



**HAL**  
open science

# Nanotubes d'imogolite et propriétés de l'eau confinée : organisation, structure et dynamique

Mohamed Salah Amara

► **To cite this version:**

Mohamed Salah Amara. Nanotubes d'imogolite et propriétés de l'eau confinée : organisation, structure et dynamique. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112400 . tel-01249568

**HAL Id: tel-01249568**

**<https://theses.hal.science/tel-01249568>**

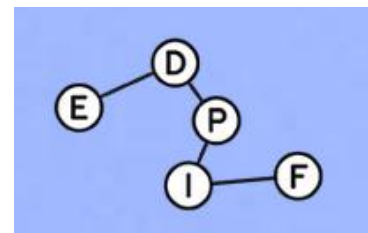
Submitted on 4 Jan 2016

**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.



Comprendre le monde,  
construire l'avenir®



UNIVERSITÉ PARIS-SUD

École Doctorale 564 :  
PHYSIQUE DE LA RÉGION ÎLE-DE-FRANCE

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES SOLIDES

THÈSE DE DOCTORAT

PHYSIQUE

par

Mohamed Salah Amara

Nanotubes d'imogolite et propriétés de l'eau  
confinée :  
organisation, structure et dynamique

Date de soutenance : 15/12/2014

Composition du jury :

Directrice de thèse :	Mme Pascale Launois	Docteur (LPS, Orsay)
Co-directeur de thèse :	Mr Antoine Thill	Docteur (LIONS, Saclay)
Présidente du jury :	Mme Odile Stéphan	Professeur (LPS, Orsay)
Rapporteurs :	Mme Jocelyne Brendlé	Professeur (IRJBD, Mulhouse)
	Mr Laurent Michot	Docteur (PhENix, Paris)
Examineurs :	Mr Lyderic Bocquet	Professeur (LPS-ENS, Paris)
	Mr Stéphane Rols	Docteur (ILL, Grenoble)





# Remerciements

Au terme de ces années de doctorat, j'éprouve une sincère gratitude avec un enthousiasme certain envers tous ceux qui ont participé à l'achèvement de ce travail et que je tiens ici à les remercier. Durant cette thèse, j'ai bénéficié d'un financement C'Nano de la région Ile de France ; mon premier remerciement va donc à cet organisme sans lequel cette thèse n'aurait pu se faire. Ce travail n'aurait pas été possible non plus sans les membres du Laboratoire de Physique des Solides (LPS) et le Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS), autant les scientifiques que les groupes supports et administratifs, qui m'ont permis de m'intégrer rapidement et de réaliser mes projets.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury, en particulier, Jocelyne Brendlé et Laurent Michot pour l'attention qu'ils ont portée à mes travaux en me faisant l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse. Que soient remerciés les autres jurés, Odile Stéphan, présidente du jury, et Stéphane Rols, sans oublier Monsieur Lyderic Bocquet qui a accepté d'être examinateur de cette thèse, mais qui n'a pas pu être présent le jour de la soutenance à cause de problèmes de santé. Soyez assurés de mon attachement et de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à ma directrice de thèse, Pascale Launois, qui fut au cours de ces années de thèse bien plus qu'une directrice. Tu as dirigé ma thèse avec beaucoup de patience et tu as dédié beaucoup de temps à mon travail en étant toujours très disponible malgré ton emploi du temps trop chargé, et venant très souvent me chercher pour discuter, ce qui m'a énormément encouragé. J'ai également bénéficié durant ce travail de ta curiosité scientifique et de ton enthousiasme, de ton dynamisme et de ton efficacité certaine. J'ai énormément appris à tes côtés !

Je n'oublierai pas non plus ton soutien moral ininterrompu et tes nombreux conseils tout le long des moments de doute pendant la thèse, et bien avant pendant mon stage de master II. Merci pour tout !

Cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est sans les échantillons d'imogolite que j'ai réalisés lors de mes séjours au LIONS. Mes pensées vont donc à mon co-directeur de thèse, Antoine Thill, avec qui j'ai découvert la joie de la chimie. Entre le travail de paillasse effectué dans les meilleures conditions possibles et nos discussions, j'ai beaucoup apprécié ton inépuisable enthousiasme, ta disponibilité et tes grandes compétences qui m'ont permis d'élargir mes connaissances et de maîtriser la synthèse de mes échantillons. J'ai énormément appris à tes côtés, merci pour tout !

Depuis le début de mon stage au LPS et durant toute ma thèse, Stéphane Rouzière et Erwan

Paineau étaient toujours présents pour discuter des plans des expériences et des analyses de tous les travaux effectués, jusqu'à la relecture sérieuse et approfondie des différentes versions préliminaires du manuscrit. C'est le moment pour vous remercier chaudement pour tous vos apports scientifiques à cette thèse et pour votre disponibilité chaque fois que je venais vous solliciter, ainsi que pour vos multiples encouragements. Soyez assurés de mon attachement et de ma profonde gratitude!

Ces années de doctorat ont été l'occasion de nombreuses collaborations, je cite notamment celle menée avec Stéphane Rols à l'ILL à Grenoble. Je lui adresse à l'issue de ce travail un très grand merci et je lui suis reconnaissant d'avoir participé à toutes les expériences et analyses de diffusion neutronique effectuées pendant ce travail. Je me dois également de le remercier pour les multiples échanges et discussions "à distance", et aussi pour m'avoir accueilli à plusieurs reprises à l'ILL pour "débroussailler" certaines données expérimentales, avec une envie et une volonté de partage enthousiasmante. Je mesure à sa juste valeur le temps qu'il m'a accordé, et c'est un honneur de le compter parmi les membres de mon jury.

Je remercie également Maria Bacia-Verloop et Benoit Gallet pour leur accueil et leur aide pendant mes expériences de cryo-TEM à L'IBS à Grenoble, et Andrea Orecchini pour son support lors des expériences de diffusion neutronique. J'adresse aussi mes remerciements à Marie-Eve M Krapf et Béatrice Guiose pour leur participation à des degrés divers à cette thèse, à Philippe Joly et Olivier Taché pour leur patience chaque fois que je les ai embêtés quand il y avait un problème sur l'anode ou sur l'optique des expériences de diffusion des rayons X au laboratoire. Je tiens à remercier aussi Denis Petermann, Pierre-Antoine Albouy, Gilles Guillier et Colin Bousige pour leurs "coups de main" durant ce travail, Céline Mariette, Luc Belloni, Olivier Spalla et toute l'équipe de l'ANR HIMO2 pour nos riches discussions.

Je voudrais maintenant saluer tous ceux avec qui j'ai échangé au fil de ces trois années : Sumanta, Debasish, Cansu, Nicolas, Victor, Julien, Stéphanie, Céline, Alexane, Blaise et tous les post-docs et thésards de LPS et de LIONS que je n'ai pas pu citer. J'adresse aussi toute ma gratitude à mes amis Mehdi, Tarek, Issam, Azer, Riadh, Haikel, Ramy, Ibtihel, Mohamed Hédi avec qui j'ai partagé des bons moments en dehors de mon temps au laboratoire. Une mention spéciale va à Marwa et Imed pour leur aide avant et au cours de ma soutenance.

Et pour la fin, le meilleur. Malgré mon éloignement depuis de nombreuses années, leur confiance et leurs encouragements me portent et me guident tous les jours, j'exprime ainsi toute mon affection à Khaoula, mes parents, mes sœurs, mes grands-parents et mes oncles. Vous trouverez ici ce qui m'a occupé pendant tout ce temps...



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>13</b>
<b>1 État de l'art sur les nanotubes d'imogolite</b>	<b>17</b>
1.1 Introduction . . . . .	18
1.2 Matériaux à l'échelle du nanomètre . . . . .	18
1.2.1 Généralités . . . . .	18
1.2.2 Nanotubes organiques et inorganiques . . . . .	19
1.2.3 Le zoo des nanostructures d'alumino-silicates (-germanates) et de carbone	20
1.3 Imogolites naturelles et synthétiques . . . . .	22
1.3.1 Un nanotube d'origine naturelle . . . . .	22
1.3.2 Nanotubes d'imogolite synthétiques . . . . .	23
1.3.2.1 Découverte des premières voies de synthèse . . . . .	23
1.3.2.2 Analogues d'imogolite : substitutions isomorphiques . . . . .	24
1.3.2.3 Production de nanotubes d'imogolite en grande quantité . . . . .	25
1.3.2.4 Mise en évidence de nanotubes double-parois . . . . .	27
1.3.3 Fonctionnalisation des nanotubes d'imogolite . . . . .	27
1.4 État des connaissances sur l'énergie et les mécanismes de formation des nanotubes d'imogolite synthétiques . . . . .	28
1.4.1 Aspects énergétiques . . . . .	28
1.4.2 Mécanismes de formation des nanotubes . . . . .	30
1.4.3 Diamètre et longueur de nanotubes d'imogolite : avancées et défis . . . . .	32
1.5 Des nanotubes hydrophiles . . . . .	34
<b>2 Techniques expérimentales et traitement des données</b>	<b>37</b>
2.1 Introduction . . . . .	38
2.2 Cryo-Microscopie Electronique à Transmission . . . . .	38
2.3 Microscopie à Force Atomique . . . . .	42
2.4 Spectroscopie Infrarouge . . . . .	44
2.5 Analyse Thermogravimétrique . . . . .	45
2.6 Diffusion des rayons X (DRX) . . . . .	45
2.6.1 Formalisme . . . . .	46
2.6.2 Mesures expérimentales sur des suspensions . . . . .	51
2.6.3 Mesures expérimentales sur des échantillons solides . . . . .	53
2.7 Diffusion inélastique des neutrons (DIN) . . . . .	54
2.7.1 Généralités . . . . .	54
2.7.2 Décomposition des mouvements . . . . .	56
2.7.3 Etude des vibrations : obtention de la densité d'état partielle de l'hydrogène	57



2.7.4	Les observables neutroniques utilisées dans cette thèse . . . . .	58
2.7.5	Méthode temps de vol et description du spectromètre IN4C (ILL) . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Avancées sur la synthèse de nanotubes d'imogolite</b>	<b>63</b>
3.1	Introduction . . . . .	64
3.2	Synthèse classique de nanotubes d'imogolite : expériences et caractérisations . . . . .	64
3.2.1	Synthèse . . . . .	64
3.2.2	Étude par diffusion des rayons X des imogolites AlSi et AlGe . . . . .	66
3.2.2.1	Résultats expérimentaux . . . . .	66
3.2.2.2	Analyse quantitative . . . . .	68
3.2.3	Caractérisation InfraRouge . . . . .	71
3.2.4	Rapport <i>Al/Ge</i> pour le contrôle de la morphologie des objets . . . . .	72
3.3	Nouveau protocole de synthèse pour l'obtention de nanotubes d'imogolite AlGe de longueur micrométrique . . . . .	73
3.3.1	Contexte . . . . .	73
3.3.2	Description du nouveau protocole de synthèse . . . . .	74
3.3.3	Résultats et discussion . . . . .	74
3.4	Synthèse de nanotubes à cavité hydrophobe pour le confinement de molécules organiques . . . . .	77
3.4.1	Protocole de synthèse . . . . .	77
3.4.2	Méthylation de la paroi interne . . . . .	78
3.4.3	Caractérisation des nanotubes méthylés en suspension . . . . .	79
3.4.4	Confinement de molécules organiques . . . . .	84
3.4.5	Conclusion . . . . .	86
3.5	Résumé . . . . .	88
<b>4</b>	<b>Structure des imogolites</b>	<b>91</b>
4.1	Introduction . . . . .	92
4.2	Construction de la structure atomique d'un nanotube d'imogolite mono-paroi . . . . .	93
4.2.1	Feuillet de gibbsite . . . . .	93
4.2.2	Groupements orthosilicates ou orthogermanates . . . . .	95
4.2.3	Une construction géométrique simple par enroulement . . . . .	95
4.2.4	Minimisation de la structure . . . . .	97
4.3	Formalisme de diffusion des rayons X . . . . .	99
4.3.1	Intensité diffractée par un nanotube d'imogolite mono-paroi de longueur infinie . . . . .	99
4.3.2	Intensité diffractée par une poudre de nanotubes d'imogolite mono-parois . . . . .	101
4.3.3	Intensité diffractée par une poudre de nanotubes d'imogolite double-parois . . . . .	104
4.4	Structure atomique . . . . .	105
4.4.1	Nanotubes AlGe mono-parois . . . . .	106

4.4.2	Nanotubes d'imogolite naturels à base de silicium . . . . .	109
4.4.3	Nanotubes d'imogolite synthétiques à base de silicium . . . . .	111
4.4.4	Nanotubes d'imogolite AlGe double-parois . . . . .	112
4.4.4.1	Deux périodes incommensurables . . . . .	112
4.4.4.2	Positions atomiques dans chaque paroi . . . . .	115
4.5	Conclusion . . . . .	118
4.5.1	Résumé des résultats obtenus . . . . .	118
4.5.2	Minimisation énergétique ? . . . . .	118
4.5.3	Géométrie optimisée et structure dépliée . . . . .	119
4.6	Résumé . . . . .	122
<b>5</b>	<b>Assemblage des nanotubes d'imogolite et étude de leur déformation</b>	<b>125</b>
5.1	Introduction . . . . .	126
5.2	Contrôle de l'organisation des nanotubes à l'état solide . . . . .	126
5.2.1	Des organisations diverses . . . . .	126
5.2.2	Charges de surfaces des imogolites . . . . .	127
5.2.3	Influence de la salinité . . . . .	128
5.2.3.1	Échantillons préparés après des dialyses successives . . . . .	128
5.2.3.2	Échantillons préparés à partir des suspensions non-dialysées . . . . .	131
5.3	Déformation des nanotubes d'imogolite à l'état solide . . . . .	132
5.3.1	Prédictions théoriques . . . . .	132
5.3.2	Cas de poudres de nanotubes "individuels" . . . . .	132
5.3.3	Cas de poudres de nanotubes organisés en fagots . . . . .	136
5.4	Résumé . . . . .	144
<b>6</b>	<b>Structure et dynamique de l'eau dans les nanotubes d'imogolite</b>	<b>147</b>
6.1	Introduction . . . . .	148
6.2	Étude <i>in situ</i> de la déshydratation des nanotubes d'imogolite AlGe mono-parois	148
6.2.1	Résultats expérimentaux . . . . .	148
6.2.2	Modèle et simulations de diffusion des rayons X . . . . .	153
6.2.3	Discussion . . . . .	156
6.3	Dynamique de l'eau confinée dans les imogolites : étude par diffusion inélastique des neutrons . . . . .	159
6.4	Résumé . . . . .	164
	<b>Conclusion générale</b>	<b>167</b>
	<b>Annexes</b>	<b>171</b>
<b>A</b>	<b>Facteur de forme géométrique d'un nanotube cylindrique</b>	<b>172</b>

<b>B</b>	<b>Calcul de l'amplitude diffusée par une hélice droite de rayon <math>R</math> et de pas <math>P</math>, décorée par des atomes à intervalles réguliers <math>p_a</math> le long de son axe</b>	<b>176</b>
<b>C</b>	<b>Facteur de forme géométrique d'un nanotube à base elliptique</b>	<b>178</b>
<b>D</b>	<b>Facteurs de forme géométriques d'une forme hexagonale plane : cas des hexagones parfait et arrondi</b>	<b>181</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>186</b>





# Introduction générale

Les propriétés remarquables qui apparaissent à l'échelle du nanomètre motivent le développement toujours croissant de la recherche dans les domaines des nanosciences et des nanotechnologies. En particulier, les nanotubes, nanoobjets tubulaires, dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre et qui présentent un très grand rapport d'aspect longueur sur diamètre, ont attiré l'attention des physiciens et des physico-chimistes. Les fluides peuvent y présenter des propriétés radicalement différentes de celles que l'on attendrait en appliquant les lois connues à l'échelle macroscopique. Citons ici l'exemple de l'eau qui peut glisser sans frottement aucun dans les nanotubes de carbone!

Les nanotubes de carbone sont, depuis deux décennies, parmi les "stars" des nanosciences, avec des propriétés électroniques, thermiques et mécaniques remarquables et des propriétés exceptionnelles en nanofluidique, comme mentionné ci-dessus. Au regard des travaux extrêmement nombreux menés sur cet allotrope du carbone, les nanotubes d'imogolite, un oxyde métallique de formule générique  $Si_xGe_{1-x}Al_2O_7H_4$ , ont été beaucoup moins étudiés. Cet analogue inorganique des nanotubes de carbone, dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre, a été découvert par les géologues en 1962 dans des sols volcaniques au Japon. Il est aussi possible de le synthétiser par chimie douce. L'imogolite constitue un objet d'étude idéal des systèmes inorganiques unidimensionnels, dont la composition chimique et le gabarit cylindrique laissent espérer des applications en catalyse, séparation ou confinement moléculaire. Il peut de plus être chimiquement modifié en surface, ce qui permet de contrôler son affinité avec diverses molécules.

Fondamentalement, la compréhension des propriétés de tout système physique nécessite la connaissance de sa structure. De plus, le comportement des espèces confinées dépend des dimensions caractéristiques de la structure hôte et de ses propriétés de surface. Le présent travail porte à la fois sur l'analyse des caractéristiques du container et sur l'étude des propriétés de molécules confinées, en particulier de molécules d'eau mais aussi de molécules organiques. Il s'articule autour de 3 axes de recherche : *i*) l'amélioration du contrôle des dimensions des nanotubes *via* la synthèse, *ii*) l'analyse structurale détaillée du container, les nanotubes, et *iii*) l'étude des propriétés structurales, dynamiques ou en température de l'eau nanoconfinée.

Le premier chapitre de cette thèse a pour but de présenter les nanotubes d'imogolite, leur place et leurs spécificités par rapport aux autres nanotubes inorganiques et de carbone. Il introduit leurs propriétés et les applications qui en découlent. Il présente également les méthodes de synthèse utilisées jusqu'à notre travail. Nous concluons sur certains enjeux et défis actuels.

Le deuxième chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées : diffusion des rayons X, diffusion inélastique des neutrons, cryo-microscopie électronique en transmission, microscopie à force atomique, spectroscopie infra-rouge et analyse thermogravimétrique. Nous introduisons le

formalisme associé pour les deux premières techniques.

Le troisième chapitre est consacré au travail de synthèse que nous avons effectué. Malgré les progrès récents en termes de synthèse de nanotubes à base de germanium, avec en particulier la découverte en 2010 de nanotubes à double-parois, il n'était pas possible au début de mon travail de thèse de synthétiser des nanotubes double-parois  $GeAl_2O_7H_4$  de grand rapport d'aspect : leur longueur était limitée à environ 40 nm. Nous montrons ici comment synthétiser en grandes quantités des nanotubes d'imogolite  $GeAl_2O_7H_4$  double-parois avec une longueur qui peut atteindre le micron. En outre, nous discutons du contrôle du diamètre de nanotubes d'imogolites rendus hydrophobes à l'intérieur, en remplaçant les groupements hydroxyles sur leur surface interne par des groupements méthyles lors de la synthèse. Nous discutons aussi, sur la base de nos résultats expérimentaux, de leur capacité de piégeage de molécules organiques comme le bromopropanol.

Le quatrième chapitre présente l'analyse de la structure atomique des différents nanotubes d'imogolite actuellement recensés : nanotubes à base de silicium d'origine naturelle ou synthétique et nanotubes à base de germanium mono et double-parois. Il s'agit de la première étude expérimentale de ce type, réalisée grâce à des expériences de diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles et surtout à leur analyse quantitative. Le formalisme de diffraction utilisé ainsi qu'une méthode de minimisation géométrique de la structure, que nous avons développés, sont présentés. Nous proposons diamètres, période et coordonnées atomiques permettant de bien rendre compte des données expérimentales pour chaque type de nanotube.

Le chapitre cinq détaille nos résultats en termes de contrôle de l'organisation des nanotubes entre eux, sur un réseau hexagonal bidimensionnel. Un enjeu actuel est la fabrication des membranes à base de nanotubes pour pouvoir les utiliser pour différentes applications. Une telle réalisation nécessite la compréhension et l'optimisation du mécanisme d'assemblage des tubes, discuté dans ce chapitre. Dans une deuxième partie du chapitre, nous discutons des déformations des nanotubes liées aux interactions avec leurs voisins, à l'état solide. Nous montrons que les nanotubes mono-parois sont aisément déformables et que leur base devient hexagonale au lieu de cylindrique quand ils sont assemblés en grands fagots.

Le sixième chapitre de ce manuscrit traite de l'eau nano-confinée dans les imogolites hydrophiles, de ses propriétés structurales, jusqu'à ses propriétés dynamiques à 10 K. Pour étudier l'eau confinée, nous avons principalement réalisé des expériences de diffusion des rayons X *in situ* en fonction de la température et des expériences de diffusion inélastique des neutrons à l'ILL. Elles sont présentées et analysées dans ce chapitre. Nous les discutons en termes d'effets de confinement et des interactions eau-surface.







# 1

## État de l'art sur les nanotubes d'imogolite

### Sommaire :

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>18</b>
<b>1.2</b>	<b>Matériaux à l'échelle du nanomètre</b>	<b>18</b>
1.2.1	Généralités	18
1.2.2	Nanotubes organiques et inorganiques	19
1.2.3	Le zoo des nanostructures d'alumino-silicates (-germanates) et de carbone	20
<b>1.3</b>	<b>Imogolites naturelles et synthétiques</b>	<b>22</b>
1.3.1	Un nanotube d'origine naturelle	22
1.3.2	Nanotubes d'imogolite synthétiques	23
1.3.2.1	Découverte des premières voies de synthèse	23
1.3.2.2	Analogues d'imogolite : substitutions isomorphiques	24
1.3.2.3	Production de nanotubes d'imogolite en grande quantité	25
1.3.2.4	Mise en évidence de nanotubes double-parois	27
1.3.3	Fonctionnalisation des nanotubes d'imogolite	27
<b>1.4</b>	<b>État des connaissances sur l'énergie et les mécanismes de formation des nanotubes d'imogolite synthétiques</b>	<b>28</b>
1.4.1	Aspects énergétiques	28
1.4.2	Mécanismes de formation des nanotubes	30
1.4.3	Diamètre et longueur de nanotubes d'imogolite : avancées et défis	32
<b>1.5</b>	<b>Des nanotubes hydrophiles</b>	<b>34</b>

### 1.1 Introduction

Depuis le discours visionnaire de Richard Feynman en 1959 (*Plenty of Room at the Bottom*), l'intérêt pour les nanosciences et les nanotechnologies n'a cessé de croître, ouvrant la voie vers de nombreux champs d'études et d'applications. Ce chapitre a essentiellement pour but de rappeler quelques généralités sur les nanoobjets et d'introduire plus spécifiquement le système étudié au cours de cette thèse, *i.e.* les nanotubes d'imogolite. Nous présenterons ainsi les différentes méthodes de synthèse proposées dans la littérature, l'état de l'art sur les connaissances de la structure atomique des imogolites et les potentialités de ce système.

### 1.2 Matériaux à l'échelle du nanomètre

#### 1.2.1 Généralités

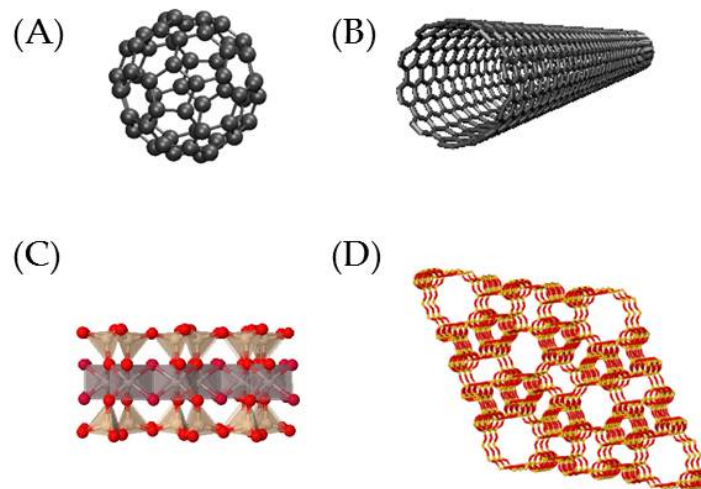
Par définition, on considère comme "nano" tout objet dont au moins une des dimensions est inférieure à 100 nm. Mentionnons la découverte en 1985 des nanosphères de carbone  $C_{60}$  (ou fullerènes) [1], qui a valu le prix Nobel de chimie à H.W. Kroto, R.F. Curl et R.E. Smalley en 1996. Toutefois, une des plus anciennes traces répertoriée de l'utilisation de nanoparticules date du IV<sup>ème</sup> siècle à l'époque romaine; lors de la fabrication du "verre rubis", les maîtres-verriers ont ajouté, de façon fortuite, des nanoparticules d'or et d'argent, donnant ainsi au verre des propriétés optiques différentes selon l'éclairage des objets (Fig. 1.1) [2, 3].



**Fig. 1.1** – Coupe de Lycurgue (IV<sup>ème</sup> siècle) observée sous lumière naturelle et en transmission. La couleur rouge obtenue par un éclairage en transmission est liée à l'incorporation de nanoparticules d'or lors de la fabrication [3].

Le développement de nouvelles techniques expérimentales dans le domaine de la microscopie électronique a permis au début des années 1980 d'explorer la matière à l'échelle atomique et de mettre en évidence par la suite une variété d'objets nanométriques tels que les nanotubes de carbone, les nanoplaquettes d'argile ou les nanofeuillets de graphène. Des structures tridimensionnelles (3D) peuvent aussi être formées de nanopores, comme les zéolithes par exemple. Ces nanomatériaux peuvent ainsi être classés en fonction de leur anisotropie dimensionnelle

(Fig. 1.2).



**Fig. 1.2** – Différentes formes de nanomatériaux : (A) nanosphère, (B) nanotube, (C) nanoplaquette, (D) nanostructure 3D.

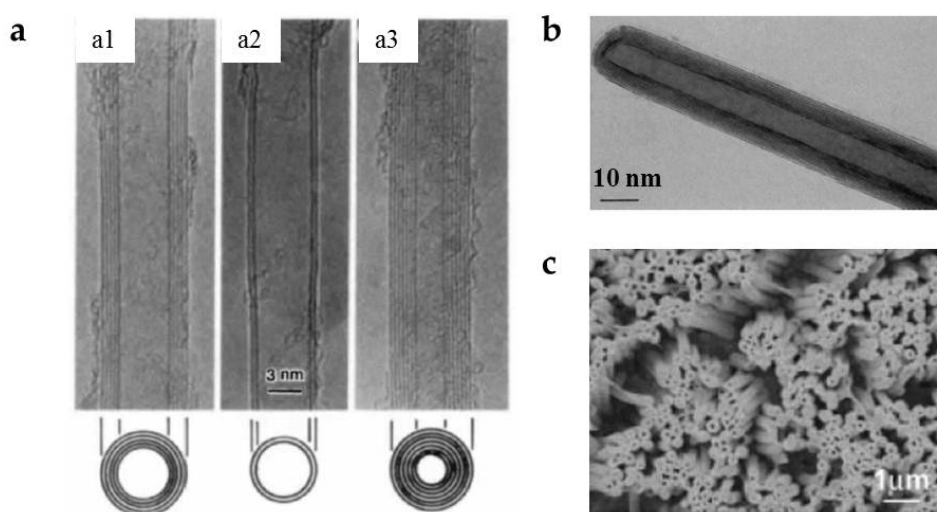
Aux échelles nanométriques, les matériaux présentent des propriétés quantiques remarquables, faisant l'objet de nombreuses recherches pour des applications dans les domaines de l'électronique et de l'optique. De plus, la diminution de la taille des objets conduit à une augmentation notable du rapport surface sur volume. Les effets de surface ne sont donc plus négligeables vis-à-vis de ceux du volume. La forte proportion d'atomes en surface des nanomatériaux permet de maximiser les interactions aux interfaces. Dans ce contexte, les nanotubes représentent un système modèle unique puisque la taille de leur cavité cylindrique est du même ordre de grandeur que certaines molécules, ce qui permet de les utiliser comme nanocontainers pour l'étude du confinement et du transport moléculaire à l'échelle nanométrique ou pour des applications en catalyse. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons essentiellement à ce type de nanoobjets.

### 1.2.2 Nanotubes organiques et inorganiques

Les plus célèbres des nanotubes sont indubitablement les nanotubes de carbone (NTCs), qui peuvent être formés d'une seule paroi de graphène courbée (nanotubes mono-parois) ou de plusieurs (nanotubes multi-parois). Quoiqu'ils aient été découverts en 1952 par Radushkevich et Lukyanovich [4], les études sur ces nanomatériaux n'ont véritablement commencé qu'à partir de 1991, date de l'article fondateur de Iijima [5], qui a à la fois décrit la structure de ces nanotubes et rapporté comment les synthétiser par arc électrique (Fig. 1.3(a)). Ces nanotubes permettent de réaliser des matériaux composites fonctionnels [6], des nanodispositifs électroniques [7], etc. Les structures creuses avec un diamètre de l'ordre du nanomètre que font les nanotubes de carbone mono-parois constituent aussi des nanocanaux ultimes unidimensionnels pour le confinement moléculaire et pour des applications en nanofluidique [8, 9]. En effet, un remplissage spontané [10, 11], accompagné d'un transport exceptionnel de l'eau dans les NTCs mono- et multi-parois [12, 13] ont été récemment rapportés dans la littérature. Ce comportement exceptionnel de l'eau semble être corrélé à la relation du coefficient de friction avec la courbure du tube [14]. De telles propriétés pourraient être utilisées par exemple pour la désalinisation de l'eau de mer par osmose

inverse à travers des membranes de NTCs [12, 15].

