavenumber region (below 1200 cm^{-1}). This latter region was less investigated in the literature but can bring about supplemental information concerning the actual structure of surface complexes. Note that in the present study, particles before and after europium sorption were rigorously oriented to avoid any artefact coming from a slight tilt towards the electric field of the incident laser radiation. It ensures that the spectral changes noticeable in Figure 8 are the sole consequence of europium sorption. The SE sample was not investigated by Raman spectroscopy to avoid spectral changes coming from surface precipitates. For basal crystallographic planes, there were almost no spectral change between pristine particles and sorbed SC sample (data not

shown). As a consequence, Figure 8 only reports several spectra monitored at the (010) edge planes of particles, where epifluorescence microscopy and luminescence spectroscopy have evidenced europium sorption.

Figure 8 indicates that OH stretching modes are slightly affected by europium sorption. The changes mainly concern the relative intensity of the OH₂, OH₄ and OH₃ stretching modes. For the bc'c' $\bar{b}$ spectrum, a new shoulder was found near 3695 cm⁻¹. This observation was reproducible but the intensity of this new vibrational mode considerably changed from one sorbed particle to another. This new mode might come from OH₃ groups directly engaged in the ligand sphere of Eu(III) cation for inner-sphere surface complexes. The balance between outer and inner-sphere complexes may vary from one particle to another, which would explain the change of this band intensity depending on the particle under investigation. The structural lattice modes in the baab $\bar{b}$ spectra of Figure 8 also bring about interesting information concerning the localisation of sorbed europium species. The bands at 411, 420, 437 and 462 cm⁻¹ are all relevant to the $\nu_2(e)$ and $\nu_4(f_2)$ vibrational modes of SiO₄ tetrahedrons [16]. These modes are affected by europium sorption, whereas the mode at 200 cm⁻¹, attributed to the $\nu_2(e)$ vibrational mode of AlO₆ octahedron [16], seems to remain unaffected. Other spectral changes are observed at 794 and 916 cm⁻¹, which are attributed to the OH translation and libration modes [16].

These facts confirm the presence of inner-sphere complexes of europium species at the edge planes of dickite particles for the SC sample. They suggest that hydroxyl groups are involved in these inner-sphere complexes and that europium species disturb more the SiO₄ tetrahedrons than the AlO₆ octahedrons. The results also confirm the crucial importance of edge site for the sorption and/or surface precipitation phenomenon [35-40]. This distinctiveness of edge sites arises from the cut of the crystallographic lattice and the corresponding creation of accessible hydroxyl groups and change of protonation state of lateral oxygen atoms [35, 36]. Any surface complexation model should then explicitly incorporate the reactive area formed by edge planes of clay minerals [37].

Conclusion.

The specific reactivity of the edge sites of dickite particles related to the surface precipitation and complexation of Eu(III) species has been evidenced by XPS, Raman and luminescence spectroscopies. Surface complexes are more probably inner-sphere and involve chloride atoms in the ligand sphere of Eu(III). They are localised at the edge sites of dickite particles, and mainly disturb the OH₂, OH₄ and OH₃ hydroxyl groups and the silica tetrahedrons of the dickite lattice. The symmetry around sorbed europium species is found to be low and the distribution of surface complexes wide, corresponding to rather heterogeneous surface processes. In order to precise more accurately the structure of these surface complexes, site-selective excitation with a tuneable laser source is required. Such work is currently in progress in our laboratory. Moreover, in order to collect signals more specific from the surface of particles, optical non linear spectroscopies such as second harmonic [41, 42] or sum frequency generation [43] will be employed. The sensitivity of these techniques will be useful to decrease the europium concentration in solution, with the hope to simplify the distribution of observed surface complexes.

- [1] F. Coppin, G. Berger, A. Bauer, S. Castet, M. Loubet, Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite, *Chem. Geol.* 182 (2002), 57–68.
- [2] C.J. Chisholm-Brause, J.M. Berg, K.M. Little, R.A. Matzner, D.E. Morris, Uranyl sorption by smectites: spectroscopic assessment of thermodynamic modeling, *J. Colloid Interface Sci.* 277 (2004) 366–382.
- [3] A. Bauer, T. Rabung, F. Claret, T. Schäfer, G. Buckau, T. Fanghänel, Influence of temperature on sorption of europium onto smectite: The role of organic contaminants, *Appl. Clay Sci.* 30 (2005) 1– 10.
- [4] A. Kowal-Fouchard, R. Drot, E. Simoni, N. Marmier, F. Fromage, J.-J. Ehrhardt, Structural identification of europium(III) adsorption complexes on montmorillonite, *New J. Chem.*, 28 (2004), 864-869.
- [5] Y. Takahashi, T. Kimura, Y. Kato, Y. Minai, Speciation of Europium(III) sorbed on a montmorillonite surface in the presence of polycarboxylic acid by laser-induced fluorescence spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 4016-4021.
- [6] M.H. Bradbury, B. Baeyens, Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (2002) 2325-2334.
- [7] A. Naveau, F. Monteil-Rivera, J. Dumonceau, H. Catalette, E. Simoni, Sorption of Sr(II) and Eu(III) onto pyrite under different redox potential conditions, *J. Colloid Interface Sci.* 293 (2006) 27–35.
- [8] B. Piriou, M. Fedoroff, J. Jeanjean, L. Bercis, Characterization of the Sorption of Europium(III) on Calcite by Site-Selective and Time-Resolved Luminescence Spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.* 194 (1997), 440–447.
- [9] M. Schlegel, I. Pointeau, N. Coreau, P. Reiller, Mechanism of Europium Retention by Calcium Silicate Hydrates: An EXAFS Study, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), 3568-3573.
- [10] J. Antits, T. Stumpf, T. Rabung, E. Wieland, T. Fanghänel, Uptake of Cm(III) and Eu(III) by Calcium Silicate Hydrates: A Solution Chemistry and Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), 3568-3573.
- [11] T. Rabung, H. Geckeis, J.I. Kim, H.P. Beck, Sorption of Eu(III) on a natural hematite: application of a surface complexation model, *J. Colloid Interface Sci.* 208 (1998) 153-161.
- [12] H. Catalette, J. Dumonceau, P. Ollar, Sorption of cesium, barium and europium on magnetite, *J. Contam. Hydrol.* 35 (1998) 151-159.
- [13] R. Drot, E. Simoni, M. Alnot, J.- J. Ehrhardt, Structural Environment of Uranium (VI) and Europium (III) Species Sorbed onto Phosphate Surfaces: XPS and Optical Spectroscopy Studies, *J. Colloid Interface Sci.* 205 (1998), 410–416.