En parallèle des nanotubes de carbone, ces deux dernières décennies ont vu l'émergence d'un nombre croissant de travaux consacrés à la synthèse et à l'étude de nanotubes inorganiques. Citons, à titre non exhaustif, les nanotubes de  $WS_2$  [16],  $MoS_2$  [17],  $GaN$  [18],  $TiO_2$  [19, 20],  $ZrO_2$  [19],  $ZnO$  [21],  $SnO_2$  [22],  $SnS_2$  et  $SnS_2/SnS$  [23], etc (Fig. 1.3(b) et (c)). Plus facilement fonctionnalisables que les nanotubes de carbone, ils ouvrent des perspectives intéressantes pour un grand nombre d'applications allant de l'optoélectronique à la mécanique ou la biologie. Dans cette grande famille des nanotubes inorganiques, il n'existe à notre connaissance qu'un seul système équivalent aux nanotubes de carbone mono-parois en termes de diamètre : il s'agit de l'imogolite. L'étude de sa structure atomique et de ses propriétés d'auto-assemblage et de confinement fait l'objet de ce travail de thèse.



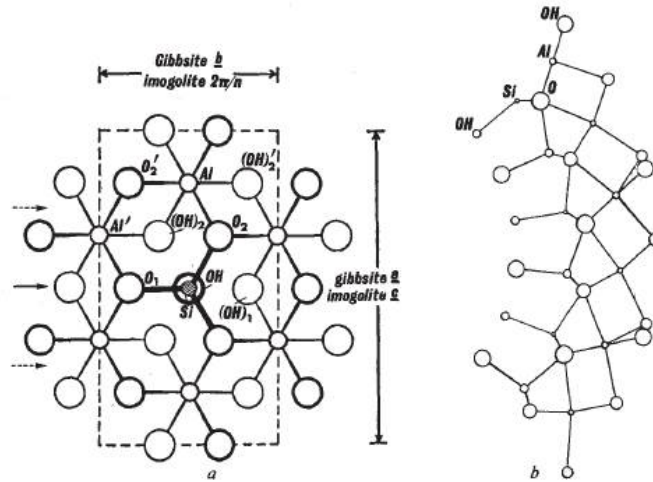
**Fig. 1.3** – (a) Nanotubes de carbone multi-parois d'après [5]. (b) Nanotubes de  $WS_2$  d'après [16]. (c) Nanotubes de  $TiO_2$  d'après [20].

### 1.2.3 Le zoo des nanostructures d'alumino-silicates (-germanates) et de carbone

Les nanotubes d'imogolite sont des nanotubes d'alumino-silicates ( $x = 1$ ) ou d'alumino-germanates ( $x = 0$ ) de stœchiométrie  $(OH)_3Al_2O_3Si_xGe_{1-x}(OH)$ . Ils peuvent être construits en partant d'un feuillet de gibbsite. La gibbsite (Fig. 1.5(b)-B) est formée de feuillets d'octaèdres de stœchiométrie  $Al(OH)_3$ . Elle cristallise sous une forme pseudo-hexagonale dans le système cristallin monoclinique [24]. Chaque feuillet de gibbsite est constitué d'atomes d'aluminium hexacoordonnés. Les deux surfaces du feuillet de gibbsite constituées d'hydroxyles  $-OH$  sont identiques. Chaque hydroxyle est lié à deux atomes d'aluminium, donnant ainsi un feuillet électriquement neutre. Les plans de gibbsite se lient entre eux *via* des liaisons hydrogène<sup>1</sup> pour construire la structure 3D. La structure d'un nanotube d'imogolite a été reliée à celle du feuillet de gibbsite par Cradwick *et coll.* [25], en plaçant des entités structurales  $SiO_4H$  à la verticale des lacunes de la couche octaédrique (Fig. 1.4), au lieu des groupements hydroxyles sur une face

1. De manière analogue, le graphite est formé par différentes couches de graphène, "liées" entre elles *via* des interactions de van der Waals.

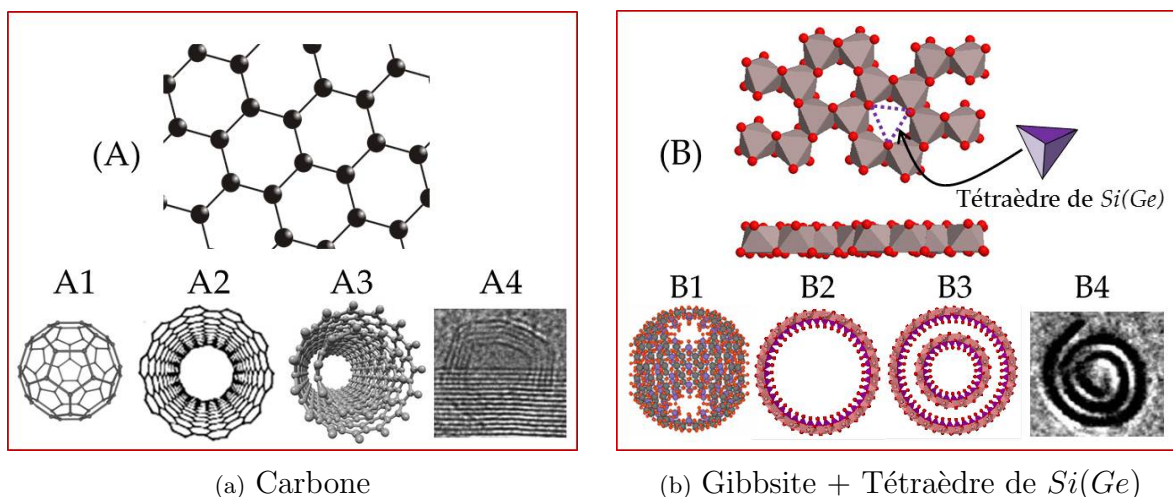
du feuillet. On peut de même imaginer insérer des entités  $GeO_4H$  au lieu de  $SiO_4H$ . Ceci induit une courbure du feuillet. En effet, les distances  $O-O$  dans les tétraèdres  $SiO_4^{4-}$  ou  $GeO_4^{4-}$  sont plus faibles que celles dans le plan de gibbsite. La formation des liaisons  $Si - O - Al$  induit ainsi une contrainte sur le feuillet de gibbsite responsable de la courbure du tube. On peut construire un nanotube par enroulement du feuillet de gibbsite modifié. Nous détaillerons ceci dans le chapitre 4.



**Fig. 1.4** – Structure de l'imogolite proposée par Cradwick *et coll.* en 1972 [25].

Les nanotubes de carbone sont construits, mathématiquement, par l'enroulement d'une bande découpée dans un feuillet de graphène, formé d'atomes de carbone organisés en nid d'abeille [26]. Nous pouvons donc souligner ici un parallèle entre les nanotubes de carbone et ceux d'imogolite : les premiers peuvent être construits par enroulement du graphène et les seconds par enroulement d'un feuillet de gibbsite modifié (Fig. 1.5). Les nanotubes d'imogolite à base de germanium existent aussi sous forme de nanotubes double-parois, ce qui correspond à deux nanotubes emboîtés l'un dans l'autre. Les nanotubes de carbone existent aussi sous forme de nanotubes multi-parois et donc, en particulier, double-parois, ce qui complète l'analogie. Enfin, les nanotubes de carbone peuvent aussi se présenter comme des "nano-scrolls", en enroulant continûment le feuillet de graphène [27, 28] (Fig. 1.5(a)-A4) : la même structure peut être obtenue pour les imogolites [29] (Fig. 1.5(b)-B4). Enfin, considérons les nanosphères de carbone, avec en particulier le fullerène  $C_{60}$ , ce "ballon de football" de 7 nm de diamètre [1]. Il possède lui-aussi son analogue d'alumino-silicate : l'allophane, de diamètre externe  $D_{ext} = 2 - 5$  nm [30]. La Fig. 1.5(b)-B1 de l'allophane montre que des défauts, sous forme de lacunes, doivent être créés des deux côtés opposés du feuillet de gibbsite afin d'obtenir une structure sphéroïdale. Dans le cas du fullerène, c'est l'introduction de défauts topologiques, sous forme de pentagones, qui permet de refermer la structure (Fig. 1.5(a)-A1).

En résumé, la richesse des nanostructures d'alumino-silicates ou d'alumino-germanates n'a rien à envier aux nanostructures carbonées [31] !

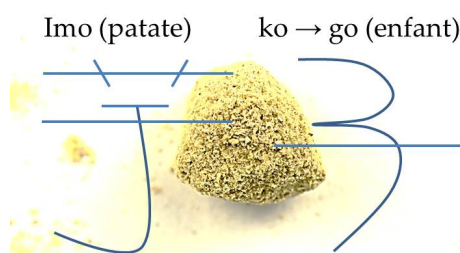


**Fig. 1.5** – (a) Formes allotropiques associées au carbone, où (A) représente le graphène, (A1) le fullerène  $C_{60}$ , (A2) un nanotube de carbone mono-paroi, (A3) un nanotube de carbone double-parois et (A4) nano-scroll de carbone multi-parois. (b) Formes allotropiques associées au (B) feuillet plan de gibbsite + tétraèdre de  $Si(Ge)$ , (B1) l'allophane  $1-2 SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ , (A2) un nanotube d'imogolite  $(OH)_3Al_2O_3Si_xGe_{1-x}(OH)$ ,  $x = 0$  ou  $1$ , (ou dans certaines réf.  $Si_xGe_{1-x}O_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ) mono-paroi, (A3) un nanotube d'imogolite double-parois et (A4) nano-scroll d'imogolite  $(OH)_3Al_2O_3Si_{0.1}Ge_{0.9}(OH)$ .

## 1.3 Imogolites naturelles et synthétiques

### 1.3.1 Un nanotube d'origine naturelle

L'imogolite a été découverte en 1962 par Yoshinaga et Aomine [32] dans des sols issus de l'altération de cendres volcaniques au Japon. Le nom proposé par les auteurs dans leur étude originale pour désigner cette nouvelle espèce minérale mal cristallisée, est dérivé de "Imogo"<sup>2</sup>, nom donné au sol brun-jaunâtre de cendres volcaniques (bassin de Kuma, province de Kumamoto) contenant ces minéraux [34] (Fig. 1.6).

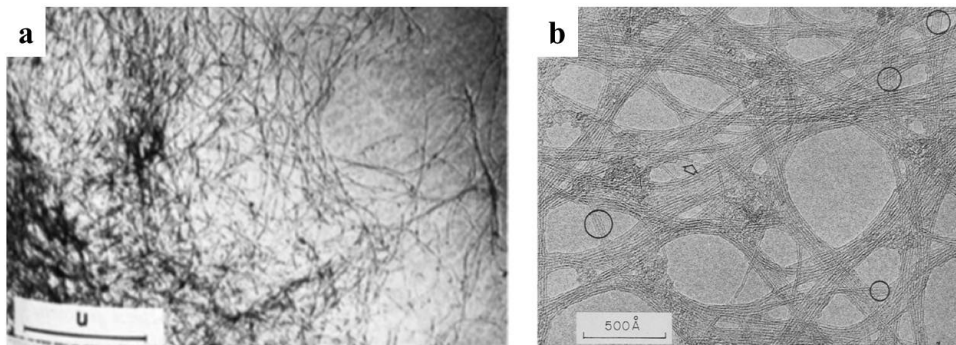


**Fig. 1.6** – "Imogo" en Japonais. L'image de la roche provient du site internet référencé en [35].

Les analyses chimiques effectuées sur ces échantillons révèlent que les imogolites sont des aluminosilicates hydratés ( $SiO_2 : Al_2O_3 : 2.3 - 2.8 H_2O$ ) dont la structure cristalline reste mal définie par les premières expériences de diffraction des rayons X [36]. Le nom imogolite sera définitivement adopté en tant qu'espèce minérale à part entière par l'Association Internationale

<sup>2</sup>. Les 2 caractères du mot "imogo" signifient littéralement patate-tubercule et enfant en japonais [33], faisant référence à l'aspect des cendres volcaniques en formes de "petites patates".

pour l'Étude des Argiles (AIPEA) en 1970 [37]. Souvent associé avec l'allophane, un autre aluminosilicate présent dans les mêmes sols, l'imogolite s'en distingue par sa structure fibreuse mise en évidence par microscopie électronique à transmission [32] (Fig. 1.7(a)). La nature tubulaire des imogolites est clairement identifiée en 1970 à partir de clichés TEM à haute résolution [38] (Fig. 1.7(b)) tandis que l'explication sur la structure atomique de ce nanotube ne sera proposée que deux ans plus tard par Cradwick *et coll.* [25]. Dans cet article, les auteurs proposent également la formule chimique générale de l'imogolite définie comme  $(OH)_3Al_2O_3Si(OH)$ . Nous reviendrons plus en détail sur la structure des imogolites dans le paragraphe 1.4. Depuis 1962, l'imogolite a été retrouvée à différents endroits du globe (Nouvelle-Zélande, Nouvelle-Guinée, Chili, Italie, Écosse, Suède) dans des sols d'origine volcanique [39–42] mais également dans des sols acides de type podzols [43, 44].



**Fig. 1.7** – Images TEM d'imogolite naturelle de (a) Uemura (Japon) d'après [32] et (b) Kanuma (Japon) d'après [38].

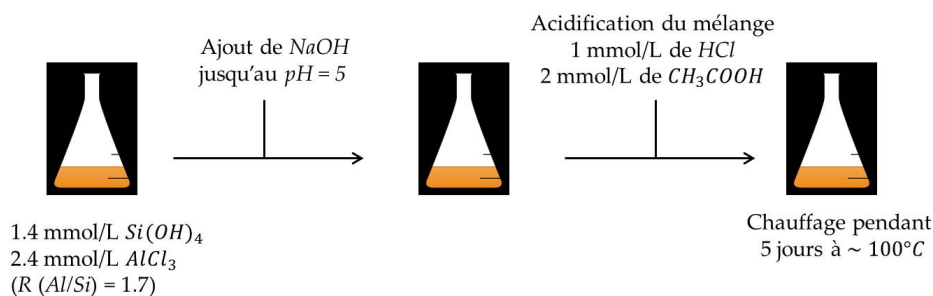
### 1.3.2 Nanotubes d'imogolite synthétiques

Les conditions de formation de ces minéraux peuvent différer d'un sol à un autre et les sols peuvent contenir d'autres phases minérales difficilement éliminables tels que les allophanes, ne permettant pas d'avoir une grande pureté des échantillons. Afin d'étudier les propriétés physico-chimiques des imogolites, plusieurs équipes se sont impliquées dans sa production par voie chimique. On se propose dans la suite de faire le point sur l'évolution au cours du temps des différentes voies de synthèse avant de conclure sur les défis et les verrous restant à lever.

#### 1.3.2.1 Découverte des premières voies de synthèse

Farmer *et coll.* ont été les premiers à effectuer la synthèse de l'imogolite [45]. Cette synthèse a été réalisée par coprécipitation de silicium et d'aluminium en solution aqueuse. Ils ont proposé un protocole de synthèse des imogolites à base de silicium (AlSi) en deux étapes : la neutralisation d'une solution acide de précurseurs d'aluminium et de silicium, suivie d'une phase de croissance de 4-5 jours à la température  $T \sim 100$  °C [45] (Fig. 1.8). Le rapport  $R = Al/Si$  utilisé dans cette synthèse est de 1.7, et les ions complexants de l'Al et de Si ont été préparés à partir d' $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (chlorure d'aluminium hexahydrate) et  $Si(OEt)_4$  (tetraéthoxysilane). Lors de ces premières synthèses, Farmer *et coll.* stabilisent l'acidité de la solution jusqu'à un  $pH = 5$  par ajout de soude  $NaOH$  puis la ré-ajustent à un  $pH < 4.5$  en utilisant un mélange d'acides chlorhydrique et acétique 1-2  $HCl.CH_3COOH$ .





**Fig. 1.8** – Schéma résumant les principales étapes et les concentrations des réactifs utilisés lors de la première synthèse de Farmer *et coll.* [45].

Il est établi que le rendement et la vitesse de formation des nanotubes d'imogolite dépendent de plusieurs facteurs :

1. Le  $\text{pH}$  : la croissance de l'imogolite nécessite un milieu acide  $3.5 < \text{pH} < 5$  avec un rendement optimal à  $\text{pH} = 4.5$  [45].
2. Les concentrations en réactifs : le processus de formation des tubes est favorisé pour de basses concentrations en précurseurs, de l'ordre du millimolaire. Pour des concentrations initiales plus élevées, il y a formation de structures de type allophanes [46] ou bien des phases cristallines d'oxydes d'aluminium tels que la boehmite ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) [47].
3. La température : la vitesse de formation des tubes augmente considérablement pour des températures au-dessus de  $90^\circ\text{C}$ , avec une température optimale proposée pour la synthèse des imogolites AlSi égale à  $100^\circ\text{C}$ . En dessous de cette dernière, le rendement de la synthèse est fortement impacté : Wada *et coll.* ont démontré qu'il fallait attendre 7 ans pour former des nanotubes d'imogolite à  $T = 25^\circ\text{C}$  [48]. Par contre, au-delà de  $100^\circ\text{C}$  la formation des imogolites est déstabilisée au profit de bâtonnets de boehmite  $\gamma\text{-AlOOH}$  ou de plaquettes de gibbsite [49].

Dans les conditions de concentrations en précurseurs indiquées ci-dessus, la production d'1 g d'imogolite nécessite de produire un volume de suspension de l'ordre de 5 L. Une étape supplémentaire de concentration des suspensions en tubes d'imogolite est donc nécessaire pour effectuer par exemple des expériences diffusion des rayons X ou de neutrons ou encore pour tester leurs propriétés (adsorption, catalyse, etc). La plupart des synthèses passent alors par une phase gel par augmentation du  $\text{pH}$  ou de la salinité suivi d'une centrifugation et d'un séchage par lyophilisation pour extraire les nanotubes [50]. Nous verrons au chapitre 5 que ces approches ne sont pas sans effet sur la nature, la forme et l'organisation finale des nanotubes dans les échantillons.

### 1.3.2.2 Analogues d'imogolite : substitutions isomorphiques

Peu de temps après la découverte de l'imogolite synthétique, Wada *et coll.* ont essayé de faire des synthèses d'imogolite en substituant le silicium par le germanium [51]. Les auteurs cherchaient à produire des structures analogues à l'imogolite afin de mieux comprendre la structure de ces nanotubes et en particulier, leur spectre infrarouge. Ils ont ainsi mis en évidence la possibilité de synthétiser des nanotubes d'alumino-germanate AlGe. Ce faisant, ils ont également observé que les nanotubes obtenus étaient beaucoup plus courts (10-20 nm à comparer

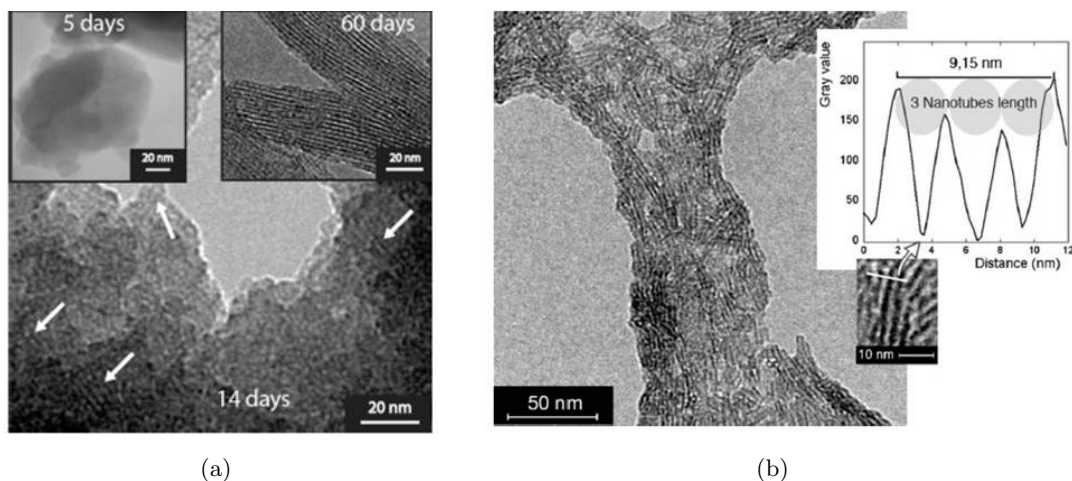
au micron) avec un diamètre plus large ( $\sim 3.3$  nm pour le diamètre externe à comparer à  $\sim 2.4$  nm).

Plus récemment, sur la base de calculs théoriques, Alvarez-Ramirez [52] a démontré l'existence possible de structures de type  $(OH)_3N_2O_3MOH$  ( $M=C, Si, Ge, Sn$  et  $N=Al, Ga, In$ ) analogues à l'imogolite et prédit les diamètres de ces différents composés. En se basant sur des considérations géométriques, Duarte *et coll.* [53] ont émis l'hypothèse d'une possible synthèse d'analogues en utilisant les espèces  $PO_4^{3-}$  (phosphate),  $PO_3^{3-}$  (phosphite),  $AsO_4^{3-}$  (arsenate) et  $AsO_3^{3-}$  (arsenite) de géométrie tétraédrique à la place de silicate  $SiO_4^{4-}$ . Ces groupements peuvent être facilement obtenus à partir des acides associés  $H_3PO_4$ ,  $H_3PO_3$ ,  $H_3AsO_3$ ,  $H_3AsO_4$ . Par la suite, Guimarães *et coll.* [54] ont proposé, sur une base théorique, les conditions expérimentales nécessaires pour la réalisation de telles structures, liées au  $pH$  de la réaction et déduite de la valeur des  $pKa$  des différents acides. Ces différents protocoles concernent uniquement les cations métalliques de la structure. Très récemment, Chemmi *et coll.* ont ouvert une nouvelle voie de synthèse d'imogolites AlSi par fluoration [55]. Ils ont ainsi démontré qu'une petite quantité de fluor est introduite dans la structure en remplacement de groupements hydroxyles. Toutefois, cette substitution est inférieure à 1 % en masse. À ce jour, seuls les nanotubes d'imogolite à base d'alumino-germanate ont été obtenus dans des conditions identiques aux imogolites AlSi.

### 1.3.2.3 Production de nanotubes d'imogolite en grande quantité

La difficulté de production des nanotubes d'imogolite en grandes quantités est l'un des verrous majeurs qui a mobilisé les chimistes et physico-chimistes du domaine. En effet, par la voie de synthèse en conditions millimolaires, 5 L de solution sont nécessaires pour obtenir 1 g de produit. La limite de concentration s'explique par l'auto-condensation des acides orthosiliciques  $Si(OH)_4$ , qui ne sont donc plus disponibles pour se lier à l'aluminium [45]. À plus forte concentration, les tentatives de synthèse ont conduit à des mélanges de phases, principalement d'allophanes et d'oxydes d'aluminium [47, 56]. Dans le cas des imogolites AlSi, l'étude faite en 2007 par Nakanishi *et coll.* [57] utilisant une concentration de  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  en aluminium pendant 6 jours a abouti à la formation d'un mélange d'allophanes et d'imogolites. Vraisemblablement, les espèces préfigurantes au bout de quelques jours de la croissance, décrites comme étant des "allophanes", ont joué le rôle de précurseurs pour les imogolites. En revanche, la première synthèse d'imogolites AlSi sans impuretés et utilisant des concentrations décimolaires en réactifs a été réalisée par Levard *et coll.* en 2009 [58]. Les auteurs de cette étude ont modifié légèrement le protocole en introduisant uniquement de la soude jusqu'à un rapport d'hydrolyse  $Al/OH$  de 2 et en réalisant l'étape de croissance à  $90^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, les nanotubes d'imogolite ont une cinétique de croissance plus lente que lors des synthèses à concentration millimolaire. En effet, les premières amorces de structures tubulaires sont formées après 2 semaines de croissance, et les nanotubes sont obtenus après 2 mois (Fig. 1.9(a)).

Pour les imogolites AlGe, Ookawa *et coll.* [60] ont franchi une étape en synthétisant des structures tubulaires à partir d'une concentration de  $0.15 \text{ mol.L}^{-1}$  en aluminium. Les sources en  $Ge$  et  $Al$  utilisées dans cette synthèse sont  $GeO_2$  et  $AlCl_3$ . La concentration finale reste toutefois difficile à déterminer car plusieurs étapes de centrifugation et de redispersion ont été appliquées. Le protocole de synthèse décrit par Levard *et coll.* en 2008 [59], utilisant des concentrations décimolaires en réactifs (perchlorate d'aluminium et tétraéthoxygermanium) est celui



**Fig. 1.9** – Images TEM des imogolites AlSi (a) et AlGe (b) synthétisées en concentrations décimolaires par Levard *et coll.* [58, 59].

communément utilisé pour synthétiser des nanotubes d'imogolite AlGe. En effet, ce protocole est plus simple et le rendement de la synthèse est élevé (Fig. 1.9(b)). Au cours de ce travail de thèse, nous utiliserons ce protocole, dont les étapes sont détaillées ci-après.

#### Détails du protocole de synthèse des imogolites AlGe (d'après [59])

##### **Étape 1** (Préparation du mélange réactionnel) :

L'on part d'une solution de perchlorate d'aluminium nonahydrate ( $Al(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ) de concentration  $C_{Al}$  à laquelle est rajoutée une solution de tétraéthoxygermanium ( $Ge(OEt)_4$ ), notée dans la suite *TEOG*, afin d'obtenir un rapport  $Al/Ge$  donné (généralement de 2, valeur du rapport stœchiométrique). Le mélange obtenu est hydrolysé par ajout lent (2 mL/min) d'une solution de soude  $NaOH$  ayant la même concentration que celle en aluminium, jusqu'à l'obtention d'un rapport d'hydrolyse  $R(OH/Al)$  généralement égal à 2. Selon les concentrations initiales  $C_{Al}$  en aluminium, un précipité blanc peut se former. On montrera dans la suite de ce chapitre, et dans le chapitre 3, que la modification de la concentration en aluminium, du rapport d'hydrolyse ou du rapport  $Al/Ge$  influence la nature des objets obtenus.

##### **Étape 2** (Stabilisation de la suspension) :

Le mélange réactionnel obtenu est laissé un jour environ à température ambiante sous agitation permanente. Cette étape permet de dissoudre les espèces solides au sein de la suspension, jusqu'à l'obtention d'une solution transparente.

##### **Étape 3** (Croissance et formation des tubes) :

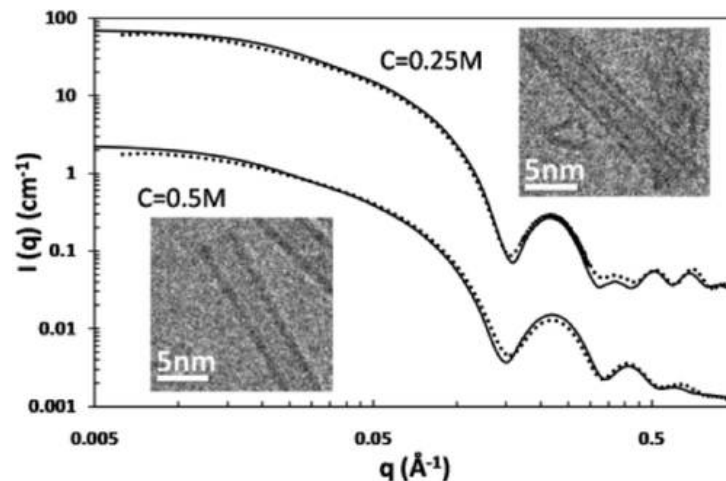
La solution obtenue est chauffée dans une étuve à 90 °C pendant un minimum de 5 jours dans un pot en Téflon.

À la fin de l'étape de croissance, les suspensions sont ramenées à température ambiante et transvasées dans des membranes de dialyse en cellulose (Visking, taille des pores égale à

$\sim 10$  kDaltons), qui sont ensuite immergées dans un réservoir d'eau MilliQ. L'eau est renouvelée régulièrement jusqu'à ce que sa conductivité soit inférieure à  $5 \text{ S.cm}^{-1}$ . Cette étape, dite de dialyse, permet d'éliminer les sels résiduels et les réactifs qui n'ont pas réagi au cours de la réaction.

#### 1.3.2.4 Mise en évidence de nanotubes double-parois

L'existence de nanotubes double-parois (DW, acronyme anglais pour Double-Walled) a été démontrée par Maillet *et coll.* dans le cas d'imogolites AlGe [61]. Dans cette étude, la morphologie des nanotubes d'imogolite de germanium a été examinée par cryo-microscopie électronique en transmission (cryo-TEM) et par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) pour deux séries d'échantillons obtenues grâce au protocole de synthèse décrit précédemment [59] avec des concentrations initiales de 0.25 et  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  en aluminium. Pour la concentration  $C_{Al}$  la plus élevée ( $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$ ), la combinaison des mesures SAXS et cryo-TEM confirme la formation de nanotubes mono-parois (SW, pour Single-Walled) avec un diamètre externe égal à  $3.5 \pm 0.2 \text{ nm}$  (Fig. 1.10). À l'inverse, les synthèses réalisées à  $C_{Al} = 0.25 \text{ mol.L}^{-1}$  donnent des nanotubes à double parois avec une faible dispersion de diamètre (diamètre du tube externe égal à  $4.0 \pm 0.1 \text{ nm}$ , et tube interne de  $2.4 \pm 0.1 \text{ nm}$ ). Les données SAXS suggèrent également qu'ils se composent de deux tubes concentriques d'égale longueur. Par la suite, Thill *et coll.* [62] ont fait varier le rapport d'hydrolyse à concentration constante en aluminium et ont mis en évidence la formation sélective des tubes mono- ou double-parois. Le mécanisme qui permet de contrôler la forme SW ou DW correspond à une compétition entre l'énergie élastique accumulée dans la paroi d'imogolite, due à la courbure, *versus* l'énergie électrostatique d'attraction des surfaces externe et interne [62].



**Fig. 1.10** – Caractérisations SAXS et cryo-TEM des nanotubes d'imogolite AlGe mono- et double-parois d'après [61]. Les oscillations observées dans les courbes de diffusion traduisent la monodispersité en diamètre des nanotubes (points : courbes expérimentales, traits pleins : simulations).

#### 1.3.3 Fonctionnalisation des nanotubes d'imogolite

Nous avons vu dans les sections 1.3.2.3 et 1.3.2.4 que depuis 2008, il est possible de produire de grandes quantités d'imogolites synthétiques ayant un diamètre externe de 2 à 4 nm,

de nature (AlSi ou AlGe) et de morphologie différentes (simple ou double-parois). Un des intérêts de ces nanoobjets est lié aux groupements hydroxyles présents à la fois sur les surfaces interne et externe, permettant la fonctionnalisation de ces surfaces. Celle-ci est indispensable pour rendre les nanotubes compatibles avec des solutions polymérisables pour la préparation de matériaux composites. La dispersion des nanotubes d'imogolite dans une matrice de polymère a été réalisée avec succès par la *modification de la surface externe via* le greffage de composés hydrophiles ou hydrophobes [63, 64]. Une large gamme d'applications de ces matériaux composites est actuellement explorée, par exemple, en tant que membranes pour la sélection et séparation moléculaire [65], biomatériaux [66], ou pour le renforcement des matériaux [67, 68] (Fig. 1.11(a)).

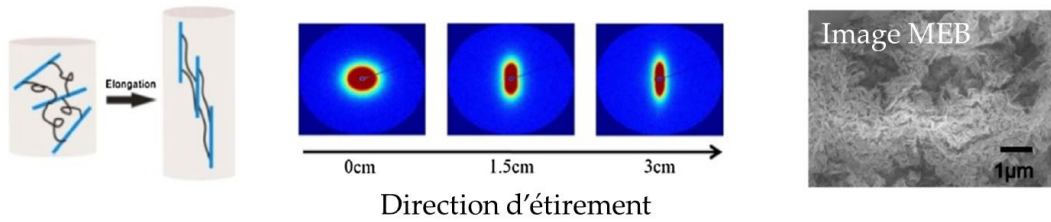
La *modification de la cavité interne* devrait trouver d'autres applications du fait des propriétés physico-chimiques potentielles découlant de la structure 1D de ces nanocanaux. L'élaboration de nanotubes d'imogolite ayant une surface interne modifiée peut se faire *via i)* une modification chimique post-synthèse, ou *ii)* un remplacement de l'alcoïde initiant la couche tétraédrique (*i.e.* la couche interne du tube) par un autre réactif comportant le groupement fonctionnel souhaité. La post-fonctionnalisation a été effectuée par Kang *et coll.* [69] en mélangeant différentes espèces à base de silicium (chlorure d'acétyle  $CH_3COCl$ , triméthylméthoxysilane  $C_4H_{12}OSi$ , trichlorosilane  $HCl_3Si$ ) avec des imogolites AlSi préalablement déshydratées. À l'inverse, la deuxième approche induit une fonctionnalisation *in situ* lors de la synthèse. Le remplacement du *TEOS* par du méthyltriéthoxysilane ( $C_7H_{18}O_3Si$ ) noté *MTES*, conduit ainsi à la formation directe de nanotubes d'aluminosilicate dont la cavité interne est entièrement méthylée [70]. Ses diamètres interne et externe sont légèrement augmentés par rapport au nanotube non-méthylé. Kang *et coll.* [71] ont rapporté récemment, une méthode de synthèse similaire de nanotubes AlSi avec des aminométhyls à la surface interne. Ces modifications ont l'avantage de modifier l'affinité moléculaire de la cavité interne des nanotubes. En effet, les propriétés d'adsorption de ces nanotubes fonctionnalisés révèlent une forte affinité pour le stockage de molécules telles que  $CO_2$ ,  $N_2$  et  $CH_4$  offrant des perspectives pour des applications dans la séparation moléculaire, le stockage et la catalyse [70–73] (Fig. 1.11(b) et 1.11(c)).

## 1.4 État des connaissances sur l'énergie et les mécanismes de formation des nanotubes d'imogolite synthétiques

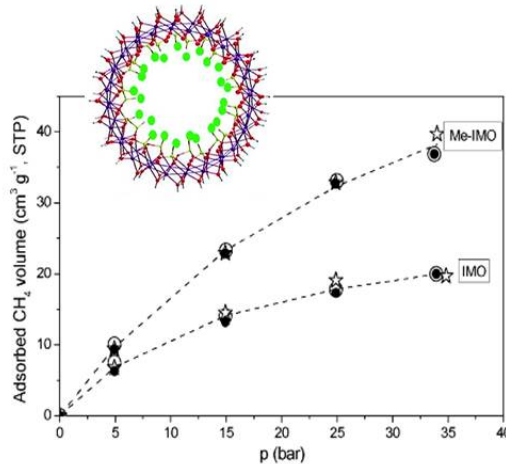
### 1.4.1 Aspects énergétiques

Nous avons noté précédemment que les nanotubes de carbone peuvent être construits mathématiquement en enroulant une bande que l'on découpe dans un feuillet de graphène de telle sorte que les deux lèvres perpendiculaires à sa base se raccordent sans défaut. Il y a de nombreuses façons d'enrouler la bande de graphène, selon l'inclinaison de sa base par rapport au réseau en nid d'abeille formé par les atomes de carbone. Cette inclinaison définit un angle que l'on appelle angle de chiralité  $\theta$  dans un intervalle  $]-\pi/6, \pi/6]$ . Si  $\theta = 0$  ou  $\theta = \pi/6$ , le nanotube de carbone est achiral; sinon il est chiral. Selon l'inclinaison et la largeur de la base, on construit des nanotubes de diamètre et de chiralité variés [26]. Pour autant, l'énergie du nanotube ne dépend au premier ordre que de son diamètre, cette énergie élastique augmente en  $1/D^2$  quand le diamètre diminue, comme illustré sur la Fig. 1.12(b) [77, 78]. Si maintenant on considère un feuillet de gibbsite [74], ou un feuillet de nitrure de bore [75, 79], on obtient le

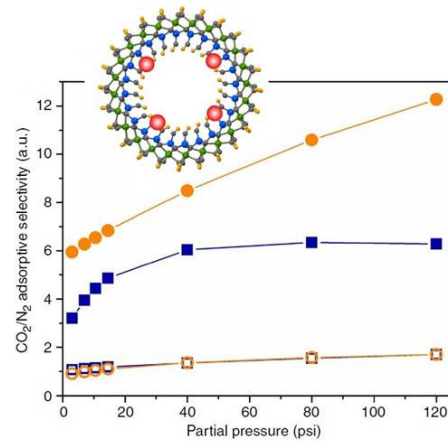
## 1.4 État des connaissances sur l'énergie et les mécanismes de formation des nanotubes d'imogolite synthétiques



(a) Gel hybride d'imogolite/poly-(acide acrylique) [68]

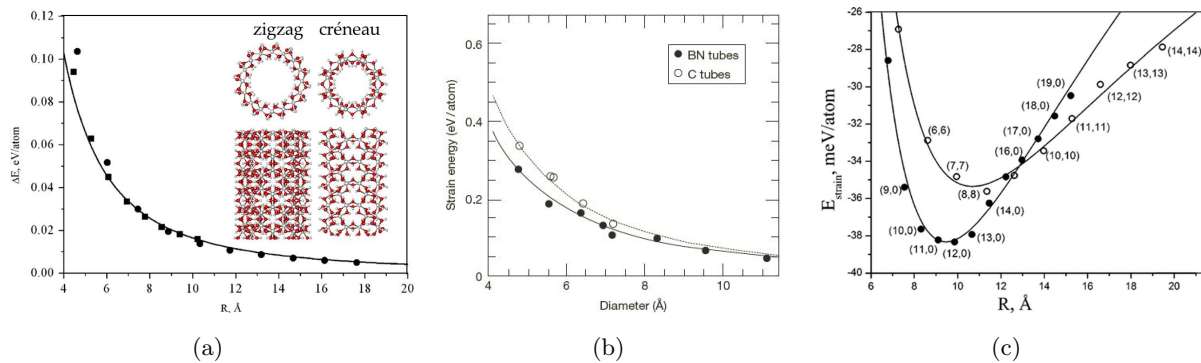


(b) IMO-AlSi méthylée [70]



(c) IMO-AlSi aminométhylée [71]

**Fig. 1.11** – (a) Images SAXS 2D montrant le comportement du gel hybride imogolite/polymère suite à une force d'élongation, ce gel pourrait être utilisé pour le renforcement de matériaux [68]. (b) Isothermes d'adsorption du méthane dans les IMO-AlSi normales et celles méthylées, préalablement dégazées à 300 °C [70], montrant l'intérêt des imogolites méthylées pour le stockage de  $CH_4$ . (c) Courbes d'adsorption du  $CO_2/N_2$  dans les imogolites AlSi normales et celles aminométhylées (symboles vides : imogolites non-modifiées, pleins : imogolites aminométhylées, carrés : 25 °C, cercles : 67 °C), montrant l'intérêt des imogolites aminométhylées pour le stockage des gaz naturels [71].



**Fig. 1.12** – Energie de déformation dans (a) un tube de gibbsite [74]. Les cercles pour les nanotubes zigzag, et les carrés pour la configuration créneau. (b) les NTCs et les nanotubes de BN [75]. (c) les nanotubes d'imogolite de configurations (n,0) et créneau [76].

même type de courbe sur les Fig. 1.12(a) et 1.12(b). À noter que sur la Fig. 1.12(a), les énergies des nanotubes de gibbsite ont été calculées pour deux configurations dites "zigzag" et "créneau", représentées dans l'insert, qui correspondent aux deux configurations achirales des nanotubes de carbone. Leurs énergies se placent sur la même courbe en  $1/R^2$  où  $R$  est leur rayon. Pour les nanotubes cités ci-dessus, la chiralité n'intervient pas au premier ordre dans le calcul énergétique.

La différence entre les nanotubes de carbone, de nitrure de bore ou ceux de gibbsite et les nanotubes d'imogolite est que les premiers sont "symétriques", avec même surfaces interne et externe tandis que la surface interne et la surface externe de l'imogolite sont différentes, ce qui induit l'apparition d'un terme énergétique de tension de surface [76]. Le lecteur peut se référer aux références qui en discutent sur la base de modèles phénoménologiques comme de calculs *ab-initio* [62, 76, 80–83]. Il en ressort que les nanotubes AlSi et AlGe présentent des minima d'énergie bien définis en fonction du rayon, et que la configuration dite "zigzag", c'est-à-dire la structure qui correspond à l'enroulement proposé par Cradwick et collaborateurs [25] sur la Fig. 1.4, est la plus stable.

Dans les échantillons issus de la synthèse, les nanotubes de carbone présentent en général une grande distribution en hélicité et une distribution de diamètres autour d'une valeur moyenne. Au contraire, les nanotubes d'imogolite apparaissent monodisperses, ce qui est d'un intérêt évident pour les études sur ces nanoobjets ou leur utilisation éventuelle. Cette monodispersité est clairement à attribuer aux considérations énergétiques que nous venons de discuter. Mais comme nous le discuterons au chapitre 4, les nanotubes d'imogolite obtenus ne sont pas nécessairement ceux qui minimisent l'énergie à 0 K. D'autres considérations telles que les conditions de croissance sont à prendre en compte, avec des effets de cinétique, d'entropie en compétition avec la stabilisation énergétique.

### 1.4.2 Mécanismes de formation des nanotubes

La compréhension des étapes intermédiaires de la croissance est importante pour progresser sur le contrôle du diamètre, de la longueur et de la forme des nanotubes d'imogolite, et par extension sur leurs propriétés et leurs possibles applications.

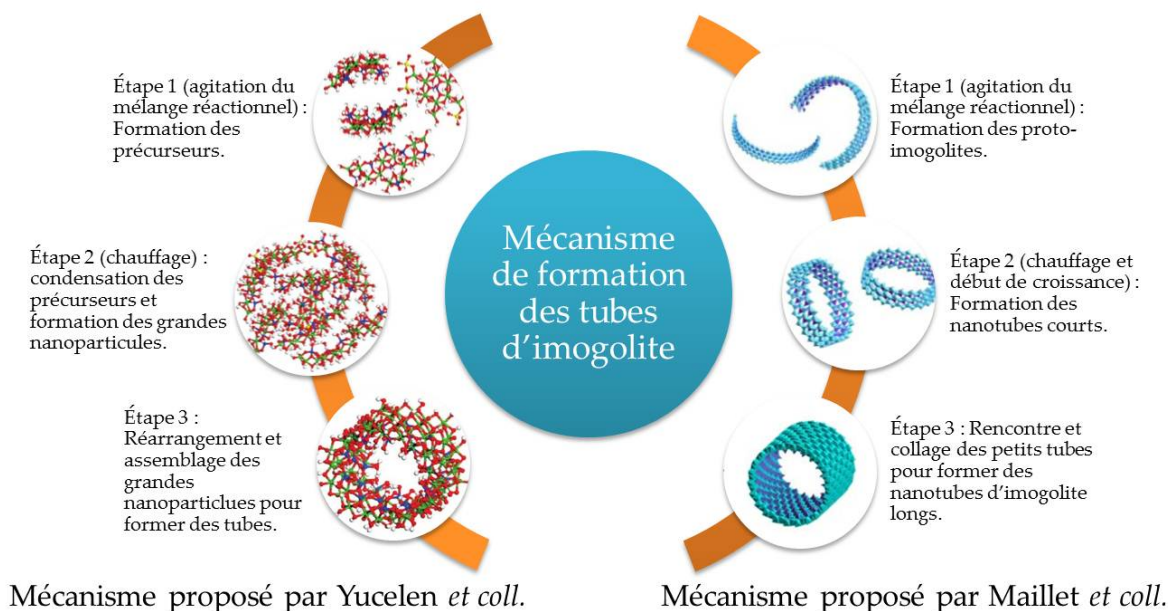
Les premiers instants de la réaction entre le sel d'aluminium et l'alkoxide de silicium sont déterminants. Farmer *et coll.* [41] introduisent pour la première fois le terme *proto-imogolite* en 1978 pour décrire la formation d'objets nanométriques dans les premiers instants de la synthèse<sup>3</sup>. Barrett *et coll.* [84] démontrent, après 5-10 heures de chauffage à  $T = 100$  °C, suivi d'une étape de croissance à température ambiante de 2-3 semaines, l'obtention de nanotubes d'imogolite. D'après les auteurs, la phase de chauffage conduit donc à la formation des premières structures, nommées "proto-imogolites", qui joueront le rôle des précurseurs pour la formation des nanotubes. Mukherjee *et coll.* [85, 86] ont étudié la cinétique de croissance par diffusion de lumière. Ils ont mis en évidence que ces proto-imogolites ont une taille de l'ordre  $\sim 5$  nm. Ils confirment également que la structure tubulaire de l'imogolite n'est pas observée dans ces

---

3. D'après Farmer *et coll.* [41] : "Such solutions yield a synthetic imogolite on heating at 100°C, so the amorphous starting material can be considered as a proto-imogolite, in which the basic molecular structure of imogolite is present, but the regular tubular morphology has not developed".

## 1.4 État des connaissances sur l'énergie et les mécanismes de formation des nanotubes d'imogolite synthétiques

stades précoces. Plus récemment, ils ont montré que les proto-imogolites sont assimilables à de petits morceaux courbés de nanotubes d'imogolite par RMN, spectrométrie de masse et calculs de dynamique moléculaire [87]. Le mécanisme de formation qui se dégage de ces travaux est la nucléation/formation des proto-imogolites suivie d'une condensation de ces précurseurs lors de la phase de chauffage pour former des nanotubes (Fig. 1.13).



**Fig. 1.13** – Mécanismes de formation des nanotubes d'imogolite proposés dans la littérature. Les images utilisées dans cette figure sont empruntées des réf. [87] et [88].

Ces mécanismes de formation ont également été étudiés au cours des thèses de Clément Levard [46] et de Perrine Maillet [88] pour des nanotubes AlGe. Les mesures EXAFS (acronyme anglais de : Extended X-Ray Absorption Fine Structure) [89] réalisées au seuil  $K_{\alpha}$  du germanium indiquent pour ces précurseurs un nombre moyen de 4.5 voisins d'Al autour des atomes de Ge contre 5.7 pour un nanotube final. Les courbes de diffusion X aux petits angles sont bien reproduites par le facteur de forme de morceaux de nanotube d'imogolite ayant la forme d'une tuile de 5 nm (environ 200 atomes d'Al). La taille réduite des tuiles et la présence de nombreux défauts tendent à expliquer le nombre réduit d'atomes d'Al pour chaque atome de Ge. Afin de comprendre les mécanismes impliqués pendant l'étape de croissance, Maillet *et coll.* [90] ont effectué un suivi *in situ* par diffusion des rayons X aux petits angles pendant 5 jours à 90 °C. Cette étude montre que la concentration de proto-imogolites décroît progressivement en même temps que se développent les nanotubes. Les distributions de taille obtenues par AFM indiquent qu'il y a une coexistence entre des nanotubes de petite taille (longueur < 10 nm), en grande majorité, et des nanotubes plus anisotropes (longueur  $\sim$  100 nm). Les auteurs émettent l'hypothèse qu'en plus d'une restructuration interne des proto-imogolites conduisant à la formation de nanotubes très courts, il y a une contribution importante des nanotubes déjà formés à la croissance, par une adsorption aux extrémités (collage bout-à-bout) (Fig. 1.13).

Bien qu'il subsiste des divergences dans les interprétations ou le vocabulaire employé dans la littérature pour décrire cette phase de croissance, les techniques expérimentales (RMN, XAS, IR, DRX, DLS, TEM, AFM...) démontrent que les précurseurs formés au début de la synthèse



possèdent une structure très proche de celle des tubes finaux. Ces proto-imogolites disparaissent progressivement au profit des nanotubes au fur et à mesure de la croissance lors du chauffage des suspensions.

### 1.4.3 Diamètre et longueur de nanotubes d'imogolite : avancées et défis

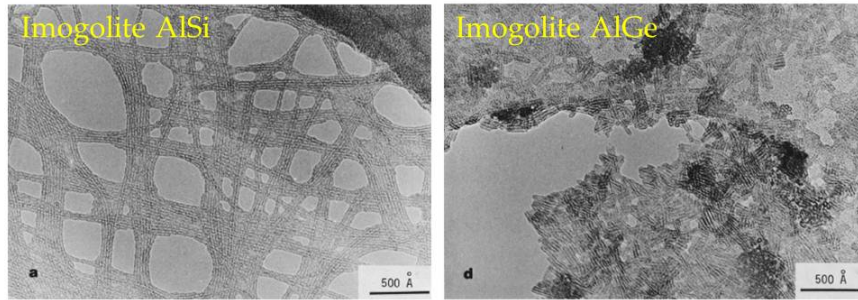
La fabrication de nanoobjets 1D avec un contrôle parfait de leurs dimensions (diamètre et longueur) est un défi pour les nanosciences. Dans ce contexte, des efforts particuliers ont été développés sur les imogolites.

L'ajustement du diamètre des nanotubes a été réalisé en utilisant des modifications de compositions chimiques des nanotubes eux-mêmes ou du milieu réactionnel :

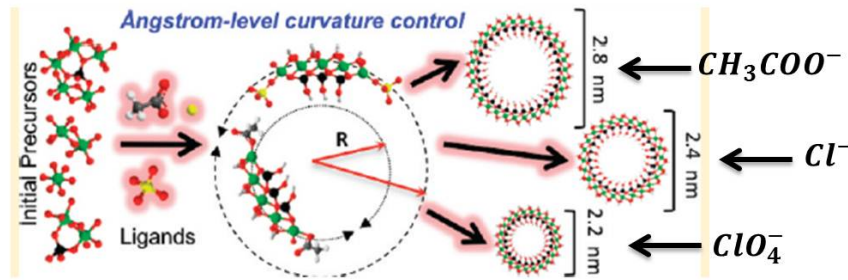
- Modification du milieu réactionnel : Maillet *et coll.* [61] ont montré qu'il est possible de produire de façon contrôlée des nanotubes mono- (diamètre externe  $\sim 3.5$  nm) ou bi-parois (diamètre externe  $\sim 4$  nm) en changeant la concentration initiale en aluminium ou le  $pH$  du milieu réactionnel. Il est possible de choisir les conditions de synthèse qui conduisent à des suspensions contenant uniquement une seule espèce de nanotubes.
- Modification de la composition chimique : Un mélange de réactifs  $Si/Ge$  au niveau de la synthèse a conduit à la fabrication d'objets avec une morphologie tubulaire, similaire à celle d'une imogolite naturelle [51, 81]. Cette substitution est accompagnée d'une augmentation du diamètre, quand le rapport  $Ge/(Si + Ge)$  passe de 0 à 1 (Fig. 1.14(a)). Très récemment, il a été démontré que la transformation du diamètre n'est effective que pour des rapports compris entre 0 et 0.75 [29]. Les tubes possèdent la même structure atomique de base que celle proposée par Cradwick *et coll.* [25]. La fonctionnalisation interne par le remplacement des groupements hydroxyles par des fonctions méthyles ou des silanes (voir section 1.3.3) conduit également à une modification du diamètre des nanotubes .
- Ligands anioniques d'acides pour un contrôle de la courbure : En 2012, Yucelen *et coll.* [91] sont parvenu à synthétiser des imogolites  $AlSi$  de diamètre variable (diamètre externe allant de 2.2 à 2.8 nm, Fig. 1.14(b)). La synthèse de ces objets est effectuée en préparant le mélange  $\{TEOS + Al\text{-tri-}sec\text{-butoxide} + 0.05 \text{ mol.L}^{-1} \text{ d'acide protique } X \text{ (avec } X = HClO_4, HCl \text{ ou } CH_3COOH)\}$  pour des rapports molaires  $Si : Al : X = 1 : 2 : 1$ , suivi d'une agitation pendant 18 h, une dilution à  $0.02 \text{ mol.L}^{-1}$ , et finalement une étape de croissance à  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ . D'après les auteurs, les ligands anioniques issus des acides utilisés ( $Cl^-$ ,  $ClO_4^-$  et  $CH_3COO^-$ ) exercent un contrôle fin sur la courbure des précurseurs, et donc sur le diamètre de tubes. Il a été rapporté que le nombre d'unités structurales d'imogolite par circonférence passerait de 11 à 16. À ce jour, le contrôle du diamètre *via* les ligands n'a pas été reproduit dans d'autres études.

Si le contrôle du diamètre des nanotubes d'imogolite a été démontré en utilisant plusieurs stratégies, il y a beaucoup moins d'études consacrées au contrôle de la longueur des nanotubes.

## 1.4 État des connaissances sur l'énergie et les mécanismes de formation des nanotubes d'imogolite synthétiques



(a) Composition chimique  $Si(Ge)$ . Images de la réf. [51]



(b) Contrôle de la courbure. Images de la réf. [91]

**Fig. 1.14** – (a) Images TEM des imogolites AlSi et AlGe [51]. Les nanotubes AlGe apparaissent nettement plus courts que ceux AlSi. (b) Schéma récapitulatif illustrant le contrôle de la courbure des précurseurs, et donc du diamètre de tube, en fonction du ligand acide choisi dans la synthèse de Yucelen *et coll.* [91].

Tous les travaux réalisés sur les imogolites AlSi et AlGe indiquent qu'il y a une grande différence de longueur entre les deux types d'imogolite : les nanotubes AlSi sont plus longs que les tubes AlGe (Fig. 1.14(a)). Les imogolites AlSi et AlGe mono-parois ont typiquement des longueurs de l'ordre du micron et de la centaine de nm, respectivement. De plus, au sein des nanotubes AlGe, des différences de longueurs entre nanotubes mono- et bi-parois ont été observées. En effet, les imogolites double-parois sont plus courtes que celles à paroi simple [61, 62, 90]. L'augmentation du rapport d'aspect des nanotubes (*longueur/diamètre*) aurait un intérêt majeur dans de nombreuses applications (cristal-liquide, renforcement de matériaux, etc).

En conclusion, les nanotubes d'imogolite "classiques", *i.e.* avec des surfaces interne et externe hydroxylées, présentent des diamètres ajustables à l'échelle de l'Angström, avec en particulier une augmentation du diamètre par substitution du silicium par le germanium. La fonctionnalisation de la cavité interne des nanotubes AlSi par des groupements méthyls induit une augmentation des diamètres interne et externe des nanotubes [70]. Mais aucune étude n'a été réalisée sur la possibilité de synthétiser des nanotubes méthylés, de formule chimique  $(OH)_3Al_2O_3Si_xGe_{1-x}CH_3$ , en faisant varier le rapport  $Si/Ge$ . Nous verrons dans le chapitre 3 qu'il est possible d'obtenir ce type de nanotubes en remplaçant les sources de  $Si$  et  $Ge$  par des alkoxides modifiés. Enfin, les applications qui ont été mises en œuvre par les investigateurs couvrent leurs possibles utilisations à l'état solide (catalyse par exemple). Nous montrerons dans ce même chapitre 3 l'apport de ces nanoobjets dans la phase liquide.

### 1.5 Des nanotubes hydrophiles

Les nanotubes d'imogolites non modifiés sont des nanocanaux hydrophiles modèles. Le comportement original de l'eau nanoconfinée est actuellement le sujet de nombreuses études et nous nous sommes intéressés lors de ce travail à la structure et à la dynamique de l'eau dans les nanotubes d'imogolite. Il est donc intéressant au niveau de ce chapitre introductif de présenter le contexte de notre étude, qui sera elle rapportée au chapitre 6. Les propriétés de l'eau dans les nanotubes d'imogolite hydrophiles ont fait l'objet de simulations numériques et d'une seule étude expérimentale par RMN [92], montrant que le sujet est encore largement inexploré au niveau expérimental.

L'eau est un fluide complexe qui possède un diagramme de phase extrêmement riche. Cette caractéristique est reliée à la flexibilité de la liaison hydrogène qui autorise une extraordinaire variété d'angles de liaisons intermoléculaires entre molécules d'eau adjacentes. De nombreuses phases cristallines de l'eau peuplent ainsi son diagramme de phase, de la phase hexagonale  $I_h$  la plus connue, jusque des structures plus complexes comme les clathrates d'eau. Plusieurs types d'eau de structure amorphe et de densité variables sont aussi connues.

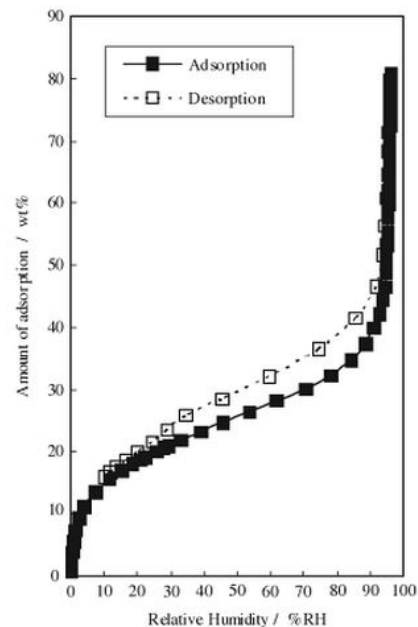
Cette propension à la déformation rend possible le confinement de l'eau dans des cavités de taille nanométrique. Son confinement dans une géométrie 1D de dimension caractéristique de l'ordre du  $nm$  induit des modifications importantes de ses propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques par rapport à de l'eau *bulk* qui peut s'étendre sur des dimensions macroscopiques. La compréhension fine des caractéristiques physico-chimiques de l'eau confinée est un prérequis à l'étude d'un grand nombre de systèmes moléculaires en interaction, notamment biologiques, où le taux d'hydratation est un paramètre essentiel au comportement du système. L'un des exemples le plus spectaculaire est certainement le lien entre l'eau d'hydratation des protéines et l'expression de leur fonction biologique [93].

Dans un contexte plus stratégique, la découverte des propriétés spectaculaires du transport de l'eau confinée pourrait avoir des retombées politico-économiques importantes. En effet, il s'agit d'utiliser les propriétés de diffusion ultra-rapide de l'eau dans un milieu 1D hydrophobe de dimension nanométrique, comme les nanotubes de carbone [14], afin de fabriquer des membranes de filtration qui pourraient ainsi purifier l'eau à bas coût [13, 94, 95]. Les promesses sont majeures mais les difficultés technologiques associées ne sont pas encore résolues [15]. Cette propriété extraordinaire est intimement liée à la structure particulière de l'eau dans ces nanotubes, différente de celle de l'eau *bulk* [11, 96]. La très grande majorité des études sur le sujet sont des approches théoriques et de simulation de dynamique moléculaire, avec comme système hôte un nanotube de carbone. Le faible nombre de travaux expérimentaux publiés est révélateur de la difficulté à transposer les études théoriques dans le monde réel. L'extrême complexité des expériences (contrôle des diamètres des nanotubes, de leur alignement, mise en forme des membranes sans boucher les tubes, etc) est certainement à l'origine de la rareté des publications expérimentales.

La plupart des argiles existent sous forme hydratée. La densité importante des groupements

hydroxyle  $-OH$  sur les surfaces interne et externe d'un nanotube d'imogolite lui confère un caractère hydrophile dans les conditions ambiantes [97, 98]. La structure cristalline régulière des deux surfaces ainsi que le caractère unidimensionnel des nanotubes d'imogolite offrent un excellent modèle pour l'étude du confinement des systèmes hydrophiles inorganiques à l'échelle du nanomètre. L'intérêt des nanotubes d'imogolite pour l'étude des propriétés de confinement découle des différents aspects que nous avons décrit précédemment. Ces nanotubes présentent une structure bien définie en fonction des conditions initiales de synthèse, permettant de contrôler le diamètre des nanotubes et d'incorporer de nouvelles fonctionnalités. Le contrôle des interactions hydrophiles/hydrophobes par fonctionnalisation des nanotubes permettra de discriminer les effets d'interface dus à l'interaction de l'eau avec les surfaces du tube, et l'eau dans le reste du volume du nanopore (interactions des molécules d'eau entre elles). Ce point va au-delà du présent travail de thèse et rejoint la problématique particulièrement intéressante de l'eau nano-confinée dans un canal hydrophobe, évoquée précédemment pour les nanotubes de carbone.