- [14] G. Montavon, T. Rabung, H. Geckeis, B. Grambow, Interaction of Eu(III)/Cm(III) with Alumina-Bound Poly(acrylic acid): Sorption, Desorption, and Spectroscopic Studies, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004), 4312-4318.
- [15] C. Alliot, L. Bion, F. Mercier, P. Toulhoat, Effect of aqueous acetic, oxalic, and carbonic acids on the adsorption of europium(III) onto α -alumina, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 573-581.
- [16] R.L. Frost, T.H. Tran, L. Rintoul, J. Kristof, Raman microscopy of dickite, kaolinite and their intercalates, *Analyst* 123 (1998), 611-616.
- [17] C.T. Johnston, J. Helsen, R.A. Schoonheydt, D.L. Bish, S.F. Agnew, Single-crystal Raman spectroscopic study of dickite, *Am. Miner.* 83 (1998), 75-84.
- [18] S. Shoval, S. Yariv, K.H. Michaelian, M. Boudeulle, G. Panczer, Hydroxyl-stretching bands in curve-fitted micro-Raman, photoacoustic and transmission infrared spectra of dickite from Ste-Claire, Pennsylvania, *Clay Clay Miner.* 49 (2001) 347-354.
- [19] M. Zamama, M. Knidiri, IR study of dickite-formamide intercalate, *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* 56 (2000) 1139-1147.
- [20] M. Zamama, A. Burneau, R. Mokhlisse, IR study of deuterated dickite-DMSO intercalate: $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{-CH}_3\text{SOCH}_3)$. Effect of particle size on hydroxyl stretching frequencies, *Spectroc. Acta* 51A (1995), 101-108.
- [21] E. Balan, T. Allard, G. Morin, G. Calas, Incorporation of Cr^{3+} in dickite: a spectroscopic study, *Phys. Chem. Miner.* 29 (2002), 273-279.
- [22] V.C. Farmer, Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite, *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* 56 (2000) 927-930.
- [23] L. Benco, D. Tunega, J. Hafner, H. Lischka, Orientation of OH groups in kaolinite and dickite: Ab initio molecular dynamics study, *Am. Miner.* 86 (2001), 1057-1065.
- [24] L. Benco, D. Tunega, J. Hafner, H. Lischka, Ab initio density functional theory applied to the structure and proton dynamics of clays, *Chem. Phys. Lett.* 333 (2001) 479-484.
- [25] E. Balan, M. Lazzeri, A.M. Saitta, T. Allard, Y. Fuchs, F. Mauri, First-principles study of OH-stretching modes in kaolinite, dickite and nacrite, *Am. Miner.* 90 (2005) 50-60.
- [26] F.S. Richardson, Terbium(IV) and Europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems, *Chem. Rev.* 82 (1982) 541-552.
- [27] J. Grausem, M. Dossot, S. Cremel, B. Humbert, F. Viala, P. Mauchien, Local Heterogeneity for a Eu^{3+} -Doped Glass Evidenced by Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy Coupled to Scanning Near-Field Optical Microscopy, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11259-11266.

- [28] X.Y. Chen, G.K. Liu, The standard and anomalous crystal-field spectra of Eu^{3+} , *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 419–428.
- [29] G. Vicentini, L.B. Zinner, J. Zukerman-Schpector, K. Zinner, Luminescence and structure of europium compounds, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 353–382.
- [30] G.R. Choppin, D.R. Peterman, Applications of lanthanide spectroscopy to solution studies of coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.* 174 (1998) 283–299.
- [31] L. Tilken, K. Randall, J. Sun, M.T. Berry, P. S. May, T. Yamase, Spectroscopic Evidence for Equilibrium between Eight- and Nine-Coordinate $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ Species in 0.1 M $\text{EuCl}_3(\text{aq})$, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 6624–6628.
- [32] M. J. Lochhead, P. R. Wamsley, K. L. Bray, Luminescence Spectroscopy of Europium(III) Nitrate, Chloride, and Perchlorate in Mixed Ethanol-Water Solutions, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2000–2003.
- [33] Z. Liu, J. Zhang, B. Han, J. Du, T. Mu, Y. Wang, Z. Sun, Solvothermal synthesis of mesoporous Eu_2O_3 – TiO_2 composites, *Microporous Mesoporous Mat.* 81 (2005) 169–174.
- [34] F. Mercier, C. Alliot, L. Bion, N. Thromat, P. Toulhoat, XPS study of Eu(III) coordination compounds: Core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds $\text{Eu}_m\text{X}_x\text{O}_y$, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 150 (2006) 21–26.
- [35] Y. Wang, H. Gao, Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs), *J. Colloid Interface Sci.* 301 (2006) 19–26.
- [36] S.V. Churakov, Ab Initio Study of Sorption on Pyrophyllite: Structure and Acidity of the Edge Sites, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4135–4146.
- [37] I. Heidmann, I. Christl, C. Leu, R. Kretzschmar, Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling, *J. Colloid Interface Sci.* 282 (2005) 270–282.
- [38] T. Shahwan, D. Akar, A.E. Eroglu, Physicochemical characterization of the retardation of aqueous Cs^+ ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals, *J. Colloid Interface Sci.* 285 (2005) 9–17.
- [39] T. Stumpf, A. Bauer, F. Coppin, J.I. Kim, Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study of the Sorption of Cm(III) onto Smectite and Kaolinite, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3691–3694.
- [40] M. L. Schlegel, A. Manceau, Evidence for the nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on montmorillonite, *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (2006) 901–917.
- [41] M. Dossot, S. Cremel, J. Vandenborre, J. Grausem, B. Humbert, R. Drot, E. Simoni, Sorption of Uranyl Cations on a Rutile (001) Single Crystal Monitored by Surface Second-Harmonic Generation, *Langmuir* 22 (2006) 140–147.

[42] K.B. Eisenthal, Second Harmonic Spectroscopy of Aqueous Nano- and Microparticle Interfaces, Chem. Rev. 106 (2006) 1462-1477.

[43] C.-Y. Wang, H. Groenzin, M.J. Shultz, Molecular Species on Nanoparticulate Anatase TiO₂ Film Detected by Sum Frequency Generation: Trace Hydrocarbons and Hydroxyl Groups, Langmuir 19 (2003) 7330-7334.

Table 1: Atomic concentrations on the surface of Dickite particles before and after contact with EuCl₃ solutions (pH = 5.4, 72 hours contact time, [Eu³⁺] = 10⁻² mol L⁻¹) determined by XPS.

	Pristine Dickite		SE Sample (no centrifugation)		SC Sample (with centrifugation)	
	B E (eV)	Atomic Conc (%)	B E (eV)	Atomic Conc (%)	B E (eV)	Atomic Conc (%)
Eu 3d 5/2	X	X	1134.75	2	1135.25	0.8
Na 1s	1071.9	0.3	X	X	X	X
Zn 2p 3/2	1022.1	0.3	X	X	X	X
O 1s	531.7	55	531.75	49	531.85	46
N 1s	399.9	1	399.85	1	399.85	1
C 1s	284.6	20	284.6	26	284.6	31
K 2p	293.3	0.3	X	X	X	X
Cl 2p	X	X	198.15	0.8	198.25	0.3
Si 2p	102.7	14	102.65	10	102.65	11
Al 2p	74.3	9	74.25	11	74.25	10

Figure 1: SEM image of the dickite hexagonal particles showing basal and edge planes.

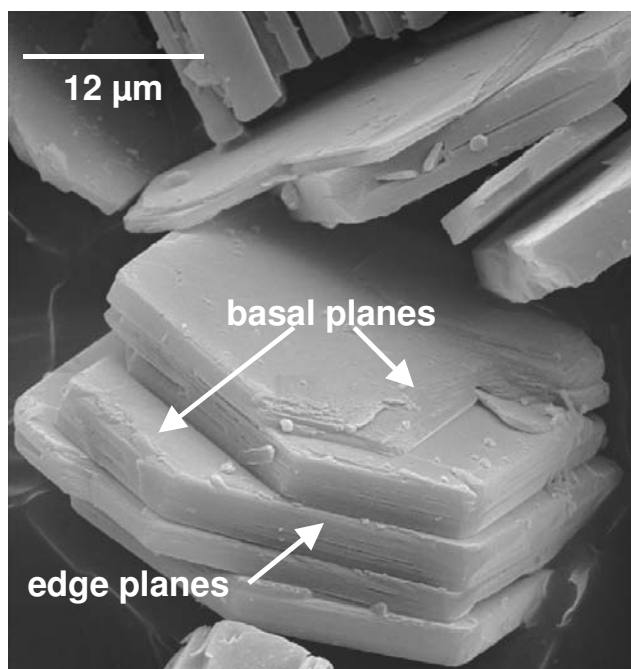


Figure 2: Typical XPS survey spectra of pristine dickite and dickite/Eu³⁺ SE sample.