Pour terminer cette introduction, soulignons que l'une des applications envisagée des nanotubes d'imogolite est son utilisation pour le stockage de l'eau et le contrôle d'humidité [99]. La Fig. 1.15 montre les isothermes d'adsorption d'une imogolite synthétique. Les courbes d'adsorption/désorption possèdent des pentes très marquées pour des humidités relatives inférieures à 10 % ou supérieure à 90 %. L'eau peut se condenser dans et entre les nanotubes, si ces derniers sont assemblés en fagots. La quantité d'eau adsorbée dépasse les 40 % en masse pour une humidité relative de 90 %. La presque-réversibilité des isothermes indiquent que l'eau confinée dans les nanotubes peut être évacuée relativement facilement. Ces résultats montrent donc que l'imogolite est un matériau prometteur pour un contrôle de l'humidité.



**Fig. 1.15** – Isothermes d'adsorption/désorption de la vapeur d'eau au sein d'une poudre d'imogolite synthétique [50].



# 2

## Techniques expérimentales et traitement des données

### Sommaire :

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>38</b>
<b>2.2</b>	<b>Cryo-Microscopie Electronique à Transmission</b>	<b>38</b>
<b>2.3</b>	<b>Microscopie à Force Atomique</b>	<b>42</b>
<b>2.4</b>	<b>Spectroscopie Infrarouge</b>	<b>44</b>
<b>2.5</b>	<b>Analyse Thermogravimétrique</b>	<b>45</b>
<b>2.6</b>	<b>Diffusion des rayons X (DRX)</b>	<b>45</b>
2.6.1	Formalisme	46
2.6.2	Mesures expérimentales sur des suspensions	51
2.6.3	Mesures expérimentales sur des échantillons solides	53
<b>2.7</b>	<b>Diffusion inélastique des neutrons (DIN)</b>	<b>54</b>
2.7.1	Généralités	54
2.7.2	Décomposition des mouvements	56
2.7.3	Etude des vibrations : obtention de la densité d'état partielle de l'hydrogène	57
2.7.4	Les observables neutroniques utilisées dans cette thèse	58
2.7.5	Méthode temps de vol et description du spectromètre IN4C (ILL)	58

### 2.1 Introduction

Les nanotubes d'imogolite (NTI) sont étudiés dans la littérature en tant qu'objets individuels mais aussi comme des objets auto-assemblés, et ceci à l'échelle atomique, mésoscopique et macroscopique (Fig. 2.1). Nous présentons dans ce chapitre les différentes approches expérimentales que nous avons mises en œuvre pour caractériser les nanotubes d'imogolite synthétisés et pour analyser leurs propriétés structurales et celles de l'eau confinée. Plusieurs types et formes d'échantillons seront étudiés : (i) des nanotubes d'imogolite à base de *Ge* à simple et double-parois (notés par la suite SW, DW par analogie à la nomenclature utilisée dans la littérature : Single-Walled et Double-Walled) et (ii) des nanotubes d'imogolite organique-inorganique hybrides, où les groupements hydroxyles internes sont remplacés par des groupements méthyles. Des proto-imogolites peuvent aussi être présentes dans les échantillons. Il s'agit de nanoparticules en forme de petites tuiles courbées ayant la même structure locale que les nanotubes et qui se forment dans les premiers instants de la synthèse [90]. Selon les approches expérimentales utilisées, les échantillons seront soit sous forme de suspensions aqueuses, de poudres ou de films.

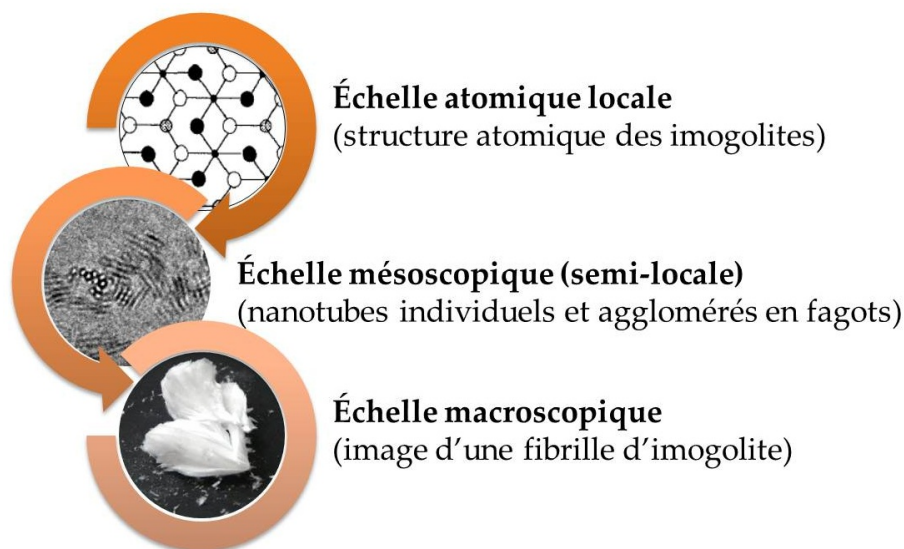


Fig. 2.1 – Étude des imogolites à différentes échelles

### 2.2 Cryo-Microscopie Electronique à Transmission

Les nanotubes d'imogolite sont très sensibles aux effets d'irradiation par un faisceau d'électrons. De plus, l'étape de séchage nécessaire pour les observations en microscopie électronique classique peut induire une modification de l'organisation des nanotubes par des effets d'agrégation notamment. Un recours à des techniques cryogéniques pour pallier à ces problèmes est donc indispensable. En effet, la cryo-microscopie permet d'observer des échantillons préalablement vitrifiés et maintenus à la température de l'azote liquide. L'organisation des nanotubes en phase aqueuse est donc moins perturbée et l'observation de nanotubes individuels est possible. Les mesures sont typiquement réalisées en mode faible dose afin de minimiser les dégâts d'irradiation. Les expériences de cryo-microscopie réalisées pendant cette thèse ont été effectuées à l'Institut de Biologie Structurale (IBS) de Grenoble, en collaboration avec Maria Bacía-Verloop et Benoit

Gallet.

### Préparation des échantillons

La méthode cryogénique consiste en la vitrification de l'eau de la suspension, sous forme de glace amorphe transparente. Cette vitrification est obtenue en diminuant brutalement la température de l'eau en dessous de  $-165\text{ }^{\circ}\text{C}$ , température de transition entre la glace cristalline et la glace amorphe à la pression atmosphérique. L'obtention de glace amorphe est importante pour les observations dans l'espace direct car le contraste électronique de la glace amorphe est nettement plus faible que celui de la glace cubique cristalline. Il l'est aussi pour les expériences de diffraction électronique, la glace cristalline donnant lieu à des pics de diffraction intenses.

Quelques microlitres d'une solution d'imogolite ( $\sim 4\text{ }\mu\text{L}$ ) sont déposés sur une grille TEM (couramment utilisée en Microscopie Electronique à Transmission) en cuivre recouverte d'un film de carbone comportant des trous de  $2\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre. L'excès de liquide est aspiré par capillarité grâce à un film de papier appliqué simultanément de chaque côté de la grille. La grille, sur laquelle il ne reste plus qu'un film résiduel d'eau liquide, est plongée dans un bain d'éthane liquide refroidi par de l'azote liquide à  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ . À cette température l'éthane liquide est surfondu car sa température de fusion est égale à  $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Il faut donc l'utiliser rapidement avant que de l'éthane solide n'apparaisse. La reproductibilité de ces étapes délicates est garantie par l'utilisation d'un robot entièrement automatisé (Fig. 2.2). Le volume d'échantillon ( $4\text{ }\mu\text{L}$ ) et le temps d'aspiration capillaire (2 s) sont réglés de façon empirique afin d'obtenir des films vitrifiés de l'ordre de 100 nm d'épaisseur. La grille TEM est ensuite maintenue dans l'azote liquide, y compris pendant son transfert sur le porte-échantillon. L'installation du porte-échantillon dans la colonne du microscope est la seule étape pendant laquelle la grille est potentiellement en contact avec l'atmosphère. Ce transfert doit être réalisé rapidement afin d'éviter que de la glace cristalline ne se dépose sur le porte-objet froid. Notons que les grilles TEM utilisées sont préalablement ionisées sous plasma afin de rendre le carbone hydrophile (Fig. 2.2 pour l'appareil utilisé). Ceci permet de garantir un bon mouillage de la grille lors du dépôt de la goutte d'échantillon.

Nous avons aussi réalisé, à partir d'une poudre de nanotubes d'imogolite, des lamelles où les nanotubes sont piégés dans une résine. La poudre est insérée entre deux couches de résine liquide type EMbed 812 resin (EMS). L'ensemble est placé dans une étuve à  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures, où la résine polymérise. Des coupes ultrafines de 80 nm d'épaisseur sont finalement réalisées sur le bloc de résine et récupérées sur des grilles en cuivre pour les observations.

### Appareillage

Les images Cryo-TEM ont été réalisées en utilisant un microscope Tecnai G2 POLARA (FEI) fonctionnant en mode faible dose (Fig. 2.2). Dans ce mode, l'illumination par les électrons est maintenue à des doses de l'ordre de  $15\text{ e}/\text{Å}^2$ . D'autre part, le logiciel du microscope permet de faire les réglages sur une zone différente de la zone imagée. Une translation pré-programmée est effectuée juste avant l'acquisition afin de prendre l'image d'une zone vierge de toute irradiation. Les images sont collectées sur une caméra CCD  $4k \times 4k$  Ultrascan Gatan.

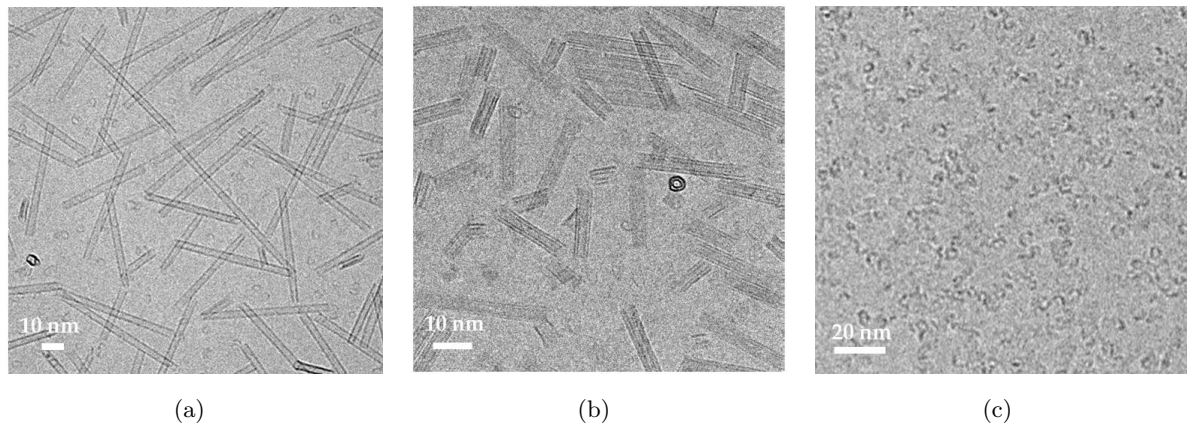




**Fig. 2.2** – Montage expérimental utilisé pour les mesures cryo-TEM à l'IBS. En haut à gauche : Métalliseur pour l'ionisation sous plasma des grilles TEM. En bas à gauche : Dispositif Vitrobot (FEI) automatisé permettant la vitrification des suspensions dans l'éthane liquide. A droite : Microscope Tecnai G2 POLARA (FEI) [100].

### Exemple d'observations en cryo-TEM

Grâce à la différence du contraste électronique entre les parois de tubes et la glace amorphe, la cryo-TEM permet de visualiser les nanotubes d'imogolite et de déterminer leur nombre de parois. La Fig. 2.3 illustre la présence des formes SW (Fig. 2.3(a)) ou DW (Fig. 2.3(b)) et la présence éventuelle de proto-imogolites (Fig. 2.3(c)). Pour une suspension ou une poudre d'imogolite donnée, les images obtenues permettent d'évaluer semi-quantitativement la proportion de ces différents types de structures, voire de sonder leur organisation (voir chapitres 3 et 5).



**Fig. 2.3** – Images cryo-TEM d'une suspension de (a) nanotubes d'imogolite SW, (b) nanotubes d'imogolite DW et (c) proto-imogolites.

### Limites d'utilisation

- i) Limites relatives à la préparation des échantillons : le taux d'échec lors de la préparation des échantillons est important, que ce soit pour les suspensions ou les poudres. Dans le premier cas, le point clé est l'obtention de la glace amorphe, qui nécessite une trempe suffisamment rapide dans l'éthane liquide et de bonnes conditions de transfert à froid sur le porte-échantillon. Dans le second cas, la manière dont l'échantillon est tranché, *i.e.* l'épaisseur des tranches, la localisation des nanotubes dans la résine, l'état de la coupe, est cruciale.
- ii) Dégâts d'irradiation versus grossissement : les mesures cryo-TEM ont été réalisées à relativement haute résolution, notamment pour résoudre la structure bi-parois des tubes d'imogolite DW (Fig. 2.3(b)). Ceci induit l'endommagement des tubes qui parfois "se désintègrent" pendant l'observation malgré les conditions de préparation et d'observation. Typiquement la "désintégration" de l'échantillon apparaît lors de bombardement de la même zone pendant un temps de l'ordre de quelques dizaines de seconde, associé à un début de fusion de l'eau à cause de l'échauffement lié à l'impact des électrons.
- iii) Optimisation de contraste : les acquisitions sont effectuées en contraste de phase afin d'obtenir une image bien contrastée entre les imogolites et l'eau ou la résine. Notons que l'utilisation d'un contraste d'amplitude donne naissance à un mauvais rapport signal/bruit car les imogolites possèdent un numéro atomique relativement proche de l'eau ou de la résine. Pour optimiser la qualité des images obtenues, on est amené à réaliser une sous-focalisation du faisceau d'électrons aux dépens de la résolution.

- iv) Analyse des images : la longueur et le diamètre des tubes ne peuvent pas être déterminés précisément mais seulement de manière semi-quantitative. En effet, comme discuté ci-dessus, l'optimisation des expériences implique une sous-focalisation, qui en contrepartie diminue la résolution et donc la précision sur la détermination du diamètre. Pour ce qui est des mesures des longueurs, il n'est pas possible de déterminer l'angle que fait chaque tube par rapport au plan perpendiculaire au faisceau, ce qui implique que les longueurs observées, correspondant à une projection du tube, sont plus faibles que les longueurs réelles.

### 2.3 Microscopie à Force Atomique

La microscopie à force atomique (d'acronyme anglais AFM) est une sonde locale basée sur la mesure des forces d'interactions entre une pointe fine dont le rayon de courbure est de l'ordre de 10 nm et la surface d'un échantillon. Ces forces d'interactions dépendent de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée. L'AFM est donc utilisée en translatant la pointe au-dessus de la surface pour en réaliser une analyse topographique tridimensionnelle. La résolution verticale est de l'ordre de l'Angström. La résolution latérale est limitée par le rayon de courbure de la pointe : elle est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. À l'aide de logiciels d'analyse d'images, l'AFM permet de mesurer les longueurs et les diamètres (hauteurs) des tubes<sup>1</sup>.

Il existe principalement deux modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact et le mode résonnant ou "Tapping mode". Le mode contact est basé sur l'utilisation des forces répulsives entre les atomes de surface et la pointe quand ils rentrent en contact. Le levier est dévié. Malgré la détérioration des surfaces analysées et de la pointe souvent provoquées par le contact, il permet d'obtenir la résolution atomique. Ce mode est utilisé pour déterminer la nature chimique des matériaux en mesurant qualitativement les forces de frictions de la pointe par la surface. Le mode résonnant consiste à faire vibrer le levier qui porte la pointe à sa fréquence propre de résonance avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît soit par amortissement de la vibration à fréquence fixe soit par un décalage de sa fréquence de résonance, selon le type d'interaction pointe-surface. La position verticale de la pointe est asservie à une consigne sur l'amplitude de vibration. Une boucle d'asservissement maintient cette amplitude constante pendant le balayage de la pointe au-dessus de l'échantillon en modifiant la position en  $z$  du levier. On peut ainsi construire l'image topographique de l'échantillon. Tani *et coll.* ont montré que le mode le plus adapté pour la mesure des dimensions de nanotubes d'imogolite est le mode Tapping en raison de la fragilité des imogolites [101]. C'est celui que nous avons utilisé pour nos études.

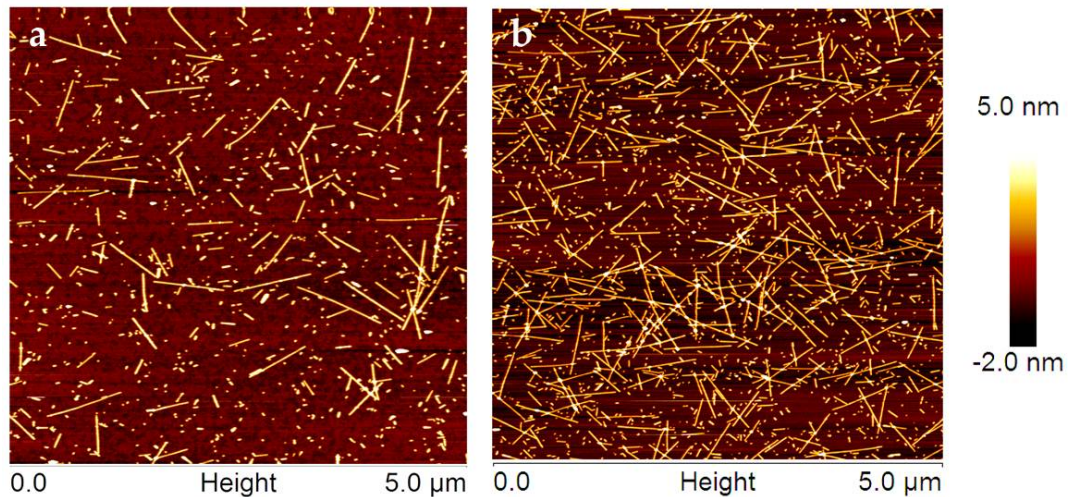
#### Préparation des échantillons

Les nanotubes d'imogolite, dont la surface externe est chargée positivement [102], sont déposés sur une surface fraîchement clivée de mica de charge négative. En pratique, on plonge le mica dans la suspension, puis on le rince plusieurs fois dans de l'eau milliQ. Deux paramètres sont déterminants lors de la préparation : la concentration de la solution et le temps pendant

---

1. Dans le cas où les tubes ne se déforment pas sur la surface sur laquelle ils sont déposés pour l'expérience.

lequel la lame est plongée dans la solution. Ces deux paramètres sont liés puisqu'une solution très diluée nécessite un temps assez long et vice-versa. D'après les manipulations réalisées au cours de ce travail, une solution de synthèse à la concentration  $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  en aluminium (voir chapitre 3) doit être diluée au moins 400 fois ( $50 \mu\text{L}$  de la suspension dans 20 mL d'eau milliQ) pour un temps de plongée de la lame dans la solution de l'ordre d'une dizaine de secondes. La Fig. 2.4 illustre le résultat obtenu pour des temps de plongée de 10 et 30 secondes. On remarque l'augmentation du nombre de nanotubes en fonction du temps de plongée. Une fois la lame de mica rincée, elle est mise à sécher dans une étuve à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant au moins 4 heures, avant d'effectuer les observations.



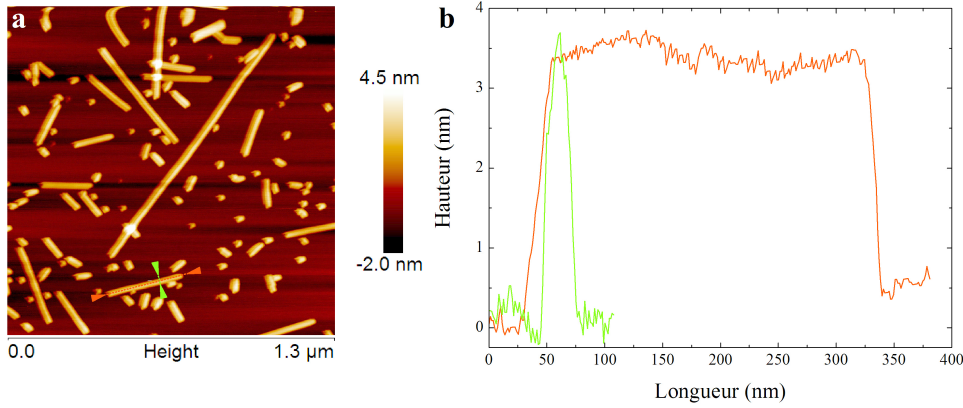
**Fig. 2.4** – Images AFM d'une lame de mica ayant été plongée (a) 10 secondes et (b) 30 secondes dans une suspension d'imogolite AlGe DW diluée 400 fois.

### Traitement des images

Après obtention des clichés, la première étape du traitement de l'image consiste en l'aplanissement du fond. La mesure topographique étant mesurée par les variations relatives du levier autour d'une valeur définie de l'amplitude, la présence d'une particule plus grande est susceptible d'induire une mauvaise mesure des objets voisins. Ce traitement a été réalisé à l'aide du logiciel NanoScope Analysis. Une fois le traitement effectué, il est possible d'extraire les différentes dimensions des particules telles que représentées sur la Fig. 2.5(b). Dans ce travail, nous avons principalement utilisé l'AFM pour mesurer qualitativement les paramètres morphologiques des nanotubes (diamètre et longueur) afin de les corrélérer aux données obtenues par diffusion des rayons X.

### Limites d'utilisation de l'AFM

Pour notre étude qui est restée relativement qualitative, la limite d'utilisation de la technique est liée à la préparation des échantillons. En effet, l'adsorption des imogolites peut dépendre de leur longueur : les nanotubes courts diffusent sans doute plus rapidement dans la solution et se trouveront donc en excès sur la plaque de mica. Pour des études plus quantitatives, il faut prendre en compte les effets de convolution de la pointe AFM, dont la taille est proche des dimensions des objets que l'on veut observer.



**Fig. 2.5** – (a) Image AFM prise sur une zone de surface  $1.3 \times 1.3 \mu\text{m}^2$  d’une lame de mica ayant été plongée 1 minute dans une suspension d’imogolite AlGe DW diluée 400 fois. Les profils de hauteur selon deux lignes respectivement parallèle et perpendiculaire à l’un des nanotubes sont reportés en (b). On trouve pour la longueur et le diamètre du nanotube :  $L = 300 \text{ nm}$  et  $D = 3.5 \text{ nm}$ .

## 2.4 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d’investigation courante sensible aux groupements fonctionnels présents dans l’échantillon. Elle est applicable aux solides (cristallisés ou amorphes) ainsi qu’aux liquides et gaz. Cette méthode est basée sur l’absorption du rayonnement électromagnétique dans le domaine de l’IR par la matière. Lorsque la fréquence du rayonnement est voisine de celle provenant du mouvement vibratoire des liaisons chimiques d’un groupement donné, ces liaisons vont rentrer en résonance en absorbant une partie de l’énergie du rayonnement. Ainsi, les variations de longueur ou d’angle de liaison induisent respectivement des vibrations caractéristiques d’élongation  $\nu$  et de déformation  $\delta$ . Finalement, l’intensité du faisceau transmis à travers l’échantillon (pour des mesures en transmission) est mesurée sur un détecteur donnant lieu à un interférogramme dont la transformée de Fourier permet d’obtenir le spectre d’absorption infrarouge de l’échantillon.

Les échantillons d’imogolite pour ces mesures sont préparés sous forme de pastilles en mélangeant  $\sim 1.5 \text{ mg}$  de poudre d’imogolite sèche avec  $100 \text{ mg}$  de bromure de potassium, pastillé ensuite à  $5.10^8 \text{ Pa}$ . Le bromure de potassium est une matrice transparente dans le moyen infrarouge. Un traitement à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  peut être effectué sous étuve pour éliminer certaines traces d’eau dans les échantillons. Les mesures ont été réalisées dans le moyen infrarouge ( $4000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ ) en transmission avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, Bruker Vertex 70). Les spectres sont obtenus en moyennant 200 scans.

Au cours de cette thèse, la spectroscopie IR a été utilisée comme un moyen rapide de caractérisation des synthèses effectuées. Les vibrations d’élongations et de déformations sont caractéristiques de la nature chimique et de la structure des nanotubes [51, 62, 103, 104]. Un exemple de spectre obtenu sur des nanotubes d’imogolite double-parois à base de germanium (AlGe DW) est présenté en Fig. 2.6. Il illustre notamment les différents domaines de vibrations : (i) élongation  $\nu$  des groupements hydroxyles  $-OH$  et des molécules d’eau ( $4000\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ ), (ii) déformation des molécules d’eau  $\delta$  ( $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ), (iii) élongation et déformation des groupements germanols et aluminols de la structure des imogolites ( $1000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ), (iv) élongation des groupements perchlorates  $ClO_4^-$  (résidus éventuels de la synthèse). L’indexation et l’attribution

de ces différents modes seront discutées dans le chapitre 3. La modification des nanotubes par fonctionnalisation se traduit sur le spectre par l'apparition de nouvelles bandes correspondantes aux fonctionnalités introduites [55, 63, 73, 105].

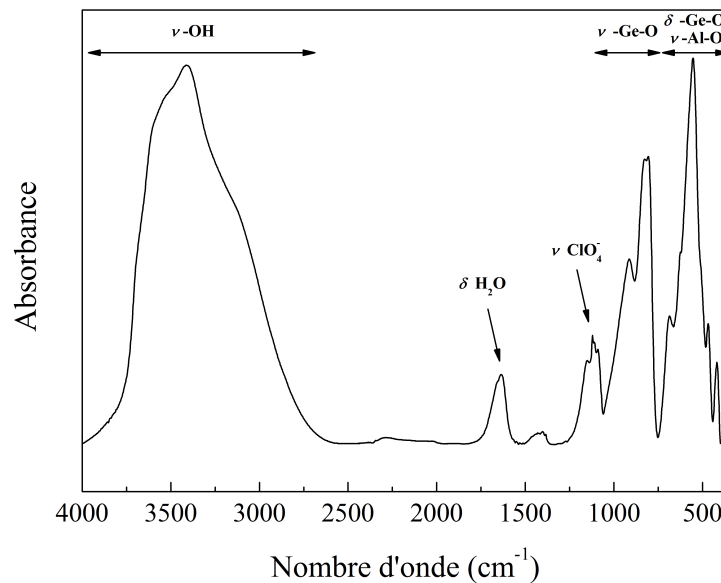


Fig. 2.6 – Exemple de spectre infrarouge obtenu sur une poudre de nanotubes AlGe DW.

## 2.5 Analyse Thermogravimétrique

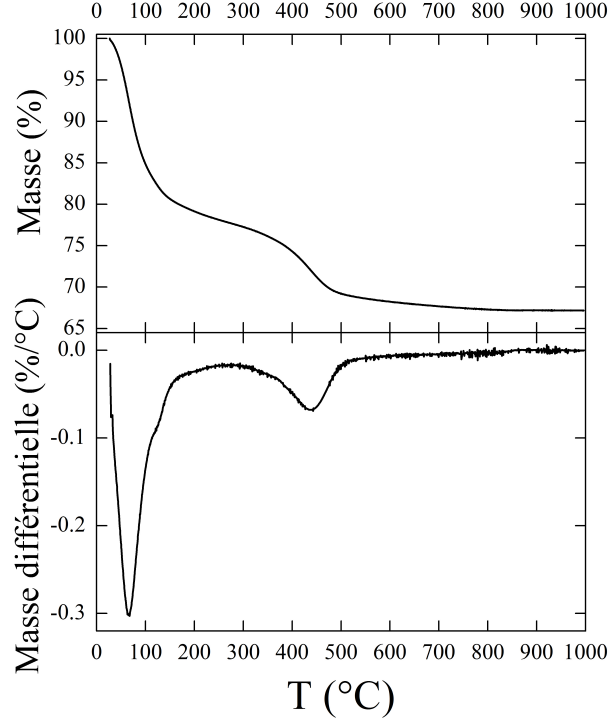
L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température (Fig. 2.7). La dérivée de la courbe ATG permet de déterminer à la fois la proportion d'eau contenue par les nanotubes d'imogolite et les températures critiques de déshydratation et de déshydroxylation. Ces deux phénomènes sont caractérisés par des pics endothermiques sur la courbe différentielle. L'apparition d'un pic exothermique est quant à elle associée à la formation d'une nouvelle phase cristalline. Dans le cas des nanotubes d'imogolite à base de *Si*, un pic exothermique vers 1000 °C est associé à la formation de mullite [32, 106], une forme d'alumino-silicate aciculaire ( $3Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ) présent dans les porcelaines.

Nous avons réalisé les mesures ATG sur des poudres de nanotubes d'imogolite AlGe ( $\sim 20$  mg) sur une plage de température de  $T = 25$  à 1000 °C, avec une rampe de 10 °C/min, et ceci sous flux d'azote. Les mesures sont effectuées en utilisant une ATG Q50 (TA Instruments). Les pourcentages des pertes en masse donnés dans ce manuscrit seront normalisés par rapport à la masse de la poudre sèche, avant déshydroxylation, correspondant à la masse de l'échantillon à la température  $T = 250$  °C.

## 2.6 Diffusion des rayons X (DRX)

Les photons X interagissent avec les électrons du matériau. On distingue deux types de processus de diffusion :

- Un processus élastique, la diffusion Thomson, dans lequel l'atome reste dans son état



**Fig. 2.7** – Exemple de courbes d’analyse thermique et de sa dérivée, obtenu sur une poudre de nanotubes d’imogolite AlGe SW.

initial : c’est un processus cohérent. Les ondes diffusées par les nuages électroniques des différents atomes de la cible interfèrent.

- Un processus inélastique, la diffusion Compton, dans lequel l’état final de l’atome est différent : c’est un processus incohérent. Les photons diffusés par effet Compton ne peuvent pas interférer.

Dans notre travail, nous utiliserons la diffusion des rayons pour étudier les nanotubes d’imogolite en solution comme à l’état solide. La méthode donnera aussi de précieuses informations sur la quantité ou la structure des espèces confinées dans les nanotubes.