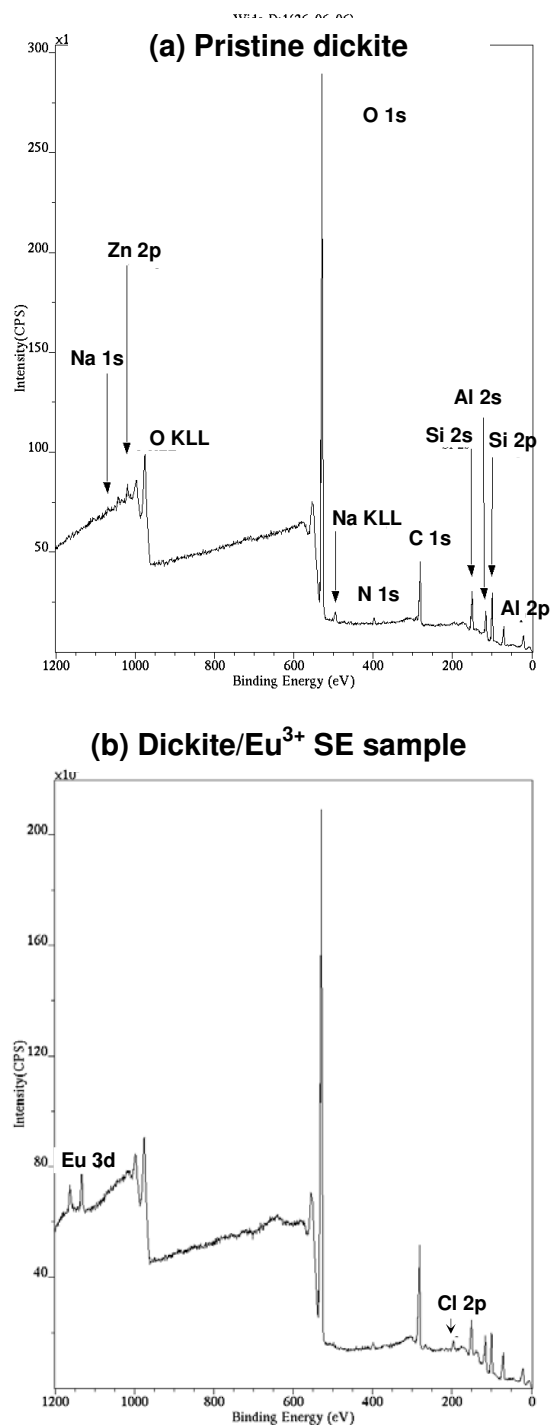


Figure 3: Electronic levels of Eu^{3+} cation.

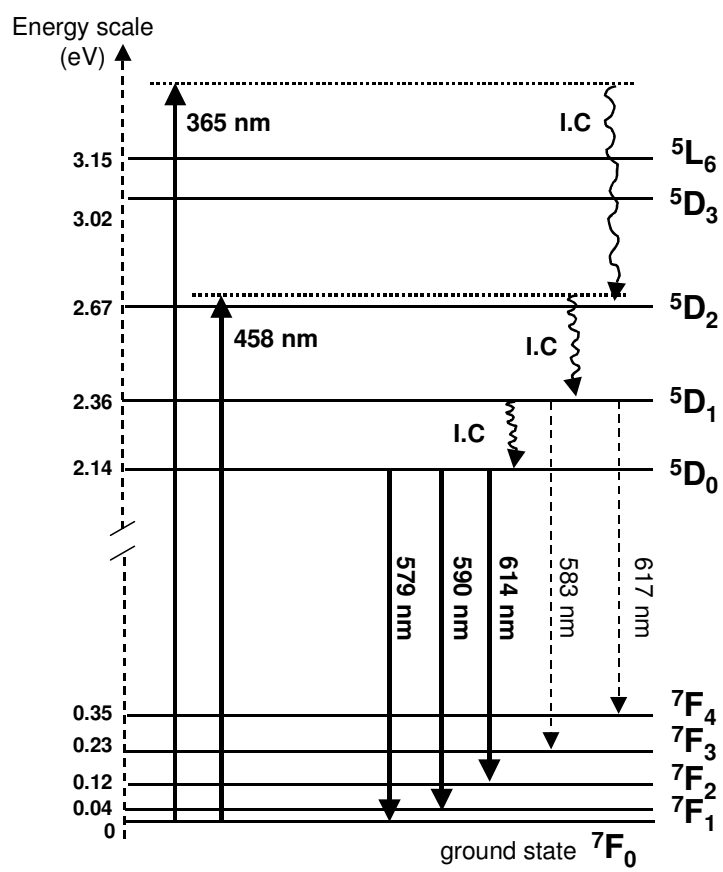
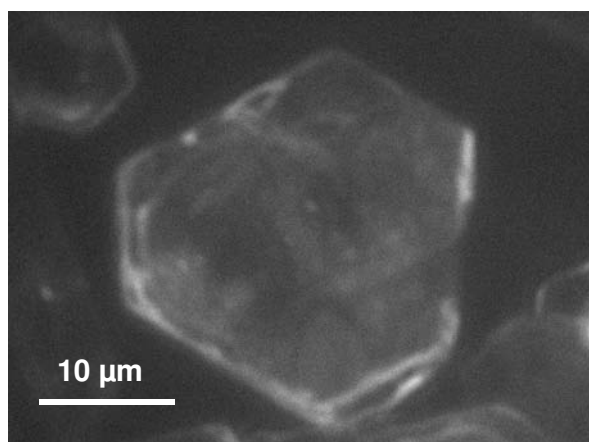


Figure 4: Epifluorescence microscopy of dickite particles after 72 h contact time with a solution containing EuCl_3 at $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, and $\text{pH} = 5.4$. Excitation wavelength 365 nm, fluorescence detected above 420 nm. (a) SE sample, exposure time 750 ms (b) SC sample, exposure time 10 s.

(a) SE sample



(b) SC sample

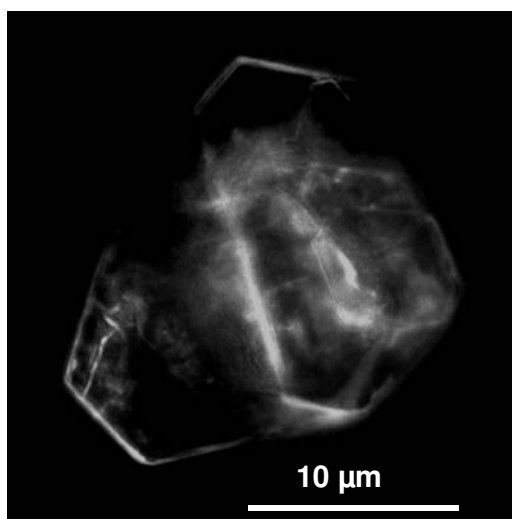


Figure 5: The $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ luminescence spectra of the Dickite/ Eu^{3+} samples. Excitation with the 458 nm argon laser line.

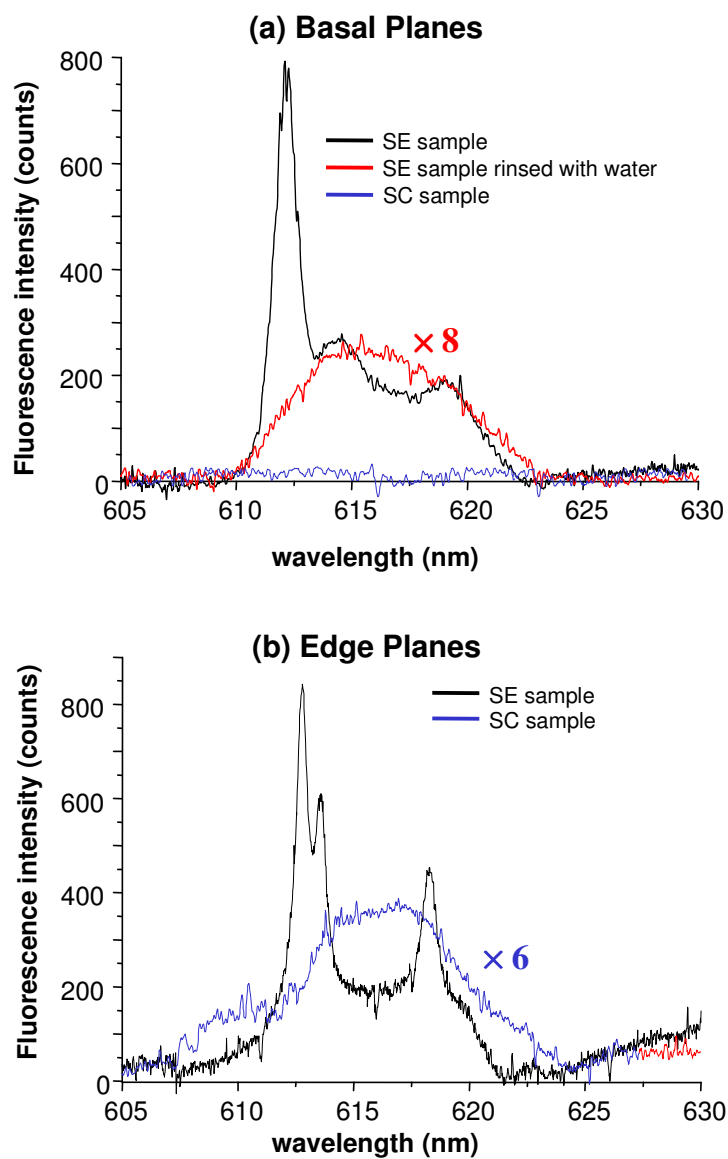


Figure 6: The octahedral cage of dickite and numbering of the hydroxyl groups.

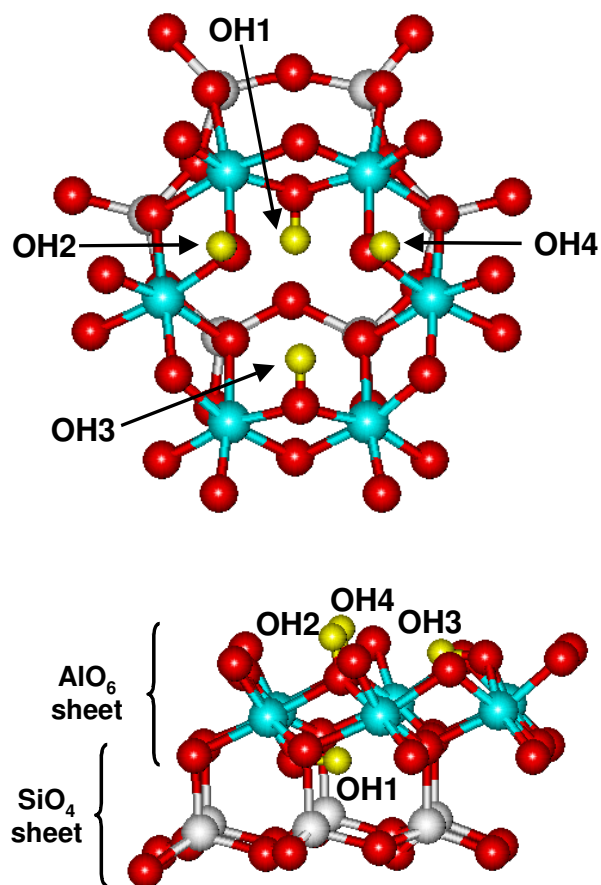


Figure 7: Raman spectra in the OH stretching region for several orientations of pristine dickite particles. Orientation and polarizations are indicated following the Porto notation [16-18].