### 2.6.1 Formalisme

La théorie de la diffraction des rayons X est décrite en détails dans de nombreux ouvrages (voir par exemple [107, 108]) et nous allons simplement ici en présenter quelques grandes lignes.

Pour une onde incidente, de vecteur d’onde  $\vec{k}_i$ , sur l’échantillon, l’amplitude diffusée selon le vecteur d’onde  $\vec{k}_f$  est donnée par :

$$A(\vec{Q}) = b_{th} \iiint d^3\vec{r} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \rho_e(\vec{r}) \quad (2.1)$$

où  $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  est le vecteur d’onde de diffusion,  $b_{th} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} = 0.282 \times 10^{-14} m$  est la longueur de diffusion Thomson et  $\rho_e(\vec{r})$  la densité électronique à la position  $\vec{r}$ . L’intégration est effectuée sur le volume de l’échantillon. On en déduit :

$$A(\vec{Q}) = b_{th} f(Q) \iiint d^3\vec{r} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \rho(\vec{r}) \quad (2.2)$$

où  $\rho(\vec{r})$  représente la densité d'atomes par unité de volume et où  $f(Q)$ , le facteur de diffusion atomique, est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome (supposée ici de symétrie sphérique). Il est caractéristique de l'élément diffuseur. On utilisera la formule  $f(Q) = c + \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i Q^2/16\pi^2}$  où les valeurs  $c$ ,  $a_i$  et  $b_i$  sont tabulées dans les tables internationales de cristallographie.

La section efficace différentielle de diffusion, c'est-à-dire l'intensité diffractée, est donnée par le carré de l'amplitude diffusée et s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) = I(\vec{Q}) = b_{th}^2 f(Q)^2 \iiint d^3\vec{r} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} G(\vec{r}) \quad (2.3)$$

où  $G(\vec{r})$  est la fonction de corrélation spatiale du système, c'est-à-dire la probabilité de trouver deux centres diffuseurs séparés d'un vecteur  $\vec{r}$  :

$$G(\vec{r}) = \iiint d^3\vec{r}' \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}' - \vec{r}) \quad (2.4)$$

### Particules dispersées

Considérons une suspension de volume  $V$  contenant  $N$  particules identiques (en l'occurrence les nanotubes). Soit  $V_{part}$  le volume de la particule. L'intensité diffusée par une seule particule peut s'écrire :

$$I_{part}(\vec{Q}) = V_{part}^2 P(\vec{Q}) \quad (2.5)$$

où

$$P(\vec{Q}) = \frac{b_{th}^2 f(Q)^2}{V_{part}^2} \iint_{V_{part}} \rho(\vec{u}) \rho(\vec{v}) e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{u}-\vec{v})} d\vec{u} d\vec{v}$$

est le module carré du facteur de forme  $F(\vec{Q})$  de la particule, lui-même défini comme la transformée de Fourier de sa densité électronique multipliée par la longueur de diffusion Thomson et normalisée par son volume.

Dans une suspension où la particule peut prendre toutes les orientations, il est nécessaire de moyenner sur ces orientations :

$$I_{part}(Q) = V_{part}^2 \langle P(\vec{Q}) \rangle_{\Omega} \quad (2.6)$$

où  $Q$  est le module du vecteur  $\vec{Q}$ .

Dans le cas de particules suffisamment éloignées (sans corrélations), les intensités diffusées par chaque particule s'ajoutent. L'intensité diffusée totale, par unité de volume, s'écrit :

$$I(Q) = \frac{N}{V} V_{part}^2 P(Q) = \Phi V_{part} P(Q) \quad (2.7)$$

$\Phi = N V_{part}/V$  est la fraction volumique en particules dans la suspension.

Pour une expérience aux petits angles de diffusion *i.e.* pour de petites valeurs du module du vecteur de diffusion  $Q$ , l'on n'est pas sensible au détail des positions atomiques mais seulement à la densité moyenne : l'approximation homogène ( $\rho(\vec{r}) = \text{constante}$ ) s'applique et  $P(\vec{Q})$  est simplement proportionnel au carré de la transformée de Fourier du volume de la particule. La



courbe expérimentale d'intensité diffusée est comparée à des courbes théoriques pour lesquelles une forme de particule est supposée (sphère, cylindre, objet plein ou structure cœur-coquille, etc). Cette comparaison permet d'obtenir des informations sur la forme et sur les dimensions des objets diffusants.

### Particules en interaction

Quand  $N$  particules diffusent les rayons X indépendamment les unes des autres, l'eq. (2.7) est utilisée. Le cas général est néanmoins celui de  $N$  particules différentes pouvant être corrélées dans l'espace. Pour un ensemble donné de positions et d'orientations de ces particules, l'intensité diffusée par unité de volume s'écrit :

$$I(\vec{Q}) = \frac{A(\vec{Q}) A^*(\vec{Q})}{V} \quad (2.8)$$

où  $A(\vec{Q}) = \sum_{i=1}^N F_i(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_i}$ ,  $F_i$  étant le facteur de forme de la particule  $i$ , repérée par une position  $\vec{r}_i$ .

Pour des particules dont les positions et les orientations évoluent dans le temps, on considèrera une moyenne sur la durée de l'expérience. Cette moyenne temporelle est équivalente à une moyenne statistique dans l'hypothèse ergodique. Si l'on a un très grand nombre de systèmes de  $N$  particules (par exemple, comme on le verra au chapitre 5, un grand nombre de fagots de  $N$  nanotubes dans un échantillon en poudre), on considèrera une moyenne sur toutes les configurations du système de  $N$  particules. On trouve donc :

$$I(\vec{Q}) = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i,j=1}^N F_i(\vec{Q}) F_j^*(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \quad (2.9)$$

Pour discuter simplement de la formule (2.9), considérons le cas de particules sphériques homogènes :  $F_i^2(\vec{Q}) = F^2(Q) = P(Q)$ . L'intensité diffractée s'écrit alors sous une forme factorisée :

$$I(\vec{Q}) = \frac{P(Q)}{V} \langle S(\vec{Q}) \rangle \quad (2.10)$$

où

$$S(\vec{Q}) = \sum_{i,j=1}^N e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (2.11)$$

est appelé facteur de structure. Pour un système périodique infini, il correspond à des pics de Bragg infiniment fins. Pour un système de taille finie, la largeur des pics de diffraction est inversement proportionnelle à la taille du système.

### Exemple des nanotubes

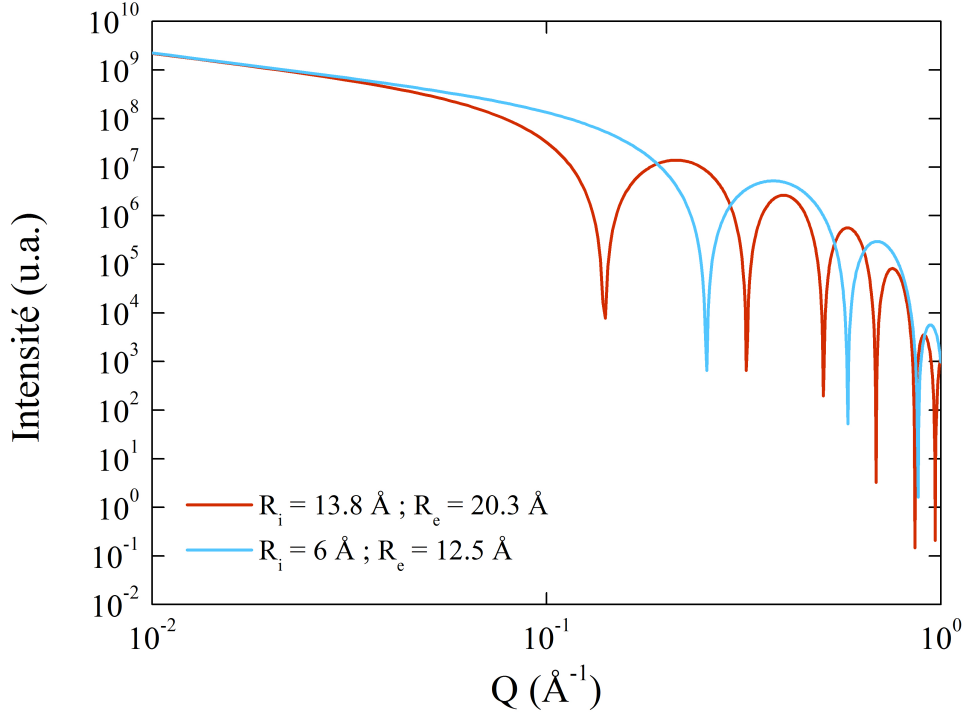
Nous proposons dans cette section d'illustrer les formules présentées ci-dessus dans le cas de cylindres de longueur infinie, de rayons interne  $R_i$  et externe  $R_e$ , et de densité électronique  $\rho_{tube}$ . Nous verrons dans le chapitre 3 que cette modélisation simple permet de bien rendre compte de la diffusion par un nanotube mono-paroi, pour des modules de vecteurs d'onde suffisamment "petits", inférieurs à  $1 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour une suspension d'objets sans interactions, l'eq. (2.7) s'écrit :

$$I_{indiv}^\infty(Q) \propto \frac{1}{Q} [\rho_{tube} \times (F_{R_e} - F_{R_i})]^2 \quad (2.12)$$

où  $F_R(\vec{Q})$  est la transformée de Fourier d'un cylindre plein de longueur infinie :

$$F_R(Q) \propto \frac{R J_1(QR)}{Q} \quad (2.13)$$

avec  $J_1$  la fonction de Bessel cylindrique d'ordre 1. La Fig. 2.8 représente l'intensité diffusée  $I_{indiv}^\infty(Q)$  pour des valeurs différentes des rayons du tube, avec une épaisseur  $(R_e - R_i)$  de 6.5 Å. Les positions de ses minima, qui correspondent aux zéros du facteur de forme du cylindre diffusant, permettent de déterminer les rayons interne et externe des nanotubes.



**Fig. 2.8** – Intensité diffusée  $I_{indiv}^\infty(Q)$  par une suspension de nanotubes individuels pour différents rayons  $R_i$  et  $R_e$  en utilisant l'eq. (2.12).

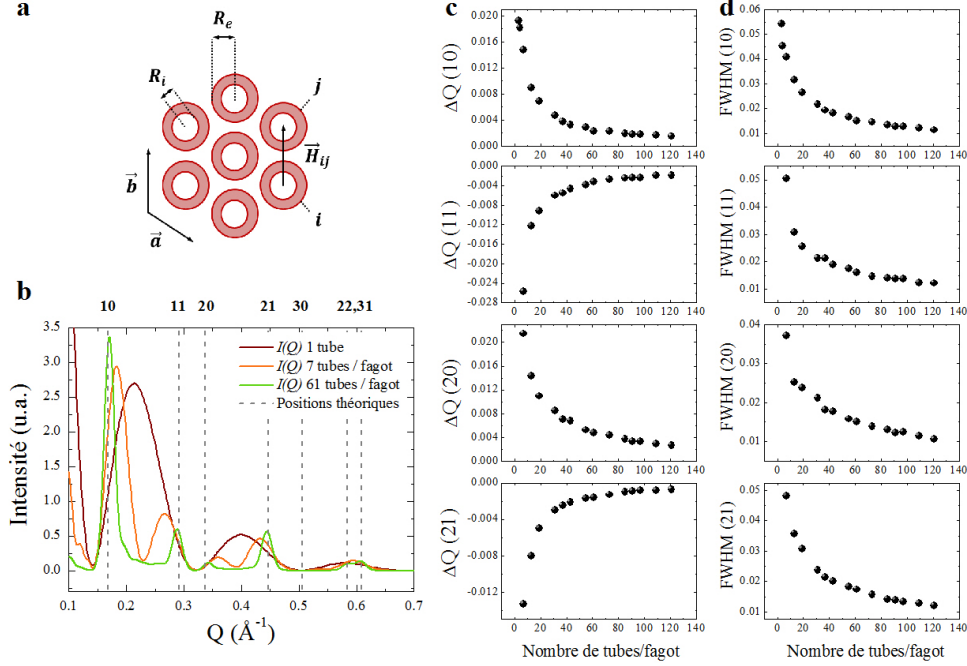
Dans le cas où les nanotubes sont en interaction, nous avons vu qu'il est nécessaire de prendre en compte un facteur de structure (eq. (2.11)). Pour une poudre de nanotubes organisés en fagots sur un réseau hexagonal bi-dimensionnel, de vecteurs de base  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ , comme illustré sur la Fig. 2.9(a), l'eq. (2.12) devient :

$$I_{fag}^\infty(Q) \propto I_{indiv}^\infty(Q) \times \left( \sum_{i,j} J_0(Q H_{ij}) \right) \quad (2.14)$$

avec  $H_{ij}$  le module du vecteur joignant les centres des tubes  $i$  et  $j$  dans le fagot, dans le plan perpendiculaire à l'axe des tubes et  $J_0$  la fonction de Bessel cylindrique d'ordre 0. Nous verrons dans les chapitres 3 et 5 que les nanotubes d'imogolite peuvent effectivement s'organiser en de tels fagots. La Fig. 2.9(b) présente les diagrammes d'intensité diffusée calculées dans le cas de nanotubes individuels ou de fagots contenant 7 et 61 nanotubes. L'on passe des modulations larges du facteur de forme du tube à des pics bien plus fins, qui traduisent l'organisation des nanotubes. Pour des fagots de diamètre infini, ces pics sont des pics de Dirac, centrés sur les positions du réseau réciproque hexagonal, c'est-à-dire en  $\vec{Q}_{hk} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$  où  $\vec{a}^*$  et  $\vec{b}^*$  sont les

vecteurs de base du réseau réciproque et où  $h$  et  $k$  sont des entiers relatifs. Le module du vecteur d'onde vaut :

$$Q_{hk} = \left\langle \sqrt{h^2 + k^2 + hk} \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \right\rangle \quad (2.15)$$



**Fig. 2.9** – (a) Nanotubes organisés sur un réseau hexagonal bidimensionnel. (b) Intensité diffusée par une poudre formée de tubes individuels et de fagots de 7 et 61 tubes (eq. (2.14)). Les traits verticaux repèrent les positions des pics théoriques déterminées à partir de l'eq. (2.15). (c) Variation de l'écart  $\Delta Q(hk) = Q_{hk}^{calc} - Q_{hk}^{theo}$  entre les positions calculées (fit Gaussien du pic correspondant sur le diagramme de diffraction) et théoriques (pour un réseau infini). (d) Variation de la largeur totale à mi-hauteur des pics (FWHM) en fonction de leurs positions. Les nanotubes d'imogolite considérés ont une forme cylindrique mono-paroi avec un rayon interne de 13.8  $\text{\AA}$  et externe de 20.3  $\text{\AA}$ . Dans les simulations, nous avons pris  $a = 43 \text{\AA}$ .

Les pics de diffraction pour 61 tubes par fagot sont nettement plus fins que pour 7 tubes : la largeur des pics est inversement proportionnelle au diamètre du fagot (Fig. 2.9(d)). Or, le facteur de structure est multiplié par le carré du facteur de forme des tubes, qui peut varier de manière importante sur la largeur du pic et déplacer ainsi son maximum, comme illustré sur la Fig. 2 de la réf. [109] pour des nanotubes de carbone. Pour les fagots formés d'un petit nombre de nanotubes, les positions des pics de diffraction peuvent s'écarter des positions  $Q_{hk}$  données dans l'eq. (2.15), qui est strictement valide pour un fagot contenant une infinité de nanotubes [109, 110]. La Fig. 2.9(c) présente l'écart  $\Delta Q(hk) = Q_{hk}^{calc} - Q_{hk}^{theo}$  entre les positions "calculées" déduites des simulations des diagrammes de diffraction de fagots de nanotubes mono-parois et celles que nous appellerons ici "positions théoriques", pour un réseau infini. La multiplication du facteur de structure par le facteur de forme (courbe marron) déplace les pics de diffraction des fagots (courbe orange, 7 tubes) vers le maximum de l'oscillation considérée sur la région d'extension du pic, ce qui donne des  $\Delta Q$  positifs pour  $hk = 10$  et  $20$ , et négatifs pour  $hk = 11$  et  $21$ .

## 2.6.2 Mesures expérimentales sur des suspensions

Pour les mesures effectuées sur des suspensions, nous avons utilisé un diffractomètre commun aux laboratoires LIONS et LPS, localisé au LPS, présenté sur la Fig. 2.10. C'est un dispositif de diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SAXS-WAXS) sur une anode tournante Rigaku au molybdène ( $\lambda_{K\alpha}(Mo) = 0.711 \text{ \AA}$ ) équipée d'une optique multicouches et d'un système de collimation qui permettent d'obtenir un faisceau monochromatique de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  venant sur l'échantillon avec un flux de l'ordre de  $10^8$  photons/s. Le flux transmis est mesuré à l'aide d'une photodiode insérée dans le "beam stop". On peut mesurer un flux incident sur cette même diode, en enlevant l'échantillon, et en déduire la transmission  $T$  de l'échantillon, soit le rapport du flux transmis sur le flux incident. L'acquisition des images de diffusion X est réalisée sur un détecteur bidimensionnel Mar345 (taille de pixel égale à  $100 \mu\text{m}$ ), placé derrière une chambre sous vide qui permet de limiter la contribution de la diffusion par l'air. La normale au détecteur est tournée de  $7^\circ$  par rapport au faisceau incident pour maximiser la zone en vecteur de diffusion étudiée, qui va de  $0.02$  à  $3.2 \text{ \AA}^{-1}$ .

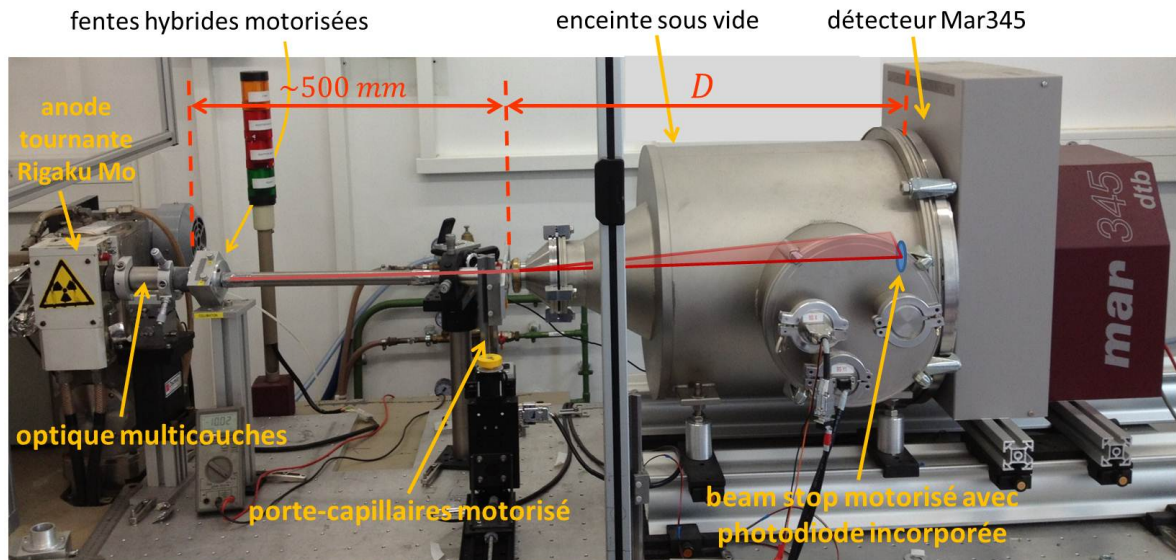


Fig. 2.10 – Diffractomètre SAXS-WAXS utilisé pour effectuer les mesures sur des suspensions.

Les suspensions à étudier sont confinées dans des capillaires en Kapton de  $0.25 \text{ cm}$  de diamètre. Ces capillaires sont placés dans un porte-échantillons automatisé qui contient aussi deux échantillons de référence. Le premier, le tétradécanol, est cristallisé. La connaissance de ses paramètres de maille permet de calibrer la distance échantillon-détecteur (Fig. 2.11). Son image de diffraction est aussi utilisée pour déterminer la résolution de l'expérience : un fit Gaussien des pics de diffraction donne une largeur totale à mi-hauteur  $\text{FWHM} = 0.013 \text{ \AA}^{-1}$ . Le second échantillon de référence est un polymère, le lupolen. Le regroupement radial des intensités diffusées, dans le cas d'échantillons isotropes et donc en particulier du lupolen, est effectué grâce à un programme numérique développé au LIONS/CEA par Olivier Taché et implémenté dans le logiciel commercial de traitement d'images "ImageJ", qui permet d'obtenir les diagrammes de diffraction "intensité en fonction du vecteur d'onde". Le lupolen présente un anneau de diffusion vers  $0.039 \text{ \AA}^{-1}$  dont l'intensité vaut  $6 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2.11). Il sera utilisé pour normaliser l'intensité

mesurée de manière absolue. En effet, l'intensité absolue, en  $cm^{-1}$ , multipliée par la transmission  $T$  de l'échantillon, est égale à la section efficace différentielle de diffusion normalisée au volume  $V$  de l'échantillon dans le faisceau X. Il vient :

$$T \times I(cm^{-1}) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V} \frac{\Delta N}{\Phi_0 \Delta\Omega} \quad (2.16)$$

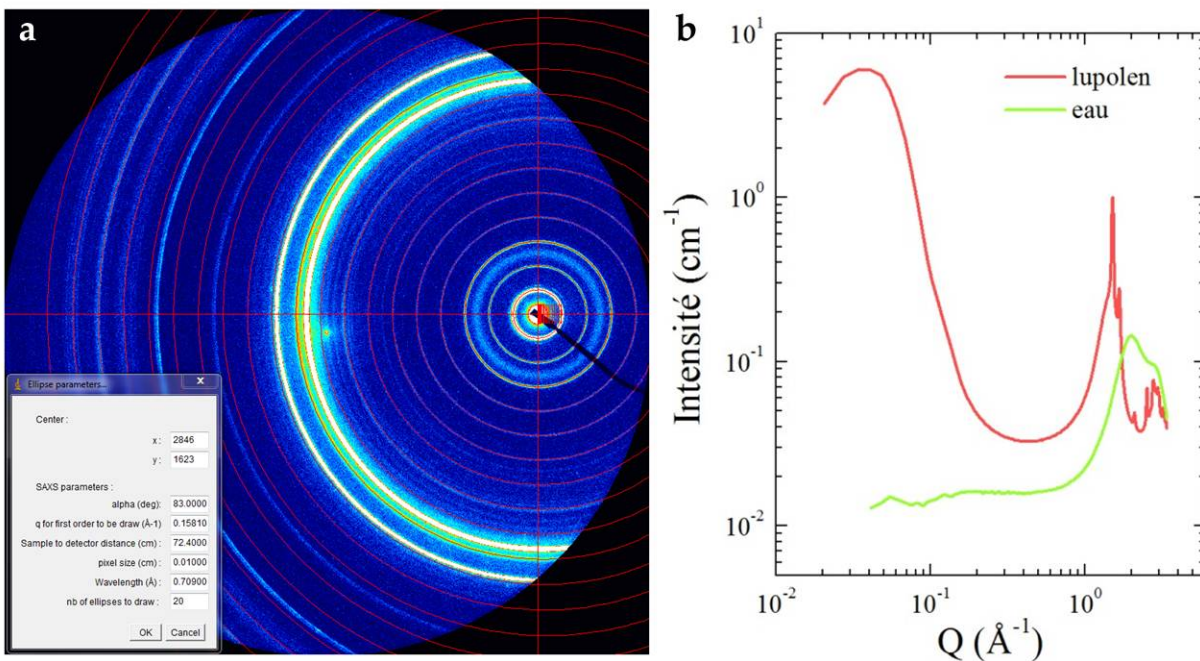
où  $\Delta N$  est le nombre de photons par seconde dans l'angle solide  $\Delta\Omega$  sur le détecteur et où  $\Phi_0$  est le flux incident sur l'échantillon. Soit  $N_0$  le nombre de photons incidents sur la surface  $S$  de l'échantillon :  $\Phi_0 = \frac{N_0}{S}$ . En utilisant la relation  $V = e S$  où  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon, on obtient donc :

$$I(cm^{-1}) = \frac{\Delta N}{e T N_0 \Delta\Omega} \quad (2.17)$$

En prenant en compte des efficacités  $k_1$  et  $k_2$  du moniteur et du détecteur et en définissant  $K = \frac{k_1}{k_2}$ , on trouve :

$$I(cm^{-1}) = K \frac{\Delta N'}{e T N'_0 \Delta\Omega} \quad (2.18)$$

où  $N'_0$  et  $\Delta N'$  correspondent au nombre de photons par seconde mesurés sur le moniteur et le détecteur (Fig. 2.12). La connaissance de l'épaisseur de l'échantillon de lupolen (0.3 cm) et de sa transmission permettent d'ajuster la valeur de la constante  $K$ . On vérifie la calibration grâce à la diffusion par l'eau qui possède une intensité diffusée égale à  $0.016 cm^{-1}$  pour  $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$  à la température ambiante  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Fig. 2.11). Les diagrammes de diffusion des solutions d'imogolite sont finalement corrigés des contributions suivantes : bruit de fond électronique, capillaire et eau.



**Fig. 2.11** – (a) Image de diffraction par le tétradécanol et anneaux de diffraction théoriques (anneaux rouges) pour la calibration de la distance détecteur-échantillon  $D$ . (b) Diagrammes de diffusion du lupolen (courbe noire) et de l'eau pure à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (courbe rouge), pour la calibration des intensités en  $cm^{-1}$ .

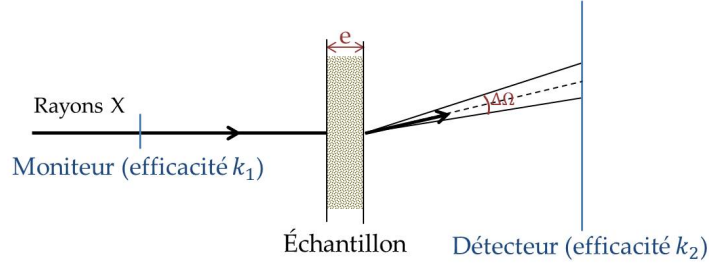


Fig. 2.12 – Schéma de principe pour calculer expérimentalement l'intensité diffusée en unité absolue.

### 2.6.3 Mesures expérimentales sur des échantillons solides

Quelques milligrammes de poudre d'imogolite sont placés dans une papillote d'aluminium très fine, d'épaisseur  $\sim 10 \mu\text{m}$ , de forme approximativement parallélépipédique. Le petit côté du parallélépipède est parallèle au faisceau de rayons X incidents. Le choix de l'aluminium est justifié par son absorption relativement faible et son paramètre de maille : la première raie de diffraction par l'aluminium se trouve à  $Q = 2.7 \text{ \AA}^{-1}$ , à grand vecteur d'onde. La production des rayons X se fait par l'intermédiaire d'un générateur à anode tournante Rigaku au cuivre ( $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 1.542 \text{ \AA}$ ) fonctionnant à la puissance  $40 \text{ kV} \times 40 \text{ mA}$  et donnant un flux incident de l'ordre de  $10^9$  photons/s. Le faisceau X est focalisé sur l'échantillon par une optique composée de miroirs multicouches W/Si et l'intensité diffusée est mesurée sur un détecteur bidimensionnel Mar345 de diamètre 345 mm (taille du pixel de  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ ). La position du détecteur par rapport à l'échantillon est motorisée, et peut varier de 80 à 400 mm, permettant ainsi des mesures sur une large gamme de vecteur d'ondes ( $Q_{\text{max}} \sim 4.8$  et  $2.2 \text{ \AA}^{-1}$  respectivement)(Fig. 2.13). Pour effectuer le suivi *in situ* de la déshydratation des imogolites en fonction de la température, on utilise un petit four cylindrique en cuivre recouvert d'une fine couche d'or évitant son oxydation. Le four est branché à une source d'alimentation continue régulée, permettant d'obtenir des températures entre  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . La température est mesuré par l'intermédiaire d'un thermocouple placé au niveau de la surface de l'échantillon. Un temps d'attente d'une 1/2 heure est suffisant pour chauffer l'échantillon d'une manière homogène à la température de consigne.

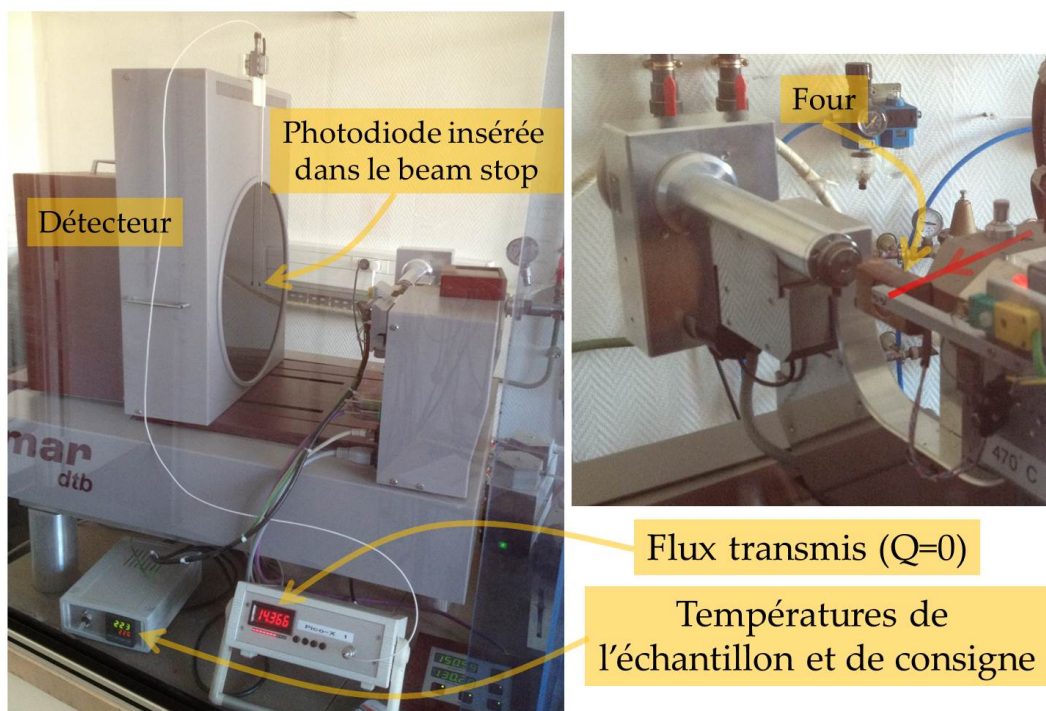
Les images de diffusion X obtenues sont intégrées radialement en utilisant un programme, nommé "image", développé par Denis Petermann au LPS. Ces courbes de diffusion sont ensuite normalisées par rapport au flux transmis mesuré à l'aide d'une photodiode collée sur le "beam stop" (Fig. 2.13).