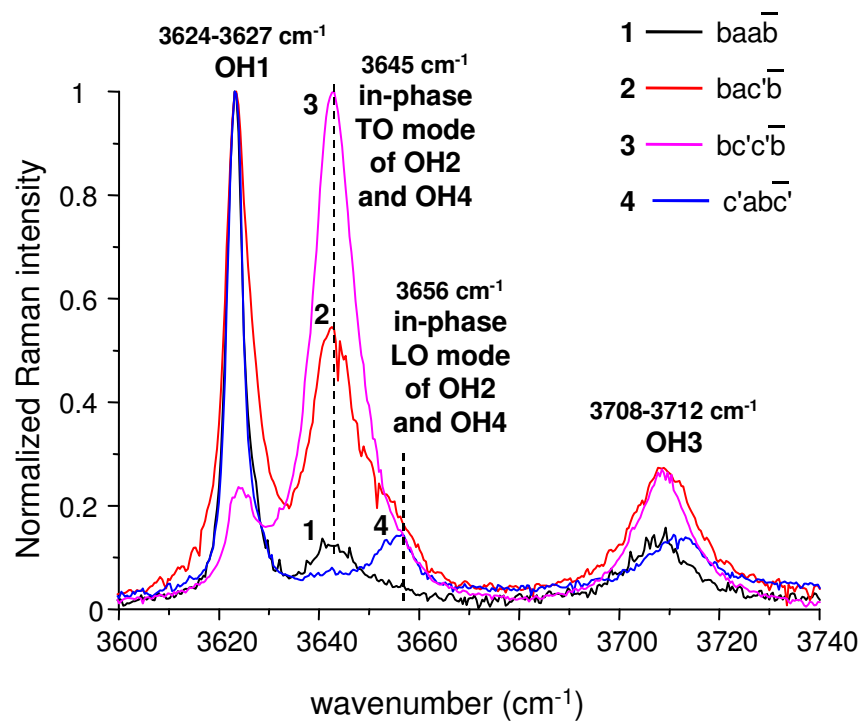
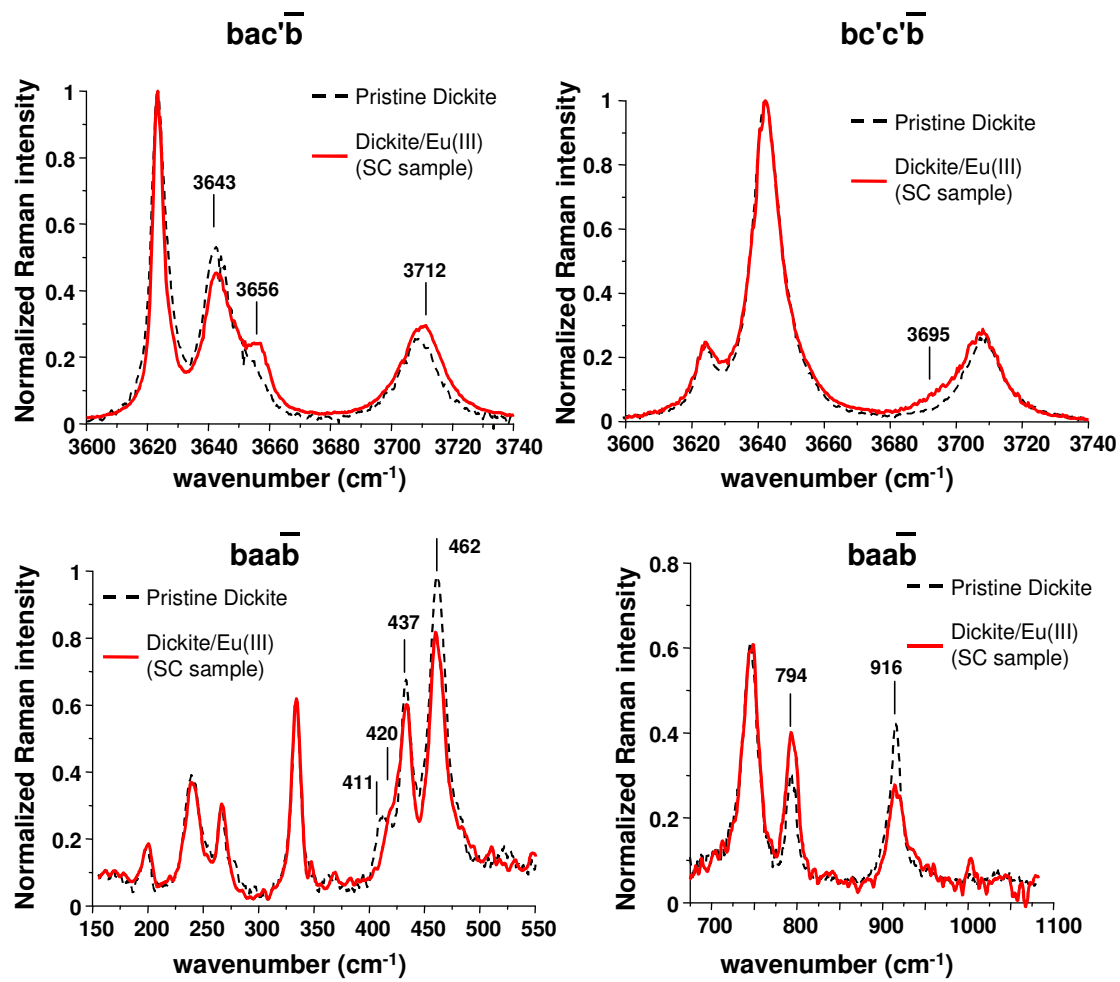


Figure 8: Raman spectra for pristine dickite and dickite/Eu³⁺ SC sample. Orientation and polarization are indicated following the Porto notation [16-18].