La norme du vecteur de diffusion  $Q$  ( $Q = \|\vec{k}_d - \vec{k}_i\|$ ) est calculée comme suit :

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{1}{2} \cdot \arctan\left(\frac{L}{D}\right)\right) \quad (2.19)$$

où  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}^{-1}$  est la longueur d'onde des rayons X incidents,  $L$  est la distance d'un pixel du détecteur à son centre, visé par le faisceau incident, et  $D$  est la distance échantillon-détecteur.

Dans cette expérience, l'intensité diffusée n'est pas calibrée en valeur absolue : elle est donnée en unité arbitraire. L'analyse des données reposera sur le calcul des positions et des intensités relatives des modulations de la diffusion.



**Fig. 2.13** – Photographie du diffractomètre monté sur une anode tournante au Cu, qui a été utilisé pour mesurer la diffusion des rayons X sur poudres d'imogolite. Ce montage est également utilisé pour le suivi *in situ* de la déshydratation des échantillons d'imogolite en fonction de la température.

## 2.7 Diffusion inélastique des neutrons (DIN)

Nous avons utilisé la diffusion inélastique des neutrons pour analyser la dynamique rapide (phonons, librations) de l'eau confinée dans les nanotubes d'imogolite, à différent taux d'hydratation. La sonde neutronique est très utile dès qu'il est question d'étudier des échantillons hydrogénés. Comme nous allons le décrire dans ce paragraphe, la diffusion des neutrons permet de mesurer les modes de vibration des imogolites et de l'eau. En particulier, la densité d'état de l'eau permet de sonder la nature des interactions eau-imogolite, ainsi que la structure à une échelle locale.

### 2.7.1 Généralités

Dans cette partie, on donne simplement un éclairage sur le formalisme de la diffusion inélastique des neutrons et le traitement des données issues de ces mesures. Le formalisme complet est décrit dans les références [111–115].

Les neutrons interagissent avec les noyaux des atomes. Cette interaction est déterminée par le spin total du système "neutron+atome". Elle dépend donc non seulement de l'isotope de l'atome considéré, mais pour un isotope donné de l'état de spin du noyau (dans le cadre où celui-ci est non nul). Le formalisme de la diffusion neutronique pour l'étude de systèmes macroscopiques introduit donc deux types de diffusion : une diffusion dite "cohérente" et une diffusion dite "incohérente", caractérisées respectivement par des quantités appelées "longueur de diffusion cohérente" et "longueur de diffusion incohérente" (respectivement notées  $b_{coh}$  et  $b_{inc}$  dans la suite

de ce chapitre) qui jouent le même rôle que la longueur de diffusion Thomson introduite dans la section 2.6 dans le cas des rayons X. Pour la diffusion cohérente, chaque espèce chimique est identique isotopiquement et dans le même état de spin, *e.g.* tous les atomes d'une même espèce possèdent le même pouvoir de diffusion. La longueur de diffusion cohérente est alors définie comme la moyenne statistique des longueurs de diffusion cohérente de l'ensemble de ces atomes (moyenne prise sur les isotopes d'un atome et sur les états de spin du système isotope-neutron), alors que la longueur de diffusion incohérente représente l'écart quadratique moyen des longueurs de diffusion par rapport au système réel.

Dans une expérience de diffusion neutronique, la quantité d'intérêt est la section efficace différentielle partielle  $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$ . Multipliée par le flux de neutrons incidents et par l'élément d'angle solide  $d\Omega$ , elle donne le nombre de neutrons diffusés dans cet angle solide avec un transfert d'énergie  $\hbar\omega = E_i - E_f$  et un transfert d'impulsion  $\hbar\vec{Q} = \hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_f$ .  $E_i$  ( $\vec{k}_i$ ) et  $E_f$  ( $\vec{k}_f$ ) sont respectivement les énergies (vecteurs d'onde) des neutrons incidents et diffusés. Soulignons ici que les énergies caractéristiques des neutrons thermalisés (*i.e.* de longueur d'onde  $\sim 1$  Å et d'énergie de l'ordre de 10 meV) sont comparables à celles des excitations élémentaires dans les solides et les liquides (phonons, vibrations...). Cette dernière propriété fait des neutrons un outil de choix pour étudier les fluctuations des positions des atomes en matière condensée.

La section efficace différentielle peut s'exprimer sous la forme :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{coh} + \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{inc} = \frac{k_f}{k_i} S(\vec{Q}, \omega) \quad (2.20)$$

où

$$S(\vec{Q}, \omega) = S_{coh}(\vec{Q}, \omega) + S_{inc}(\vec{Q}, \omega) \quad (2.21)$$

est le facteur de structure dynamique du système.

Nous nous intéressons dans notre travail à la dynamique de l'eau dans les imogolites. Les sections efficaces de diffusion ( $\sigma = 4\pi b^2$ ) cohérentes et incohérentes de l'hydrogène  $^1H$  et de l'oxygène sont :  $\sigma_{coh}(H) = 1.76 \text{ barns}$ ,  $\sigma_{inc}(H) = 79.9 \text{ barns}$ ,  $\sigma_{coh}(O) = 4.23 \text{ barns}$ ;  $\sigma_{inc}(O) = 0.0008 \text{ barns}$  (1 barn =  $10^{-24} \text{ cm}^2$ ). On peut donc considérer que la diffusion est principalement incohérente et que les hydrogènes y contribuent pour la plus grande part. C'est pour cette raison que nous allons nous restreindre à la description du formalisme de la diffusion incohérente dans la suite de ce chapitre, en considérant que la contribution principale de la diffusion inélastique provient de la diffusion des atomes d'hydrogène, et que la contribution majeure de la partie cohérente à la diffusion est essentiellement de nature élastique. Le lecteur est invité à se référer aux ouvrages spécialisés pour de plus amples détails concernant la diffusion cohérente inélastique des neutrons.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons donc considérer que la section efficace de diffusion est purement incohérente. Nous allons expliciter la fonction de diffusion  $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$  en fonction des degrés de liberté des molécules d'eau. Nous introduisons la fonction de diffusion intermédiaire incohérente  $I_{inc}(\vec{Q}, t)$  définie par [116] :

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) \propto \int dt \exp[-i\omega t] I_{inc}(\vec{Q}, t) \quad (2.22)$$



avec

$$I_{inc}(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \exp \left[ -i \vec{Q} \cdot \vec{r}_i(0) \right] \exp \left[ i \vec{Q} \cdot \vec{r}_i(t) \right] \right\rangle \quad (2.23)$$

### 2.7.2 Décomposition des mouvements

Une molécule d'eau possède 3 atomes, et donc  $3 \times 3 = 9$  degrés de liberté. Trois de ces degrés de liberté concernent les translations d'ensemble de la molécule (e.g. de son centre de masse), et trois autres concernent les rotations de celle-ci en bloc. Les trois degrés restant décrivent les vibrations moléculaires : un mode de déformation ou "bending", autour de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 200 \text{ meV}$ ) et deux modes d'étirement ou "stretching", autour de  $3700 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 460 \text{ meV}$ ).

La position au temps  $t$  d'un noyau d'hydrogène  $n$  d'une molécule d'eau  $l$ ,  $\vec{r}_{n,l}(t)$  peut donc se mettre sous la forme :

$$\vec{r}_{n,l}(t) = \vec{r}_{n,l}^e(t) + \vec{u}_{n,l}(t) \quad (2.24)$$

avec  $\vec{r}_{n,l}^e(t)$  la position du noyau  $n$  lorsque la molécule d'eau  $l$  est à l'équilibre au temps  $t$  sous l'effet des *forces externes*.  $\vec{r}_{n,l}^e(t)$  décrit les mouvements d'ensemble de la molécule d'eau *rigide*, *i.e.* les translations du centre de masse et les rotations d'ensemble.  $\vec{u}_{n,l}(t)$  est l'écart à cette position d'équilibre à ce même instant dû aux degrés de liberté *internes* de la molécule. C'est équivalent à écrire que  $\vec{u}_{n,l}(t)$  décrit les vibrations moléculaires.

En *phase solide*, le mouvement de diffusion des molécules d'eau est gelé. Le centre de masse des molécules et leur orientation vont osciller autour de certaines positions d'équilibre sous l'effet de l'agitation thermique. Sous l'effet de ces fluctuations, la position des atomes d'hydrogène peut se décomposer suivant :

$$\vec{r}_{n,l}(t) = \vec{r}_{n,l}^0 + \vec{u}_{n,l}(t) \quad (2.25)$$

où  $\vec{r}_{n,l}^0$  est indépendant du temps<sup>2</sup> et  $\vec{u}_{n,l}(t)$  est le vecteur qui décrit les vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre.

Dans la suite de cet exposé, nous allons faire l'hypothèse de **l'indépendance des degrés de liberté** externes (phonons et librations<sup>3</sup>) et vibrationnels. Il est intuitif de considérer les vibrations intramoléculaires insensibles aux degrés externes en première approximation, du fait de leur constantes de force qui sont nettement supérieures. En phase liquide et solide, les modes externes (*i.e.* de translation et de rotation) des molécules d'eau se trouvent dans un domaine d'énergie compris entre 0 et 100 meV, *i.e.* considérablement plus faible que le premier mode de déformation situé à 200 meV. Des couplages faibles sont néanmoins observés entre ces modes, notamment entre les librations et les modes de déformation, mais l'hypothèse d'indépendance est largement justifiée.

Nous allons maintenant succinctement expliciter la fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$  pour le cas d'un échantillon isotrope. Dans ce cas (valable pour *e.g.* un liquide, un verre ou une poudre), la

---

2. Ces positions d'équilibre sont les positions des atomes dans les mailles cristallines dans le cas d'un cristal. Pour un verre, ces positions ne correspondent pas aux positions d'équilibre absolu, mais à des minimum locaux, et des fluctuations de ces positions évoluent avec le temps. Cependant, ces fluctuations ont des temps caractéristiques généralement beaucoup plus importants que l'expérience, de sorte que ces fluctuations peuvent être négligées.

3. On appellera *libration* un mode de vibration qui implique une rotation d'ensemble de la molécule d'eau rigide, et *phonon* un mode de vibration translationnel de cette même molécule.

diffusion est isotrope, *i.e.*, la fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$  ne dépend du vecteur  $\vec{Q}$  que par son module. Nous écrivons :

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{4\pi} \int d^2\Omega S(\vec{Q}, \omega) \quad (2.26)$$

la moyenne de poudre de la fonction de diffusion.

### 2.7.3 Etude des vibrations : obtention de la densité d'état partielle de l'hydrogène

Nous n'allons pas détailler ici le développement théorique qui amène à l'expression de la fonction de diffusion liée aux vibrations d'un cristal moléculaire. Nous renvoyons le lecteur aux ouvrages de base [112–114, 117]. C'est un développement classique qui fait appel aux propriétés d'un ensemble de  $3N$  oscillateurs harmoniques couplés ( $N$  est ici le nombre de noyaux d'hydrogène présents dans l'échantillon considéré). Le Hamiltonien du système peut se diagonaliser si on développe les déplacements  $\vec{u}_{n,l}$  de chaque noyau  $n$  autour de sa position d'équilibre, en fonction des *coordonnées normales*. Pour cela on diagonalise une matrice appelée *matrice Hessienne* ou *matrice dynamique*, ce qui permet de trouver les *fréquences propres* de vibration  $\omega_\lambda$  associées aux *modes propres*  $\vec{e}_\lambda$  (encore appelés *vecteurs de polarization*). Dans ce cas, le système est analogue à un gaz de  $3N$  oscillateurs harmoniques sans interactions, et on peut notamment calculer toutes les fonctions thermodynamiques associées aux vibrations moléculaires. Celles-ci nécessitent la connaissance de la *densité d'état de vibration*, notée  $g(\omega)$  et qui s'écrit :

$$g(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{\lambda=1}^{3N} \delta(\omega - \omega_\lambda) \quad (2.27)$$

Nous introduisons aussi la densité d'état partielle de l'atome  $n$  :

$$G_n(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{\lambda=1}^{3N} \|\vec{e}_\lambda(n)\|^2 \delta(\omega - \omega_\lambda) \quad (2.28)$$

où  $\vec{e}_\lambda(n)$  est la composante du déplacement du noyau  $n$  dans le mode propre de vibration  $\vec{e}_\lambda$ . On peut ainsi montrer que la fonction de diffusion  $S(Q, \omega)$  peut se mettre sous la forme d'une somme [112–114, 117] :

$$S(Q, \omega) = S_{el}(Q) \cdot \delta(\omega) + S_{inel,1ph}(Q, \omega) + S_{inel,multiph}(Q, \omega) \quad (2.29)$$

Cette forme se compose d'un terme *élastique*

$$S_{el}(Q) = \sum_{n=1}^N e^{-2W_n(Q)} \quad (2.30)$$

d'un terme inélastique dit à *un phonon* :

$$S_{inel,1ph}(Q, \omega) = (3N) \frac{1}{6\pi M_H} \sum_{n=1}^N e^{-2W_n(Q)} \cdot Q^2 \cdot G_n(\omega) \cdot \frac{n(\omega, T)}{\omega} \quad (2.31)$$

et d'un terme inélastique *multiphonon*  $S_{inel,multiph}(Q, \omega)$ , d'expression complexe, et qui implique plusieurs excitations élémentaires dans le processus de diffusion. Nous allons négliger ce terme dans la suite de cette thèse. Cette approximation reste valide à basse température et à des valeurs

de transfert de moment  $\vec{Q}$  raisonnablement petits. Le sens des autres termes est explicité ci-après.

Dans les expressions précédentes, la somme sur l'indice  $n$ , présente dans les expressions des fonctions de diffusion, porte sur l'ensemble des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau (*i.e.*  $n = 1, N$ ) et  $M_H$  est la masse du noyau d'hydrogène. Le terme  $e^{-2W_n(Q)}$  est le facteur de Debye-Waller dû à l'agitation des protons sous l'effet des vibrations, que nous exprimons sous la forme isotrope :

$$2W_n(Q) = \frac{1}{3}Q^2 \cdot \langle u_{(n)}^2 \rangle \quad (2.32)$$

où  $\langle u_{(n)}^2 \rangle$  est le déplacement moyen carré de l'atome d'hydrogène  $n$ .

Si l'on considère que  $\langle u_{(n)}^2 \rangle$  ne varie que peu d'un noyau d'hydrogène à un autre, alors on peut considérer que  $W_n(Q) = W_{n'}(Q) = W(Q)$  et écrire :

$$S_{inel,1ph}(Q, \omega) \sim (3N) \frac{1}{6\pi M_H} e^{-2W(Q)} Q^2 \cdot G(\omega) \cdot \frac{n(\omega, T)}{\omega} \quad (2.33)$$

avec  $G(\omega)$ , la densité d'état partielle de l'ensemble des atomes d'hydrogène. Si le couplage entre les modes de vibrations moléculaires, de phonons et de librations est négligeable, alors  $g(\omega)$  de l'expression (2.27) peut se scinder en une somme sur les modes moléculaires  $g^v(\omega)$ , de translation (*phonon*  $g^p(\omega)$ ) et de rotation (*libration*  $g^l(\omega)$ ). On pourra alors écrire que

$$G(\omega) = G^v(\omega) + G^p(\omega) + G^l(\omega) \quad (2.34)$$

#### 2.7.4 Les observables neutroniques utilisées dans cette thèse

Dans la suite de cette thèse, nous allons discuter la *Densité d'état généralisée* que nous définissons par la fonction :

$$G(\bar{\theta}, \omega) = \frac{S(\bar{\theta}, \omega)}{Q(\bar{\theta}, \omega)^2} \frac{\omega}{n_B^\pm(\omega, T)} \quad (2.35)$$

où  $S(\bar{\theta}, \omega)$  représente la moyenne de  $S(\theta, \omega)$  sur tous les angles de diffusion permis par l'expérience (l'angle noté ici  $\theta$  est égal à  $2\theta_B$  où  $\theta_B$  est l'angle de Bragg dans le cas de la diffusion élastique des neutrons). On considère que la diffusion a lieu à un angle moyen  $\bar{\theta}$ . On exprime alors un vecteur de diffusion effectif  $Q(\bar{\theta})$  que l'on exprime par

$$Q(\bar{\theta}, \omega) = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos(\bar{\theta}) \quad (2.36)$$

$n_B^\pm(\omega, T)$  représente le facteur de population (encore appelé facteur de Bose) valant  $n_B^+ = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + 1$  pour des valeurs positives de  $\hbar\omega$  (Stokes) et  $n_B^- = \frac{1}{e^{\beta|\hbar\omega|} - 1}$  pour des valeurs négatives de  $\hbar\omega$  (anti-Stokes).

#### 2.7.5 Méthode temps de vol et description du spectromètre IN4C (ILL)

Les mesures de diffusion inélastique des neutrons ont été effectuées sur le spectromètre à temps de vol IN4C de l'institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble. Les échantillons sont des poudres de nanotubes d'imogolite (environ 500 mg) mono-parois remplies dans des cellules scellées en aluminium, de dimensions ( $4 \times 3 \times 0.02 \text{ cm}^3$ ). Les côtés de la cellule en aluminium sont

couvertes pendant l'acquisition par du cadmium, absorbeur de neutrons, afin de diminuer le bruit de fond. Pour la mesure des excitations vibrationnelles dans les poudres, la spectrométrie à temps de vol, dont nous expliquons ci-après le principe de fonctionnement, s'avère bien adaptée.

Le principe de la méthode de temps de vol consiste à mesurer le nombre de neutrons diffusé dans un certain angle solide en fonction du temps. L'énergie cinétique de chaque neutron diffusé est évaluée par son temps de parcours, son temps de vol  $t$ , sur une distance connue, ce qui permet de remonter à sa vitesse. Connaissant son énergie initiale -déterminée par un monochromateur monocristallin-, on peut ainsi remonter au transfert d'énergie  $\hbar\omega$  entre le neutron et l'échantillon. La Fig. 2.14 montre un schéma du spectromètre temps de vol IN4C utilisé pour effectuer nos mesures.

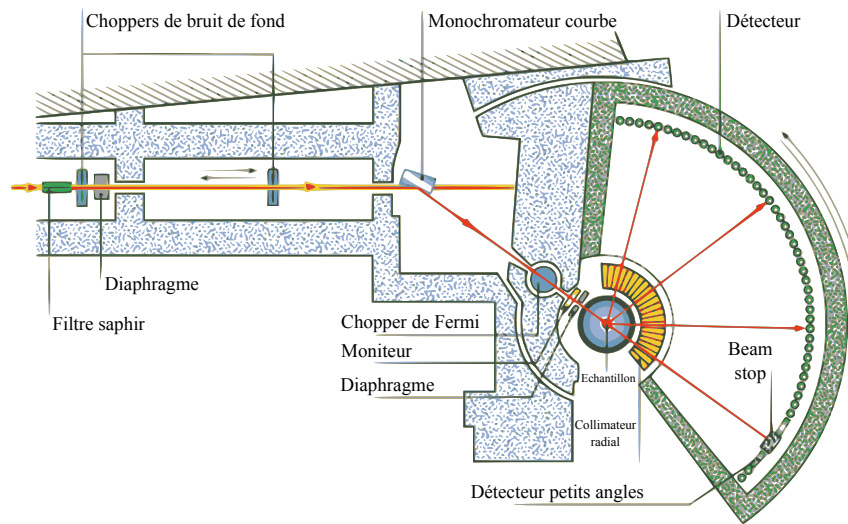


Fig. 2.14 – Schéma du spectromètre IN4C (ILL, Grenoble)[118].

### Description de l'instrument

Un faisceau "blanc" (polychromatique) de neutrons est issu du doigt de gant H12 dont l'orifice est placé directement au voisinage du maximum du flux de neutron thermique produit par le réacteur et thermalisé par de l'eau lourde à température ambiante. Ce faisceau est ensuite rendu monochromatique par un monochromateur à double courbure (horizontale et verticale). Il est constitué d'un ensemble de 55 monocristaux de dimension  $2 \times 4 \text{ cm}^2$  collés sur une mécanique qui permet d'obtenir une surface quasi sphérique. Ceci permet de focaliser géométriquement une grande part du faisceau incident divergent sur un petit volume d'échantillon. La loi de Bragg est utilisée pour choisir la longueur d'onde des neutrons incidents :

$$2 \frac{d_{mono}}{p} \sin(\Theta_B) = \lambda_i \quad (2.37)$$

où  $d_{mono}$  est la distance interréticulaire du monochromateur choisi,  $\Theta_B$  l'angle entre les plans réticulaires et le faisceau de neutron incident,  $p$  un nombre entier indiquant l'ordre de la réflexion et  $\lambda_i$  la longueur d'onde désirée.

Lors de notre expérience, nous avons utilisé deux configurations : 0.91 et 2.31 Å. Le domaine

de longueurs d'ondes utilisable sur IN4C se situe entre 0.7 et 4 Å pour les longueurs d'ondes incidentes.

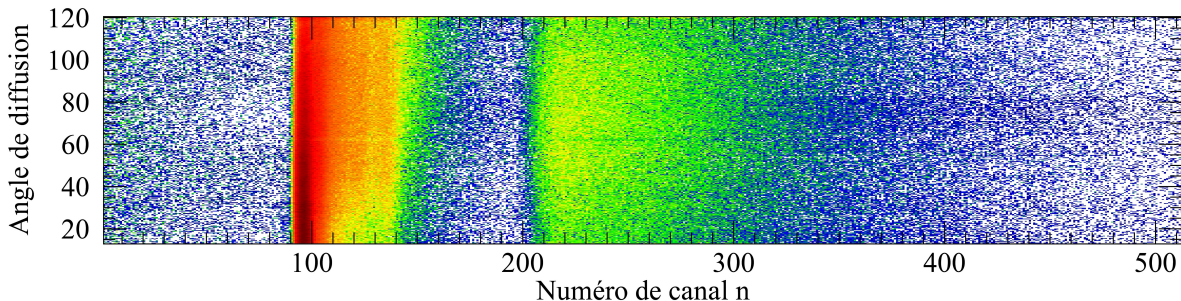
Le faisceau monochromatique obtenu est finalement "haché" par un chopper de Fermi. Ce dernier est composé d'un rotor horizontal dont la fonction est de faire tourner à grande vitesse un assemblage de lames en aluminium collées entre elles par une colle Epoxy enrichie en atomes de  $^{10}\text{B}$ . Ce dernier composant est fortement absorbant pour des neutrons thermiques. De fait, le faisceau monochromatique ne pourra passer les fentes que lorsque celles-ci seront positionnées parallèlement au faisceau, le transformant en bouffées monochromatiques fines. Le chopper de Fermi est relié à une électronique de comptage qui se déclenchera avec un certain retard par rapport au top du Fermi. Cet instant, noté  $t_0$ , constitue une référence pour la mesure des temps de parcours des neutrons du chopper jusqu'aux détecteurs à  $^3\text{He}$  à travers l'échantillon : le *temps de vol*. Les neutrons diffusés par l'échantillon sont ainsi enregistrés en fonction de leur temps d'arrivée (donc énergie transférée) sur le détecteur situé à un angle  $2\theta$  donné. Les neutrons ayant gagné de l'énergie arrivent les premiers au niveau des détecteurs (région anti-Stockes), suivis des neutrons diffusés élastiquement qui arrivent dans le canal de temps de vol "élastique". Finalement les neutrons ayant cédé de l'énergie à l'échantillon arrivent les derniers (région Stockes).

Un ensemble de deux choppers en acier de type "roues", ayant leur axe de rotation horizontal et constitués de huit fenêtres chacun assurent une première sélection grossière de la longueur d'onde, empêchant notamment les ordres supérieurs ou inférieurs de la longueur d'onde désirée de contaminer les mesures. Ils assurent aussi, en parallèle à l'action d'un filtre en saphire positionné très en amont de l'instrument, une protection contre les neutrons épithermiques du faisceau direct.

Le multidétecteur permet de mesurer des angles de diffusion allant de  $3^\circ$  à  $135^\circ$ .

### Traitement des données

La Fig. 2.15 montre un spectre temps de vol  $S(\theta, t)$  obtenu sur l'instrument IN4C. C'est un graphe tridimensionnel représentant le nombre de neutrons diffusés en fonction de temps de vol  $t$  et de l'angle de diffusion  $\theta$ . L'échelle de temps, transformable en énergie, est discrétisée en une succession de  $n$  canaux de vol de largeur temporelle  $\Delta\tau$  constante :  $t = n \times \Delta\tau$  ( $n$  est un nombre entier variant généralement de 1 à 512).



**Fig. 2.15** – Spectre en temps de vol "brut"  $S(\theta, t)$  de l'eau glace  $I_h$  obtenu sur l'instrument IN4C à  $T = 10$  K. L'axe des abscisses est représenté en numéro de canal  $n$ .

Pour avoir un spectre en  $S(Q, \omega)$ , on utilise le logiciel LAMP de traitement des données, disponible à l'ILL. La procédure consiste à suivre les étapes suivantes :

1. Mesure des données brutes à une longueur d'onde incidente (*i.e.* configuration de l'instrument) donnée.
2. Normalisation des données par rapport au moniteur, puis par rapport à un échantillon de vanadium<sup>4</sup> et correction de la diffusion de la cellule vide.
3. Transformation des données  $S(\theta, t)$  en  $S(Q, \omega)$ ,  $G(\bar{\theta}, \omega)$ , etc. Sachant que  $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ , les transferts des moments se calculent en utilisant la relation :

$$Q^2 = k_f^2 + k_i^2 - 2|\vec{k}_i||\vec{k}_f| \cos(\theta) \quad (2.38)$$

Pour obtenir le signal de la dynamique de l'eau confinée dans les poudres d'imogolite, on mesure le signal de la poudre hydratée et de celle de la poudre sèche. Par différence<sup>5</sup>, on obtient le signal de l'eau confinée que nous discuterons au chapitre 6.

---

4. Le vanadium étant un diffuseur purement incohérent ( $\sigma_{coh} = 0.018 \text{ barns}$  et  $\sigma_{inc} = 5.08 \text{ barns}$ ), l'intensité diffusée par ce matériau est la même à tous les angles (au facteur de Debye-Waller près). Cette normalisation permet ainsi de corriger les différences d'efficacité intrinsèques des détecteurs.

5. Cette différence est justifiée quand les nanotubes d'imogolite ne subissent pas de changement de leur état tel que la structure, la forme, etc...



# 3

## Avancées sur la synthèse de nanotubes d'imogolite

### Sommaire :

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>64</b>
<b>3.2</b>	<b>Synthèse classique de nanotubes d'imogolite : expériences et caractérisations</b>	<b>64</b>
3.2.1	Synthèse	64
3.2.2	Étude par diffusion des rayons X des imogolites AlSi et AlGe	66
3.2.2.1	Résultats expérimentaux	66
3.2.2.2	Analyse quantitative	68
3.2.3	Caractérisation InfraRouge	71
3.2.4	Rapport <i>Al/Ge</i> pour le contrôle de la morphologie des objets	72
<b>3.3</b>	<b>Nouveau protocole de synthèse pour l'obtention de nanotubes d'imogolite AlGe de longueur micrométrique</b>	<b>73</b>
3.3.1	Contexte	73
3.3.2	Description du nouveau protocole de synthèse	74
3.3.3	Résultats et discussion	74
<b>3.4</b>	<b>Synthèse de nanotubes à cavité hydrophobe pour le confinement de molécules organiques</b>	<b>77</b>
3.4.1	Protocole de synthèse	77
3.4.2	Méthylation de la paroi interne	78
3.4.3	Caractérisation des nanotubes méthylés en suspension	79
3.4.4	Confinement de molécules organiques	84
3.4.5	Conclusion	86
<b>3.5</b>	<b>Résumé</b>	<b>88</b>



### 3.1 Introduction

La synthèse des nanotubes d'imogolite  $(OH)_3Al_2O_3Si_xGe_{1-x}(OH)$  à parois hydrophiles offre un moyen simple et pratique de contrôler le diamètre du nanopore. Cependant, bien que le procédé de synthèse proposé par Levard *et coll.* [58] permette d'obtenir de grandes quantités d'imogolites, la faible longueur des nanotubes obtenus représente un frein significatif pour leur utilisation dans des applications industrielles. D'autre part, la fonctionnalisation interne des nanotubes mono-parois a été explorée uniquement dans le cas des imogolites AlSi. La généralisation de ce procédé pour différents taux de substitution  $x$  permettrait d'obtenir toute une gamme de nanotubes, contrôlés en diamètre.

On se propose, dans ce chapitre, de présenter les avancées obtenues au cours de cette thèse sur la synthèse des nanotubes inorganiques d'imogolite. Nous avons développé une nouvelle méthode de synthèse pour obtenir en une seule étape des imogolites AlGe de longueur micrométrique en concentration décimolaire et avec un rendement élevé. Le second point concernera la possibilité de synthétiser des imogolites organique-inorganique hybrides avec des diamètres ajustables à l'échelle atomique et leur utilisation éventuelle en phase liquide pour la dépollution et le filtrage de l'eau.