Conclusion générale

Le but principal de ces travaux de thèse était d'apporter des informations nouvelles et originales sur le système oxo-anions du sélénium/ TiO_2 rutile. Ce système étant largement méconnu compte-tenu du très faible nombre de publications s'y rapportant.

La démarche intellectuelle employée a consistée en l'étude préliminaire de la surface hydratée des monocristaux de rutile TiO_2 . Les étapes suivantes se sont focalisées sur l'étude à l'échelle macroscopique et microscopique de la sorption des oxo-anions sur les monocristaux puis sur les poudres polycristallines. Cette démarche s'inscrivant dans une logique de complication progressive du système, chaque étape apportant des informations permettant de mieux aborder l'étape suivante.

L'étude des faces cristallines (110) et (001) du rutile, principalement par spectroscopies XPS et Raman, a apportée des résultats originaux. Face au problème récurant de contamination par de la matière organique des surface d'oxydes, un protocole de nettoyage par calcination et recuit a été élaboré et son efficacité prouvée tant au niveau quantitatif (réduction notable du taux de carbone en surface) qu'au niveau qualitatif (aucune reconstruction majeure de surface n'a été observé par analyse en diffusion Raman polarisée). L'étude XPS en résolution angulaire de l'état d'hydroxylation des atomes d'oxygènes de surface en fonction de la température, du pH et de la face cristalline est une approche originale nécessitant l'attribution et la quantification des composantes de surface. Elle a permis de mettre en évidence des disparités et des différences de réactivité, notamment vis-à-vis de l'eau moléculaire adsorbée, d'une face à l'autre.

Une étude exhaustive des charges de surface des poudres de TiO_2 en solution en fonction du sel de fond et de la force ionique a également été réalisée permettant de mettre en évidence des différences de comportement entre les ions chlorure et le chlorate. Ce dernier est apparu comme étant le plus indifférent des deux vis-à-vis de la surface de l'oxyde. Ces données pourront être utilisées dans le cadre de l'ANR MIDIS pour contraindre certains paramètres des modélisations au cours de l'approche dynamique en colonne de ce système.

L'étude de la sorption des oxo-anions du sélénium sur les monocristaux et poudre a permis de mettre en évidence des différences notables de comportements entre le Se(IV) et le Se(VI) . Il apparaît que le Se(VI) se comporte comme le sulfate en montrant une forte mobilité et un faible taux de sorption contrairement au Se(IV) qui montre un taux de rétention sur poudre en moyenne 4 à 5 fois supérieur. Les sorptions de ces composés ont été quantifiées par la réalisation de cinétiques et isothermes d'adsorption. Une étude systématique de l'adsorption en fonction du sel de fond et de sa concentration a été réalisée.

Cependant, il n'a pas été possible de récolter suffisamment d'informations spectroscopiques pour pouvoir proposer des mécanismes de sorption et identifier assurément des sites de sorption à la surface du dioxyde de titane. Ceci résulte principalement des problèmes de recouvrement de spectres en spectroscopie vibrationnelle entre le substrat, l'adsorbat et dans certaines conditions le sel de fond. Néanmoins, les résultats obtenus ouvrent de grandes perspectives de recherche à cours terme dans le cadre de l'ANR MIDIS. L'identification du type de complexe de surface (sphère interne ou sphère externe) sera réalisée par d'autres techniques complémentaires. Ces techniques seront principalement l'EXAFS (CEA Marcoule) et les études dynamiques en colonnes (LSGC Nancy) permettant de réaliser des courbes de percées, des programmes de sorption/désorption en fonction du pH et ainsi d'accéder à des informations pertinentes sur la nature des complexes de surfaces des oxo-anions sorbés sur la surface de TiO_2 .

De surcroît, un phénomène inattendu de photoréduction du Se(VI) en Se(IV) à la surface du rutile a été mis en évidence. Ces résultats sont très prometteurs lorsque l'on se place dans une optique de remédiation par immobilisation en surface de ces composés polluants. Ceci ouvre tout un pan de recherche sur le contrôle, la quantification et la compréhension des processus sous-jacents de ce phénomène de photoréduction, des résultats encourageants ont d'ores et déjà été trouvés sur des films de TiO_2 en utilisant la technique de Microscopie électrochimique développée au laboratoire (M. Etienne, équipe ELAN).

Les résultats intéressants obtenus sur le système Uranyle/ TiO_2 par Spectroscopie non-linéaire de génération de Seconde Harmonique encouragent à appliquer cette technique à d'autres systèmes. Ceci va désormais être possible avec l'utilisation d'un dispositif optique (Oscillateur Paramétrique Optique) permettant de faire varier la longueur d'onde d'excitation dans une large gamme IR-visible. Ceci permettra de fait de trouver les conditions d'analyse résonnante optimales propres à chaque système.

Une autre technique non-linéaire potentiellement utilisable pour caractériser notamment les groupements hydroxyles de surface et leur perturbation suite à une sorption est la spectroscopie de Génération de Somme de Fréquence (GSF).