### 3.2 Synthèse classique de nanotubes d'imogolite : expériences et caractérisations

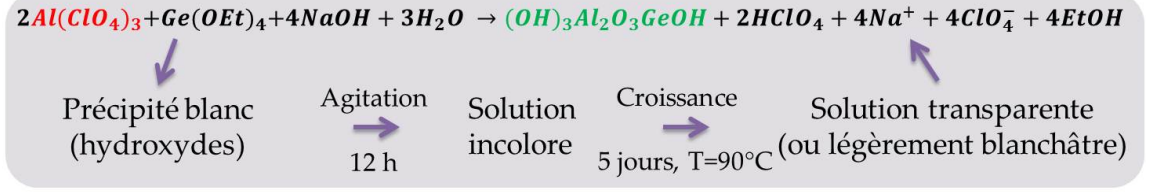
Depuis la mise en évidence d'un protocole de synthèse des analogues germanium d'imogolite en concentration décimolaire [58], une attention particulière s'est portée sur l'étude de ces nouveaux nanoobjets. Ils peuvent en effet être utilisés comme analogues de l'imogolite classique pour mieux comprendre le mécanisme de formation et les propriétés de ce type de nanotubes. Soulignons aussi que les nanotubes AlGe existent non seulement sous forme de nanotubes mono-parois, comme ceux AlSi, mais aussi sous forme de nanotubes double-parois [61, 62]. Le facteur de diffusion X du germanium étant plus important que celui du silicium, les études de diffusion des rayons X et des neutrons sont plus facilement réalisables sur ces nouveaux échantillons.

#### 3.2.1 Synthèse

Les différentes étapes de la synthèse des imogolites AlGe ont déjà été présentées en détail dans le chapitre 1. Elle consiste en la co-précipitation du perchlorate d'aluminium nonahydrate  $(Al(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O)$  avec du tétraéthoxygermane  $Ge(OEt)_4$ , noté *TEOG* dans la suite, jusqu'à atteindre un rapport théorique  $R'(Al/Ge)$  de 2, suivie d'une hydrolyse du mélange avec l'ajout goutte-à-goutte de soude  $NaOH$  jusqu'à l'obtention d'un rapport  $R(OH/Al)$  donné (généralement  $R = 2$ ). La solution ainsi préparée est placée dans une étuve ( $T = 90$  °C) pendant 5 jours. L'équation bilan qui régit cette synthèse est donnée par la Fig. 3.1.

Les détails du calcul d'une réaction chimique représentée par la Fig. 3.1, correspondant à une synthèse d'imogolites AlGe de volume total  $V_t$ , de concentrations  $C_{Al}$  en aluminium et  $C_{NaOH}$  en  $HO^-$  (généralement prise égale à celle de l'aluminium) données, et ceci pour des rapports  $R = OH/Al$  d'hydrolyse et  $R' = Al/Ge$ , sont donnés dans la suite de ce paragraphe. Le travail de préparation de la synthèse revient alors à déterminer les volumes et les masses en solide

### 3.2 Synthèse classique de nanotubes d'imogolite : expériences et caractérisations



**Fig. 3.1** – Équation bilan de la synthèse des imogolites AlGe courtes, selon la méthode de Levard *et coll.* [58].

des solutions en aluminium et en soude, et le volume en *TEOG* à préparer, étant données les constantes caractéristiques suivantes des réactifs.

Masses molaires :  $M_{TEOG} = 252.88 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_{Al} = 487.43 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_{NaOH} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Masse volumique :  $\rho(TEOG) = 1.14 \text{ g.cm}^{-3}$ .

À partir d'une solution de concentration  $C_{Al}$  et de volume  $V_{Al}$ , on prépare les volumes  $V_{NaOH}$  en NaOH et  $V_{TEOG}$  en TEOG en utilisant les équations suivantes :

$$V_{NaOH} (mL) = \frac{C_{Al} \cdot V_{Al} \cdot R}{C_{NaOH}} \quad (3.1)$$

$$V_{TEOG} (mL) = \frac{C_{Al} \cdot V_{Al} \cdot M(TEOG)}{1000 \rho(TEOG) \cdot R'} \quad (3.2)$$

Les masses correspondantes  $m_{Al}$  et  $m_{NaOH}$  sont données respectivement par les équations :

$$m_{Al} (g) = \frac{C_{Al} \cdot V_{Al} \cdot M_{Al}}{1000} \quad (3.3)$$

$$m_{NaOH} (g) = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M(NaOH)}{1000} \quad (3.4)$$

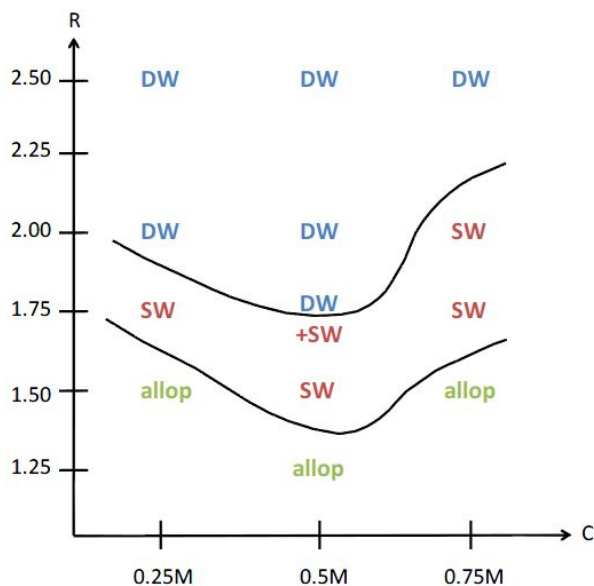
À noter la différence entre la concentration de synthèse en aluminium  $C_{Al}$  et celle du mélange réactionnel, noté  $C_{Al}^f$  ( $f$  pour finale). En effet, par exemple pour  $R = 2$  avec  $C_{Al} = C_{NaOH}$  ; comme  $V_{TEOG} \ll V_{Al}$ , on a  $V_t \simeq V_{Al} + V_{NaOH} \simeq (1 + R) V_{Al}$  donc :

$$C_{Al}^f = \frac{C_{Al} \cdot V_{Al}}{V_t} \simeq C_{Al}/3 \quad (3.5)$$

Dans la suite, on montrera l'importance des paramètres  $C_{Al}$ ,  $R = OH/Al$  et  $R' = Al/Ge$  sur la morphologie des tubes issus de la synthèse.

La synthèse des imogolites AlGe a été effectuée pour la première fois par Wada et Wada en 1982 [51]. Cependant, ce n'est qu'en 2010 que les nanotubes double-parois ont été mis en évidence [61]. L'article montre aussi que les formes SW et DW sont obtenues en variant la concentration initiale des réactifs. En effet, en fixant les rapports  $Al/Ge$  et d'hydrolyse  $OH/Al$  à 2, les tubes SW sont obtenus pour une concentration initiale en aluminium de  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$ , alors que les DW sont obtenus avec une concentration plus basse de  $0.25 \text{ mol.L}^{-1}$ . La synthèse de la structure SW/DW a également été étudiée selon le rapport d'hydrolyse [62]. En effet, une synthèse avec une concentration initiale constante de  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  en aluminium conduit à l'obtention de tubes SW quand  $R = 1.5$  et à celle de DW pour  $R = 2$  et  $2.5$ . Les essais effectués

avec des rapports  $R$  éloignés du rapport stœchiométrique (c.à.d. une valeur de  $R \neq 2 \pm 0.5$ ) conduit à la formation d'autres particules, les allophanes. La Fig. 3.2 montre le diagramme de phase binaire  $R = f(C_{Al})$  des domaines d'existence de différentes structures : allophane, tubes SW et DW (d'après [88]).



**Fig. 3.2** – Diagramme de phase  $R = f(C_{Al})$  des synthèses d'imogolite AlGe selon le protocole de synthèse de Levard *et coll.* [58] (d'après [88]).

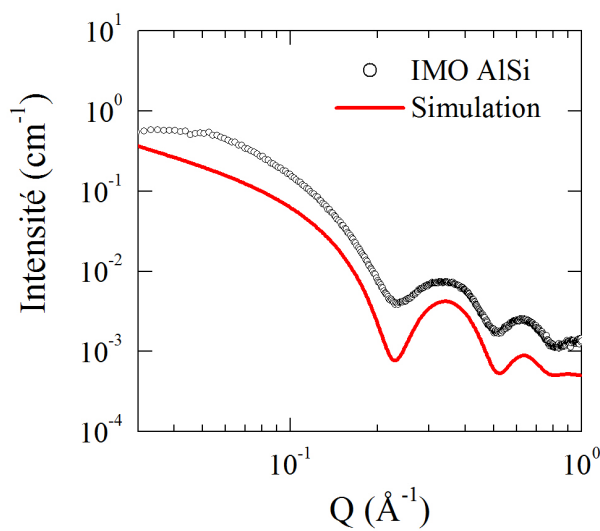
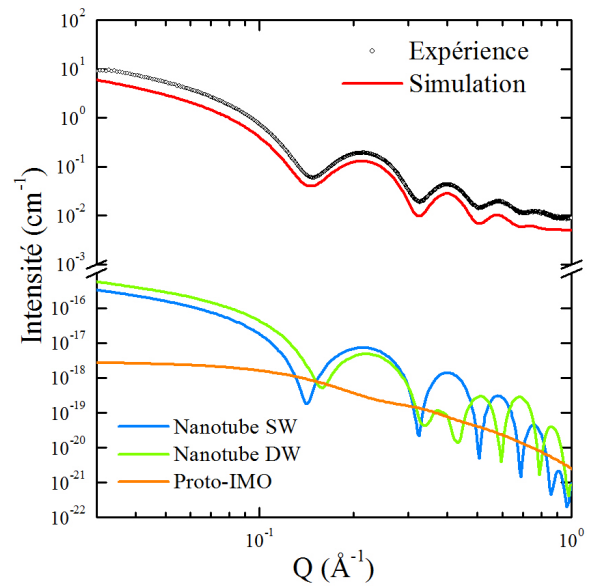
Dans ces études, la caractérisation des objets issus de la synthèse se fait par l'intermédiaire de différentes approches expérimentales : IR, cryo-TEM et DRX. Nous présentons dans la suite de ce paragraphe l'apport de ces méthodes pour l'identification de la structure des imogolites, sur des échantillons obtenus par synthèse classique au cours de cette thèse.

### 3.2.2 Étude par diffusion des rayons X des imogolites AlSi et AlGe

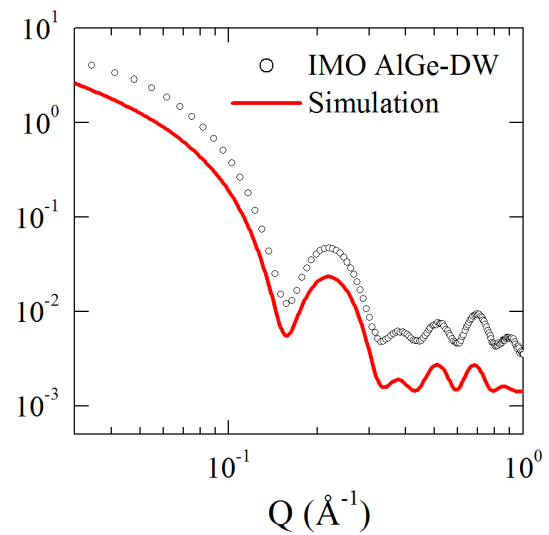
#### 3.2.2.1 Résultats expérimentaux

Les Fig. 3.3 et 3.4(b) représentent les courbes DRX des suspensions d'imogolite AlGe synthétisées en utilisant des concentrations en aluminium  $C_{Al}$  de 1 et 0.25 mol.L<sup>-1</sup> respectivement. La Fig. 3.4(a) correspond, quant à elle, à la courbe DRX d'une suspension d'imogolite AlSi synthétisée par la méthode de Suzuki et Inukai [50] par Marie-Eve Krapf au cours de son séjour post-doctoral au CEREGE et au LIONS (2013/2014). La concentration initiale en précurseur étant millimolaire, la suspension obtenue a été concentrée afin de réaliser les expériences en DRX. Toutes ces synthèses sont réalisées avec des rapports stœchiométriques  $R = OH/Al$  et  $R' = Al/Ge$  de 2. Les courbes DRX expérimentales des différentes suspensions montrent des oscillations larges, suggérant une dispersion parfaite des tubes au sein de la suspension. En outre, on note la présence d'oscillations d'intensité régulièrement décroissante dans le cas des imogolites AlSi et AlGe pour à  $C_{Al} = 1$  mol.L<sup>-1</sup>, caractéristiques d'une géométrie SW de tubes, tandis que la courbe obtenue pour la suspension de nanotubes AlGe à  $C_{Al} = 0.25$  mol.L<sup>-1</sup> présente un rebond autour de 0.6-0.8 Å<sup>-1</sup>, caractéristique d'une structure DW. Ce rebond traduit les interférences entre les deux parois du tube. Dans le cas des nanotubes de carbone à plusieurs parois, Cambedouzou *et coll.* [119] ont étudié de manière détaillée la fonction enveloppe des oscillations et montré que sa largeur et sa position dépendent du nombre  $N$  de parois, du diamètre moyen du tube et de la distance inter-parois.

**Fig. 3.3** – Courbes DRX expérimentale et calculée qui rend le mieux compte de l'expérience ("simulation") pour une suspension d'imogolite AlGe synthétisée avec une concentration initiale  $C_{Al} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  en aluminium. La courbe calculée est translaturée verticalement par rapport à l'expérience pour des raisons de lisibilité. En bas, courbes calculées pour un nanotube SW, un nanotube DW et une proto-imogolite par  $\text{cm}^3$ .



(a)



(b)

**Fig. 3.4** – (a) Courbes DRX expérimentale et de simulation d'une suspension d'imogolite AlSi. (b) Idem pour la suspension d'imogolite AlGe DW synthétisée avec une concentration  $C_{Al} = 0.25 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 3.2.2.2 Analyse quantitative

Pour tirer le maximum d'informations des mesures, il est nécessaire d'effectuer des simulations quantitatives des courbes de diffusion X. Les informations que l'on peut obtenir sont les suivantes : concentration en objets, morphologie de différentes espèces présentes dans la suspension (tubes SW ou DW, proto-imogolite) et leurs quantités massiques relatives, l'état de leur dispersion et les dimensions des tubes (rayons, espace inter-parois dans le cas des tubes DW).

Le formalisme DRX que nous utilisons pour simuler les courbes de diffusion X expérimentales est inspiré de celui développé pour les nanotubes d'imogolite par Maillet *et coll.* [61, 88], aussi développé pour les nanotubes de carbone par exemple (le lecteur peut se reporter aux ref. [109, 119]). À suffisamment petits vecteurs d'onde, pour  $Q \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$ , la diffusion des rayons X ne permet pas de déterminer les positions atomiques des atomes dans les nanotubes d'imogolite mais une densité électronique moyenne. Nous nous plaçons ici dans cette approximation homogène. Mais plutôt que de considérer des cylindres concentriques pour décrire un nanotube d'imogolite [88], nous supposons qu'un nanotube mono-paroi est défini par un seul cylindre de densité homogène, qui prend en compte tous les atomes qui composent le nanotube, de rayon interne  $R_i$  et de rayon externe  $R_e$ . Nous montrons dans l'annexe A que les deux approches sont équivalentes.

Sur la zone en  $Q$  étudiée ( $Q \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$ ), un nanotube d'imogolite AlSi ou AlGe SW peut donc être approximé par un cylindre homogène, avec des rayons interne  $R_i$  et externe  $R_e$  (épaisseur  $e = R_e - R_i$ ), une longueur  $L$  et une densité électronique moyenne  $\rho_{imo}$ .  $N_{Si(Ge)}$  désigne le nombre d'atomes  $Si(Ge)$  par demi-période  $T/2$ . La densité électronique  $\rho_{imo}$  de la paroi du tube, exprimée en  $\text{e.}\text{\AA}^{-3}$ , est liée aux dimensions du tube et au nombre  $N_{Si(Ge)}$  *via* l'eq. (3.6) ci-dessous. De même, un tube DW est caractérisé par les paires de paramètres relatifs aux deux parois, notées 1 pour la paroi interne et 2 pour celle externe. Les couples de rayons sont donc  $(R_i^1, R_e^1)$  et  $(R_i^2, R_e^2)$  et les densités électroniques des parois sont  $\rho_{imo}^1$  et  $\rho_{imo}^2$  (eq. (3.7) et (3.8) respectivement).

$$\rho_{imo} = \frac{2 N_{Si(Ge)} \times Z_{imo}}{\pi T [(R_e)^2 - (R_i)^2]} \quad (3.6)$$

$$\rho_{imo}^1 = \frac{2 N_{Ge}^1 \times Z_{imo}}{\pi T [(R_e^1)^2 - (R_i^1)^2]} \quad (3.7)$$

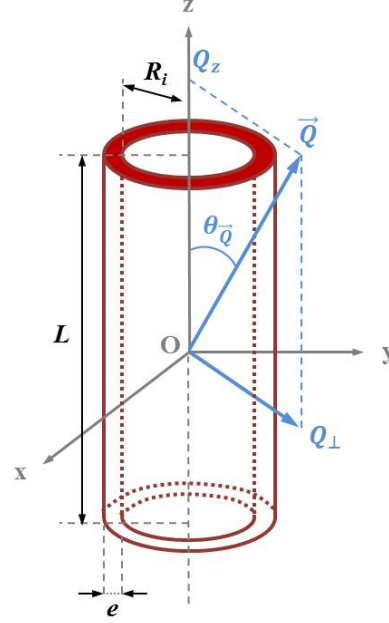
$$\rho_{imo}^2 = \frac{2 N_{Ge}^2 \times Z_{imo}}{\pi T [(R_e^2)^2 - (R_i^2)^2]} \quad (3.8)$$

où  $Z_{imo} = 86 + 14x + 32(1-x)$  est le nombre d'électrons associé à l'entité  $Si_xGe_{1-x}O_3Al_2(OH)_4$ .

Nous allons détailler dans la suite les différentes parties du formalisme utilisé pour ajuster les courbes DRX expérimentales dans le cas de l'approximation homogène ( $Q \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$ ). Il sera illustré pour le cas d'une suspension d'imogolite mono-paroi présenté en Fig. 3.3. L'ensemble des résultats structuraux obtenus pour les différents types de nanotubes sera résumé à la fin de la section 3.2.2.1. On rappelle que l'intensité diffractée en unité absolue  $I_{indiv}(\vec{Q})$  d'une suspension d'imogolite de volume  $V$  et contenant  $N$  nanotubes parfaitement dispersés est donnée par l'eq. (3.9) (voir chapitre 2) :

$$I_{indiv}(\vec{Q}) = \frac{N}{V} V_{tube}^2 2\pi \int_0^\pi d\theta_{\vec{Q}} \sin(\theta_{\vec{Q}}) \cdot (P(\vec{Q}))^2 \quad (3.9)$$

**Fig. 3.5** – Schéma d'un nanotube d'imogolite SW avec les notations utilisées pour calculer l'intensité X diffusée.



où l'expression de  $P(\vec{Q})$  est donnée par les eq. (3.10) et (3.11) dans le cas de nanotubes SW et DW respectivement.

$$P(\vec{Q}) = (\rho_{eau} - \rho_{imo}) \cdot [F_{R_i} - F_{R_e}] \quad (3.10)$$

$$P(\vec{Q}) = (\rho_{eau} - \rho_{imo}^1) \cdot [F_{R_i^1} - F_{R_i^2}] + (\rho_{eau} - \rho_{imo}^2) \cdot [F_{R_i^2} - F_{R_e^2}] \quad (3.11)$$

La quantité  $\rho_{eau} = 0.334 \text{ é.Å}^{-3}$  correspond à la densité électronique de l'eau bulk, et  $F_R(\vec{Q})$  représente le facteur de forme d'un cylindre plein de rayon  $R$ . Pour un cylindre de longueur  $L$  finie, on montre dans l'annexe A que  $F_R(\vec{Q})$  s'écrit (eq. (3.12)) :

$$F_R(\vec{Q}) = 2\pi L \cdot \text{sinc}(Q_z \frac{L}{2}) \cdot \frac{RJ_1(Q_\perp R)}{Q_\perp} \quad (3.12)$$

où  $Q_\perp = Q \sin(\theta_{\vec{Q}})$  et  $Q_z = Q \cos(\theta_{\vec{Q}})$  sont les projections du vecteur de diffusion  $\vec{Q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$  sur le plan (xOy) et l'axe (Oz), respectivement (Fig. 3.5).

Un mélange d'une fraction massique de 86.1 w% en nanotubes SW avec une petite quantité de nanotubes DW (9.3 w%) et de proto-imogolites (4.6 w%) est utilisé pour ajuster la courbe calculée à celle obtenue pour une suspension d'imogolite AlGe. L'ajustement final, correspondant à la courbe rouge de la Fig. 3.3, est obtenu en pondérant les courbes DRX calculées pour 1 seul objet de chacune de ces formes par leurs concentrations relatives. Les courbes DRX d'un nanotube d'imogolite SW de longueur  $L = 450 \text{ Å}$ , un nanotube DW de longueur  $L = 200 \text{ Å}$  et d'une proto-imogolite de côté  $30 \text{ Å}$  et d'angle d'ouverture d'environ  $90^\circ$ , sont également représentées sur la Fig. 3.3. Les longueurs typiques de différents objets ont été déduites à partir des mesures cryo-TEM (Fig. 3.6) de la même suspension. Dans ces courbes de simulation, on a considéré une densité électronique équivalente en eau à l'intérieur et à l'extérieur de tubes. En effet, on ne constate pas d'effets notables sur l'intensité diffusée par une suspension de nanotubes hydrophiles lorsque les changements du profil de densité électronique de l'eau interne par rapport au bulk sont considérés. Par conséquent, les positions des minima des différentes courbes DRX

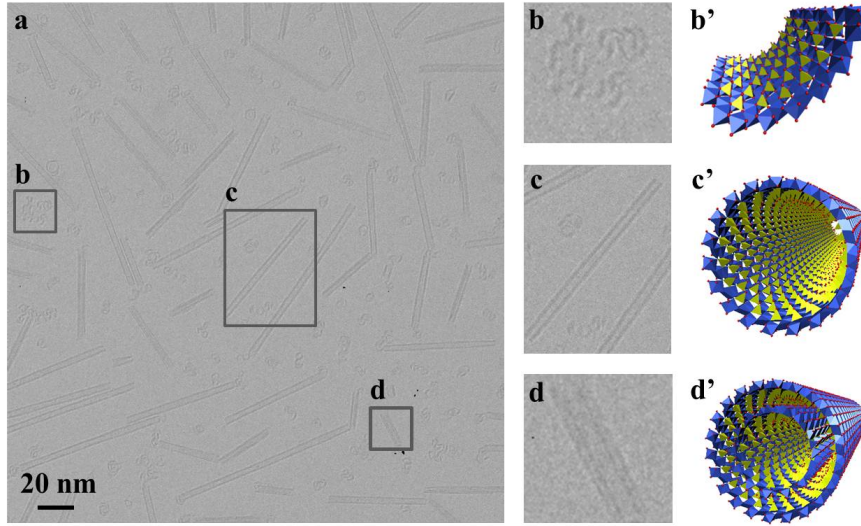
dépendent uniquement de la forme et des dimensions des tubes. En revanche, l'intensité absolue de diffusion, exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ , est liée à la concentration  $C_{Si(Ge)}$  en entités  $Si(Ge)$  participant à la formation de tubes. En effet, si on note  $C_t$  la concentration en tubes par  $\text{cm}^3$  de suspension, elle sera égale au (i) nombre total d'atomes  $Si(Ge)$  par  $\text{cm}^3$ , divisé par (ii) le nombre de  $Si(Ge)$  par tube de longueur  $L$ . L'eq. (3.13) explicite le calcul de ces termes :

$$C_t (\text{tubes.cm}^{-3}) = \left( \frac{\aleph_A \times C_{Si(Ge)}}{1000} \right) / \left( \frac{L}{T/2} \times N_{Si(Ge)} \right) \quad (3.13)$$

où  $\aleph_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  est le nombre d'Avogadro, et  $C_{Si(Ge)}$  est exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

Le meilleur accord avec les données expérimentales est obtenue en utilisant  $R_i = 13.8 \text{ \AA}$ ,  $R_e = 20.3 \text{ \AA}$  et  $\rho_{imo} = 0.74 \text{ é.\AA}^{-3}$  pour le tube SW. Pour le tube DW, on a utilisé  $R_i^1 = 7.7 \text{ \AA}$ ,  $R_e^1 = 13.7 \text{ \AA}$ ,  $R_i^2 = 15.7 \text{ \AA}$  et  $R_e^2 = 21.7 \text{ \AA}$ . Ces valeurs ont été déterminées à partir de la courbe DRX de la Fig. 3.4(b). Les densités électroniques des parois de tubes DW sont  $\rho_{imo}^1 \simeq \rho_{imo}^2 = 0.92 \text{ é.\AA}^{-3}$ .

Au final, le tableau 3.1 résume les paramètres des ajustements des courbes DRX expérimentales relatives aux Fig. 3.3 et 3.4(b).



**Fig. 3.6** – (a) Image cryo-TEM de la même suspension de la Fig. 3.3. (b), (c) et (d) sont des zooms sur des parties de l'image montrant clairement la présence des proto-imogolites, des tubes SW et DW respectivement. (b'), (c') et (d') sont les formes correspondantes.

Matériel	Proportion (w%)			$R_i$ (Å)	$R_e$ (Å)	$\rho_{imo}$ (é.Å <sup>-3</sup> )	$C_{Si(Ge)}$ (mol.L <sup>-1</sup> )
	SW	DW	Proto				
AlSi	97.6	–	2.4	7.4	13.4	0.71	0.02
AlGe SW	86.1	9.3	4.6	13.8	20.3	0.74	0.11

**Tab. 3.1** – Paramètres des ajustements des courbes DRX relatives aux suspensions des nanotubes d'imogolite hydrophiles AlSi (Fig. 3.4(a)) et AlGe SW (Fig. 3.3), issus du modèle homogène. Les longueurs de tubes utilisées sont 500 nm pour les AlSi et 45 nm pour les AlGe SW.

Notons qu'à cause des limitations dues à la résolution expérimentale, les expériences de rayons X ne sont pas sensibles à des longueurs de tubes supérieures à  $\sim 100 \text{ \AA}$ . Le calcul DRX pourra

### 3.2 Synthèse classique de nanotubes d'imogolite : expériences et caractérisations

Paroi	Rayon interne (Å)	Rayon externe (Å)	Densité de la paroi (é.Å <sup>-3</sup> )
interne	$R_i^1 = 7.7$	$R_e^1 = 13.7$	$\rho_{imo}^1 = 0.92$
externe	$R_i^2 = 15.7$	$R_e^2 = 21.7$	$\rho_{imo}^2 = 0.92$

**Tab. 3.2** – Paramètres relatifs aux parois interne et externe des nanotubes d'imogolite AlGe DW utilisés dans la courbe DRX de simulation de la Fig. 3.4(b). La longueur utilisée est  $L = 20$  nm. L'ajustement est effectué en utilisant 96.5 w% en tubes DW et 3.5 w% en proto-imogolites DW. La concentration en  $Ge$  est  $C_{Ge} = 0.04$  mol.L<sup>-1</sup>.

être simplement effectué en considérant des nanotubes de longueur infinie et en convoluant l'intensité calculée grâce aux formules ci-dessous à la résolution expérimentale. D'après l'annexe A, l'expression du facteur de forme d'un cylindre plein et de rayon  $R$  s'écrit :

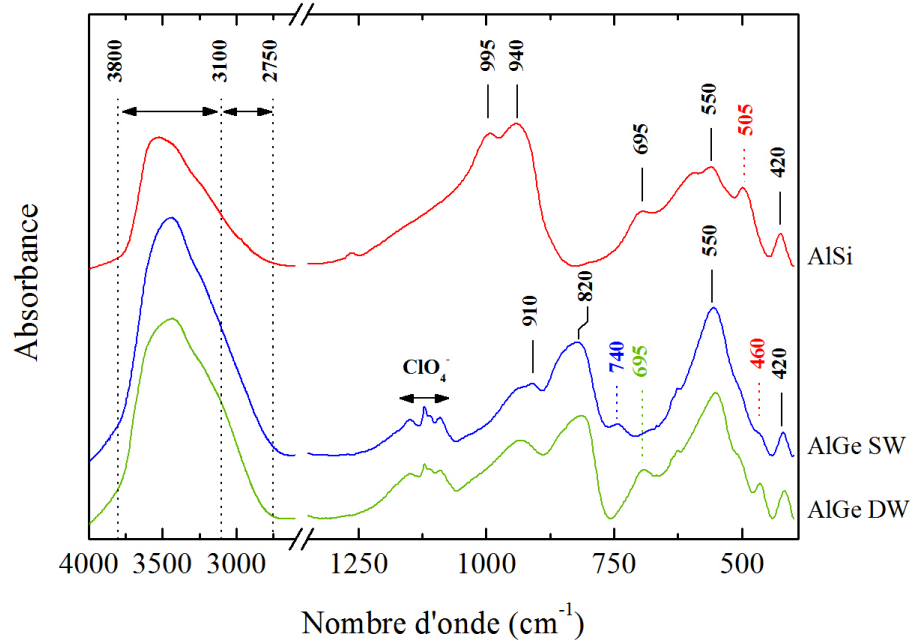
$$F_R^\infty(Q) \propto \frac{R J_1(QR)}{Q} \quad (3.14)$$

et l'intensité diffusée pour une suspension de nanotubes de longueur infinie devient :

$$I_{indiv}^\infty(Q) \propto \frac{1}{Q} (P(\vec{Q}))^2 \quad (3.15)$$

#### 3.2.3 Caractérisation InfraRouge

La spectroscopie IR est une technique locale largement utilisée pour l'identification des structures tubulaires d'imogolite AlSi et AlGe, et pour discriminer entre les deux morphologies SW et DW. La Fig. 3.7 montre les spectres IR caractéristiques obtenus entre 400 et 4000  $cm^{-1}$  pour les échantillons d'imogolite AlSi et AlGe mono- et double-parois.