La seconde partie de ce mémoire de thèse est dédiée à des travaux prospectifs sur des systèmes originaux à forte implication environnementale. Grâce à des techniques spectroscopiques avancées telles que la fluorescence en champ proche, des hétérogénéités réactionnelles du cation Eu^{3+} ont été mises en évidence à l'échelle micronique voire sub-micronique sur deux systèmes de référence distincts. Le premier système, Eu^{3+} dans une matrice verre, a démontré la pertinence de la spectroscopie de fluorescence en champ proche pour la collecte d'informations structurales à l'échelle sub-micronique. La seconde étude concernant la sorption du cation Eu^{3+} sur la dickite a montré une importante hétérogénéité réactionnelle de ce support kaolinique en fonction de ses faces. Ceci ouvre une importante perspective d'étude de ce système en champ proche.

Annexes

Annexe 1 : Spectroscopie Raman

Les spectres Raman sont enregistrés en mode triple soustractif avec un spectromètre de modèle Jobin-Yvon Raman T64000 à détecteur CCD multi-canaux refroidi à l'azote liquide. Le signal de diffusion Raman est récolté à 180° via un microscope confocal équipé d'un objectif $\times 100$ d'ouverture numérique 0,95. Avec une telle configuration, la résolution spatiale latérale théorique est de $0,24\text{ }\mu\text{m}$ et la résolution spatiale axiale théorique est de $0,78\text{ }\mu\text{m}$.

La source d'excitation est :

- Soit un laser Argon à 514 nm (Stabilite 2017, Spectra Physics)
- Soit un laser He-Ne à 633 nm

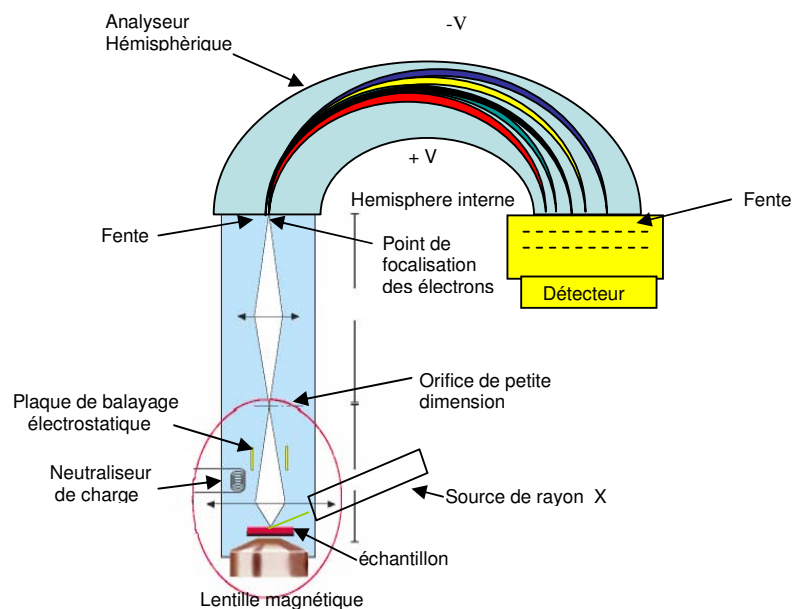
Annexe 2 : Spectroscopie XPS

La spectroscopie de photoélectron est une méthode de base, à la fois quantitative et qualitative, d'analyse de surface fondée sur l'émission d'électrons sous irradiation de rayonnement X monochromatique (source $\text{AlK}\alpha$ à 1486.6 eV).

Le photoélectron éjecté, lors de l'interaction de photons d'énergie suffisante avec la matière, pénètre dans un analyseur hémisphérique par l'intermédiaire d'un dispositif de focalisation électrostatique. Ce photoélectron est ensuite soumis à un champ électrostatique à l'intérieur de cet analyseur hémisphérique où un environnement ultravide a été préalablement établi.

Il suffira donc de balayer le potentiel, pour balayer les énergies cinétiques, dévier les électrons de leur trajectoire et en fonction de leur énergie, remonter à l'énergie de l'orbitale d'où a été éjecté l'électron. Cette énergie dépend de la nature de l'atome ayant perdu cet électron d'où une analyse élémentaire en surface de l'échantillon.

L'appareil, est un Kratos, ULTRA AXIS 320. Le schéma de principe est indiqué ci-dessus.



Les spectres sont obtenus avec une énergie de canon X égale à 90W. La pression dans la chambre d'analyse est de l'ordre de 10^{-9} mbar. En incidence normale, la zone d'échantillon analysée est de l'ordre de la centaine de micron. Les spectres sont traités par le logiciel Kratos (Vision 2.2.0) ou avec le logiciel Origin 6.1. La soustraction de la ligne de base se fait grâce à une fonction de type Shirley. Les pics sont ajustés et décomposés au moyen de fonctions Gausienne-Lorentzienne (60-40%).

Annexe 3 : Spectroscopie Infra-rouge

Le spectromètre utilisé est un Perkin Elmer 2000 FTIR, équipé d'un détecteur en sulfate de triglycine deutériée (DTGS), d'une séparatrice en bromure de potassium et d'une source globalar. La résolution de l'appareil est de 4 cm^{-1} et le spectre de référence (I_0) est enregistré sur une référence en KBr à température et pression ambiante.

Le spectre est obtenu en mode réflexion diffuse (DRIFT pour Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform).