**Fig. 3.7** – Spectres IR des échantillons d'imogolite AlSi et AlGe mono- et double-parois. Les échantillons d'imogolite AlGe SW et DW se sont synthétisés par la méthode de Levard *et coll.* [58] avec des concentrations initiales en Al de 1 et 0.25 mol.L<sup>-1</sup> respectivement, et ceci pour des rapports d'hydrolyse  $R = OH/Al$  et  $R' = Al/Ge$  égaux à 2.



Les mesures sont effectuées à température ambiante et aucun traitement thermique n'a été effectué pour éliminer l'eau résiduelle. De ce fait, la bande ( $2750\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ ) correspondant aux différents modes d'élongation  $\nu(OH)$  des groupements hydroxyles est non résolue. En plus du signal de l'eau, cette dernière est composée d'une large bande d'absorption ( $3800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ ) relative aux groupements  $Al - (OH) - Al$  externes et la bande ( $3100\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$ ) relative aux fonctions silanol  $SiOH$  (dans le cas des imogolites AlSi) et germanol  $GeOH$  (dans la cas des imogolites AlGe) internes.

Si nous considérons maintenant la signature de la structure imogolite à basses fréquences ( $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), tous les spectres comportent des bandes d'absorption à  $695$ ,  $550$  et  $420\text{ cm}^{-1}$  associées au stretching (ou étirement) des liaisons  $Al-O$  dans la structure. La bande à  $505\text{ cm}^{-1}$ , relative au bending (ou flexion) de  $Si-O-Al$  pour les imogolites AlSi, est décalée vers  $460\text{ cm}^{-1}$  pour  $Ge-O-Al$  dans les analogues AlGe [29, 51].

Les deux pics caractéristiques d'une structure imogolite AlSi à  $995$  et  $940\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations des  $Si-O-Al$  et  $Si-O$ , sont décalés vers  $960$  et  $820\text{ cm}^{-1}$  dans le cas d'une structure AlGe [51, 120] (Fig. 3.7). Les rapports des nombres d'onde  $995/910 (= 1.09)$  et  $940/820 (= 1.14)$  sont comparables au rapport des nombres d'ondes calculés à partir des masses effectives relatives aux vibrations des  $SiO$  et  $GeO$ , égal à  $1.13$  selon Stubican et Roy [121]. Ces caractéristiques confirment que les deux structures AlSi et AlGe ont sensiblement le même environnement octaédrique externe, occupé par un aluminium, et des environnements tétraédriques internes différents, occupés par du silicium et du germanium respectivement.

Concernant les spectres IR des imogolites AlGe SW et DW, la Fig. 3.7 montre que ces derniers sont similaires, en accord avec l'hypothèse d'une structure locale identique pour les deux formes [62]. Cependant, des différences apparaissent : en particulier, dans la structure DW, la bande d'absorption relative au stretching des liaisons  $Al-O$  à  $695\text{ cm}^{-1}$ , observée aussi dans les spectres IR des ref. [46, 51, 122], est décalée vers  $740\text{ cm}^{-1}$  dans le cas d'une imogolite AlGe SW. Il apparait ainsi que les imogolites AlGe synthétisées précédemment (dans les ref. [46, 51, 85, 122]) correspondent à des nanotubes DW.

### 3.2.4 Rapport $Al/Ge$ pour le contrôle de la morphologie des objets

Le contrôle de la formation de tubes d'imogolite a été principalement étudié en variant soit (i) le rapport  $Si/(Si + Ge)$  [51, 59, 81, 85] (ii) le rapport d'hydrolyse  $R = OH/Al$  [62, 123] ou (iii) la concentration initiale en réactifs.

Jusqu'à présent, deux voies principales pour le contrôle de la "transition" SW/DW ont été explorées : (i) la variation de la concentration initiale  $C_{Al}$  en aluminium pour des rapports d'hydrolyse  $R = OH/Al$  et  $R' = Al/Ge$  constants, égaux à la valeur stœchiométrique de 2 [61, 62], et (ii) la variation du rapport d'hydrolyse  $R$  au voisinage de sa valeur théorique de 2 avec  $C_{Al}$  initiale et un rapport  $R'$  constants [62]. Toutefois, l'effet du paramètre  $R'$  sur le contrôle de morphologie de nanotubes d'imogolite AlGe reste encore inconnu. Le but de ce paragraphe est de montrer qu'il est également possible d'obtenir une transition SW/DW *via* le contrôle de  $R'$ .

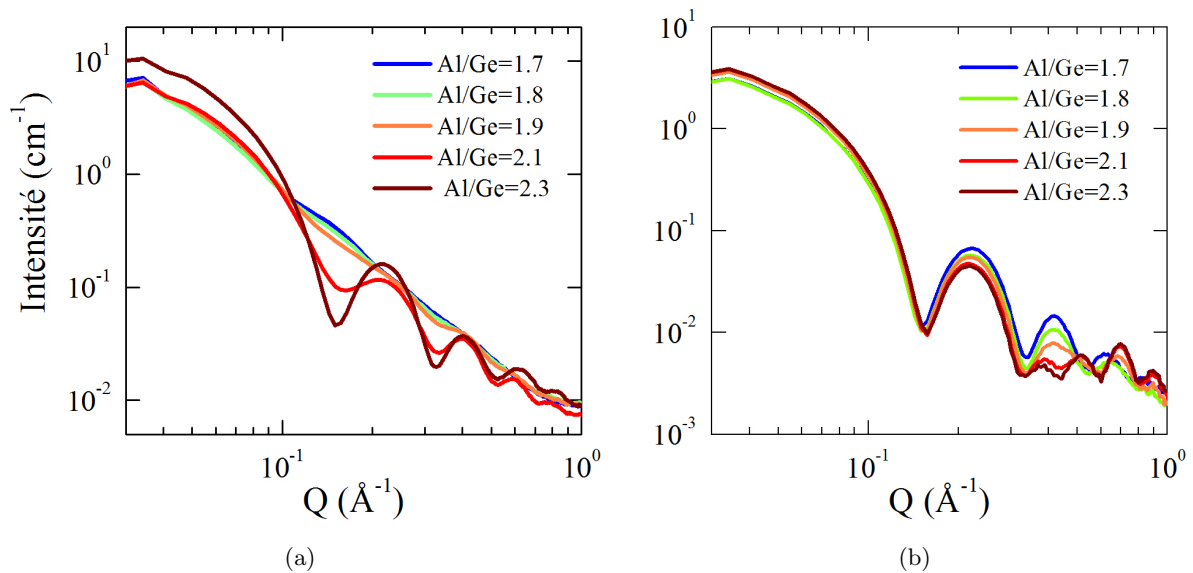
Deux séries d'échantillons ont été synthétisées avec des concentrations initiales en aluminium de 1 et  $0.25\text{ mol.L}^{-1}$  constantes et un rapport  $R = OH/Al$  de 2, et en variant le rapport  $R'$  (1.7, 1.8, 1.9, 2.1 et 2.3).

Les suspensions ont été mesurées par DRX et les résultats obtenus sont présentés sur la

### 3.3 Nouveau protocole de synthèse pour l'obtention de nanotubes d'imogolite AlGe de longueur micrométrique

Fig. 3.8. Dans le cas de la synthèse de nanotubes mono-parois, *i.e.* pour  $C_{Al} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ , les diffractogrammes révèlent uniquement une transition proto-imogolite/nanotube SW quand le rapport  $R'$  passe de 1.7 à 2.3 (Fig. 3.8(a)). Le changement s'effectue au voisinage de la valeur stœchiométrique de 2. Les courbes DRX des rapports  $R' < 2$  sont similaires à celle obtenue par simulation pour des proto-imogolites (Fig. 3.3, courbe orange). Pour des concentrations en aluminium  $C_{Al} = 0.25 \text{ mol.L}^{-1}$ , l'évolution est totalement différente (Fig. 3.8(b)). En effet, pour un rapport  $Al/Ge = 1.7$ , les oscillations sont d'intensité régulièrement décroissante et correspondent à des tubes SW. L'augmentation du rapport  $R'$  induit une modification des oscillations et à partir de  $R' \geq 2.1$ , les courbes d'intensité diffusée sont similaires à celle obtenue pour des nanotubes DW (Fig. 3.4(b)) mettant en évidence une transition SW/DW.

En conclusion, la variation du rapport  $R' = Al/Ge$  autour de sa valeur théorique permet de contrôler la morphologie des nanotubes dans le cas des analogues AlGe. Ainsi, à hautes concentrations en réactifs, on assiste au passage proto-imogolite/imogolite SW, et à basses concentrations, on a une transition imogolite SW/imogolite DW. Ces résultats préliminaires ouvrent donc de nouvelles perspectives pour le contrôle des conditions de synthèse des nanotubes AlGe et enrichissent le diagramme de phase binaire proposé précédemment (Fig. 3.2) [88].



**Fig. 3.8** – Courbes DRX expérimentales obtenues en variant le rapport  $R' = Al/Ge$  ( $= 1.7, 1.8, 1.9, 2.1$  et  $2.3$ ) pour un rapport d'hydrolyse  $R = OH/A = 2$ , et ceci pour (a)  $C_{Al} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et (b)  $C_{Al} = 0.25 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 3.3 Nouveau protocole de synthèse pour l'obtention de nanotubes d'imogolite AlGe de longueur micrométrique

#### 3.3.1 Contexte

Nous avons vu dans la section précédente ainsi qu'au chapitre 1 que la synthèse des nanotubes d'imogolite à base de germanium se traduit par une diminution importante de la longueur des tubes. Or il existe des champs d'applications où l'anisotropie en taille offre des propriétés

intéressantes comme le renfort dans les nanocomposites ou la formation de phases cristal-liquide. Classiquement, la synthèse de nanotubes d'imogolite s'effectue en utilisant des alkoxides comme source principale du silicium ou du germanium. Il a été établi que le choix des alkoxides est justifié par ses capacités à s'hydrolyser lentement en milieu aqueux en produisant des radicaux organiques non complexant et des acides  $Si(OH)_4$  et  $Ge(OH)_4$ . En ce qui concerne la source d'aluminium, deux espèces ont été utilisées dans la littérature : des sels d'aluminium (chlorure  $Cl^-$ , perchlorate  $ClO_4^-$ , nitrate  $NO_3^-$ ) ou des précurseurs organiques (isopropoxyde d'aluminium  $Al[OCH(CH_3)_2]_3$ ) [124]. En utilisant la première source, le rendement de la réaction semble d'autant plus fort que l'anion associé à l'aluminium est moins complexant (rendement croissant :  $Cl^- < NO_3^- < ClO_4^-$ ) [125]. Enfin, la solution de précurseurs est lentement hydrolysée par une solution de  $NaOH$  jusqu'à un  $pH$  ou un rapport d'hydrolyse  $OH/Al$  donné. Dans certains cas, une étape additionnelle de ré-acidification de la solution avec du  $HCl$  et/ou  $CH_3COOH$  est effectuée afin d'obtenir un  $pH$  acide de la solution, inférieur à 5. À ce jour, seul l'apport de la source en hydroxyde n'a pas été exploré.

Dans cette section, nous proposons un **nouveau protocole de synthèse d'imogolites AlGe en une seule étape et à haute concentration en réactifs** en utilisant un mélange de  $TEOG$ , de perchlorate d'aluminium et en remplaçant la soude par de l'urée. Nous verrons que ce protocole permet d'obtenir pour la première fois des nanotubes AlGe **de taille micrométrique**.

### 3.3.2 Description du nouveau protocole de synthèse

Dans ce protocole, nous avons donc modifié l'étape d'hydrolyse. Il s'agit d'utiliser la décomposition thermique de l'urée  $CO(NH_2)_2$  à la place de l'injection lente d'une solution de soude concentrée sous agitation permanente classiquement employée.

Les synthèses ont été réalisées en préparant une solution (50 mL) de perchlorate d'aluminium à  $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$ , à laquelle nous avons ajouté un volume  $V_{TEOG} = 1.109 \text{ mL}$  de  $TEOG$  afin d'obtenir un rapport stœchiométrique  $R = Al/Ge$  de 2. Ensuite, 50 mL d'une solution d'urée de concentration  $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  est rajoutée au mélange à température ambiante, menant à un rapport urée/ $Al$  de 1, la décomposition thermique totale de l'urée donnant lieu à deux hydroxydes  $HO^-$  par molécule (Fig. 3.9). Le mélange est immédiatement placé dans un four à  $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 5 jours en utilisant un autoclave, la décomposition de l'urée conduisant à un dégagement de  $CO_2$  et donc une augmentation de la pression dans le réacteur. La solution est ensuite refroidie à température ambiante puis elle est dialysée.

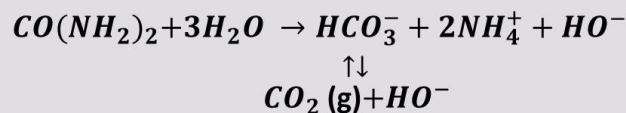


Fig. 3.9 – Schéma de la réaction de décomposition de l'urée.

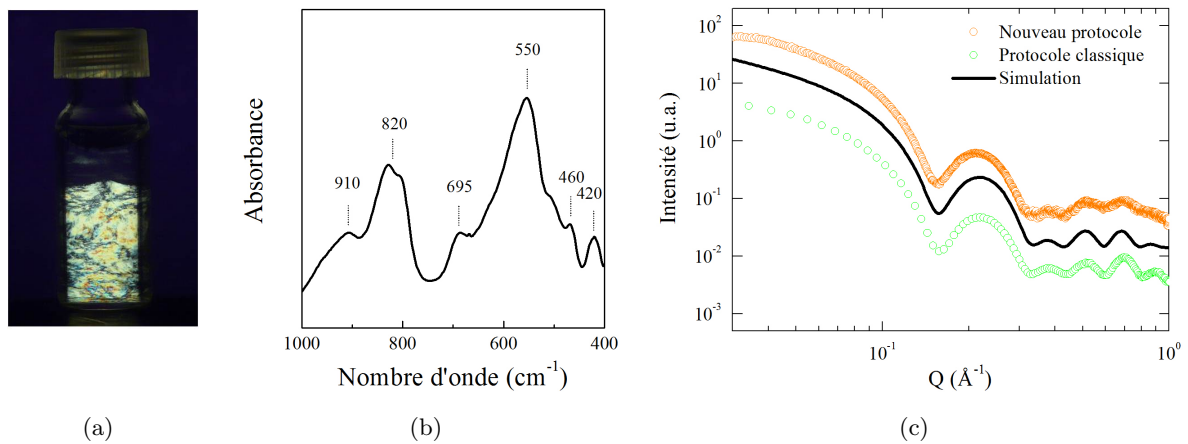
### 3.3.3 Résultats et discussion

En fin de synthèse, la suspension obtenue est parfaitement transparente mais également biréfringente lorsque les échantillons sont observés entre polariseurs croisés malgré une concentration en objets assez faible  $\sim 10 \text{ g.L}^{-1}$ . Après quelques jours, une véritable coexistence entre

### 3.3 Nouveau protocole de synthèse pour l'obtention de nanotubes d'imogolite AlGe de longueur micrométrique

une phase isotrope et une phase cristal-liquide est observée dans ces échantillons (Fig. 3.10(a)). D'un point de vue macroscopique, l'observation d'une phase biréfringente est caractéristique de la présence d'objets avec un grand rapport d'aspect  $L/D$  ( $L$  désigne la longueur et  $D$  le diamètre). Cette propriété, jamais observée dans le cas des imogolites AlGe, nous suggère que les imogolites synthétisées sont nettement plus anisotropes qu'en utilisant la méthode standard.

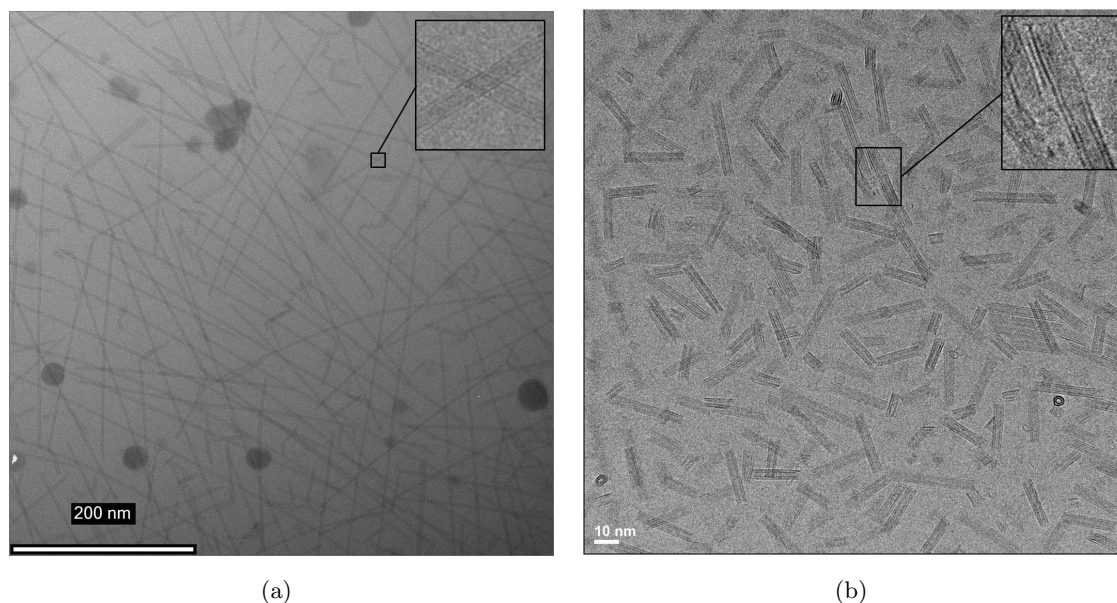
Les nanotubes obtenus ont été caractérisés par spectroscopie IR, DRX, Cryo-TEM et AFM. La Fig. 3.10(b) montre le spectre infrarouge mesuré sur un échantillon obtenu par ce nouveau protocole. L'indexation des différentes bandes d'absorption dans la zone caractéristique de la structure des imogolites ( $1000-400\text{ cm}^{-1}$ ) montre qu'il est similaire au spectre IR obtenu précédemment pour des nanotubes AlGe DW (Fig. 3.7, courbe verte). Le diagramme de DRX de la suspension issue de la nouvelle synthèse est identique à celui pour une synthèse classique (Fig. 3.10(c)). Les objets synthétisés sont donc bien des nanotubes d'imogolite DW.



**Fig. 3.10** – (a) Image d'une suspension d'imogolite biphasique prise entre polariseurs croisés à l'aide d'un microscope optique polarisé (fraction volumique en nanotubes  $\phi = 0.22\%$ ); (b) spectre IR d'une poudre de nanotubes d'imogolite obtenus avec le nouveau protocole de synthèse à base d'urée; (c) courbes DRX expérimentales et calculée pour une suspension de nanotubes d'imogolite AlGe DW obtenus avec la procédure standard de synthèse et le nouveau protocole. Les courbes verte et noire sont celles de la Fig. 3.4(b).

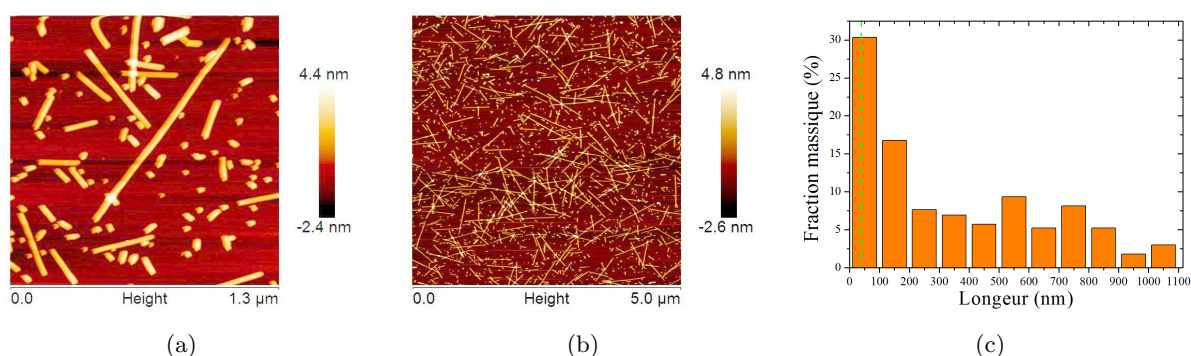
Sur l'image cryo-TEM de la nouvelle synthèse, la structure DW de nanotubes est également clairement visible (zoom de la Fig. 3.11(a)). Cependant, la comparaison de la longueur de tubes sur les deux images cryo-TEM de la Fig. 3.11 montre que la longueur moyenne des nanotubes obtenus avec de l'urée (Fig. 3.11(a)) est nettement supérieure à la limite de 40 nm [90] correspondant aux nanotubes AlGe DW obtenus avec la méthode de synthèse classique utilisant de la soude (Fig. 3.11(b)).

Pour mesurer la longueur des nanotubes issus de ce nouveau protocole de synthèse, nous avons réalisé des images AFM en mode tapping (voir chapitre 2). Les Fig. 3.12(a) et 3.12(b) sont représentatives des observations réalisées et confirment les mesures en cryo-TEM, certains tubes pouvant même atteindre une longueur de  $2.5\ \mu\text{m}$ . La distribution de longueur déduite des mesures sur les images AFM est très large, comme observé précédemment dans le cas d'une synthèse classique (ref. [90]), avec ici une moyenne autour de 500-600 nm, soit une longueur moyenne plus de 10x plus importante que la longueur obtenue par synthèse classique. La largeur de cette distribution de longueur peut-être expliquée par le mode de croissance de nanotubes



**Fig. 3.11** – Images cryo-TEM obtenues avec (a) le nouveau protocole de synthèse (barre d'échelle=200 nm) et (b) le protocole classique de synthèse (barre d'échelle=10 nm). Les inserts de chaque image montrent des zooms mettant en évidence l'aspect double-parois de tubes.

(voir cinétique de croissance des imogolites dans le chapitre 1) avec une formation de petits tubes qui s'assemblent ensuite par leurs extrémités. Il est de plus possible que l'adsorption des nanotubes de petite taille sur le substrat soit favorisée au profit des nanotubes courts car ces derniers diffusent plus vite vers la surface de mica. Ainsi, les résultats cryo-TEM (Fig. 3.11(a)) reflètent que la présence de la fraction inférieure à 20 nm est beaucoup plus réduite. Malgré ces différences à prendre en compte sur l'estimation de la longueur moyenne, les mesures de taille par cryo-TEM et AFM montrent sans ambiguïté que l'on a franchi la limite de taille de nanotubes issus de l'ancien protocole (ligne verte en pointillés sur la Fig. 3.12(c)).



**Fig. 3.12** – (a) Image AFM de nanotubes d'imogolite AlGe DW issus de la nouvelle synthèse (surface du scan  $S = 1.3 \times 1.3 \mu m^2$ ). (b) Idem avec  $S = 5 \times 5 \mu m^2$ . (c) Fraction massique de la distribution de longueur de nanotubes effectuée sur l'image AFM de la Fig. 3.12(b). Pour le procédé classique de synthèse, la longueur de tubes DW est toujours limitée à 40 nm (limite indiquée par une ligne verte en pointillés) [90].

**En conclusion**, la décomposition thermique de l'urée au sein de la solution permet la

production *in situ*, de manière homogène, d'ions hydroxydes. De plus, la décomposition de l'urée conduit à la libération du  $CO_2$  gazeux, en équilibre avec l'ion hydrogénocarbonate  $HCO_3^-$  (voir réaction chimique de décomposition de l'urée, Fig. 3.9). En jouant le rôle d'un couple acido-basique dans la solution, ces derniers donnent lieu à une solution hautement acide. L'ajout d'un mélange d'acides  $HCl/CH_3COOH$  pour la régulation du  $pH$  de la réaction, nécessaire dans les anciens procédés de synthèse, n'est donc plus nécessaire dans ce nouveau procédé. L'urée joue ainsi un double rôle : une hydrolyse homogène des précurseurs et une acidification de la solution. Ce protocole de synthèse est donc un procédé simple, en une seule étape de préparation et avec des concentrations décimolaires en réactifs conduisant à la formation de nanotubes d'imogolite AlGe de longueur micrométrique, en grande quantité. Ce résultat a fait l'objet d'un brevet français étendu à l'international (Réf. **WO/2014/147579**) [126] et une communication à Chem. Commun. [127].

L'augmentation significative de la longueur des nanotubes obtenus en utilisant le nouveau protocole de synthèse n'est pas encore comprise. L'urée modifie-t-elle les interactions entre les extrémités de tubes? Notre résultat devrait motiver de nouvelles études sur la cinétique de croissance de nanotubes.

Rappelons aussi que l'obtention de nanotubes longs permet par exemple la réalisation de phases cristal-liquide avec ces nanotubes. On pourrait envisager l'utilisation de ces phases cristal-liquide, avec des nanotubes orientés en champ, pour réaliser ensuite des membranes à base de nanotubes [128]. Enfin, l'adaptation de ce nouveau procédé pour produire des imogolites à base de silicium ou des imogolites modifiées, comme celles présentées au paragraphe suivant qui ont été élaborées sur la base du procédé utilisant la soude, fera l'objet de futures études.

### 3.4 Synthèse de nanotubes à cavité hydrophobe pour le confinement de molécules organiques

Dans le domaine des nanotechnologies, de nombreuses applications requièrent des nanostructures dont les dimensions sont parfaitement définies et avec des propriétés de surfaces ajustables. La synthèse des nanotubes d'imogolite  $(OH)_3Al_2O_3Si_xGe_{1-x}(OH)$  offre un moyen simple et pratique de contrôle du diamètre en ajustant le taux de substitution  $x$  [29, 51, 81]. Nous avons montré dans le chapitre 1 les avancées en termes de fonctionnalisations interne et externe de ces objets. La modification de la surface interne des nanotubes grâce à des méthodes de synthèse *ad hoc* a été présentée dans la littérature uniquement sur des imogolites à base de silicium et en conditions millimolaires. Ces nanotubes AlSi hybrides avec des méthyles ou des amino-méthyles sur leur surface interne présentent d'intéressantes capacités d'adsorption de gaz tels que  $CO_2$ ,  $CH_4$ . Ils ouvrent de nouvelles pistes pour le stockage de gaz ou la catalyse [70, 71, 73]. Néanmoins, aucune donnée n'a été rapportée sur ce qui fait l'objet de ce paragraphe : la fonctionnalisation interne des imogolites à base de germanium et leurs applications possibles en phase liquide.

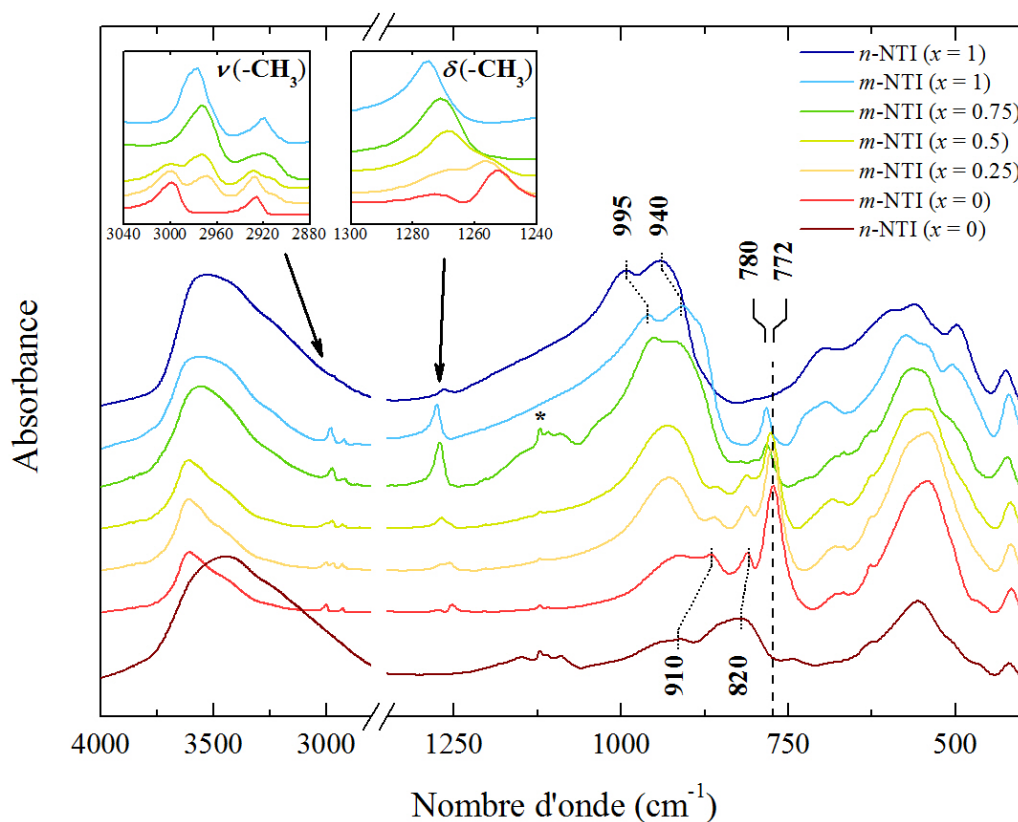
#### 3.4.1 Protocole de synthèse

Nous avons choisi d'explorer la synthèse de nanotubes d'imogolite  $(OH)_3Al_2O_3Si_xGe_{1-x}CH_3$  hybrides, en faisant varier le taux de substitution  $x$  et en remplaçant les précurseurs de  $Si$

(*TEOS*) ou *Ge* (*TEOG*) par un alkoxide dont l'une de ses fonctions éthyl est substituée par un groupement méthyl. Nous avons donc préparé une solution de méthyltriéthoxysilane (noté *MTES*) et de méthyltriéthoxygermane (noté *MTEG*) pour différents rapports  $x$  ( $x = Si/(Si + Ge) = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ), à laquelle est ajoutée une solution de perchlorate d'aluminium jusqu'à l'obtention d'un rapport  $Al/(Si+Ge)$  théorique de 2. La concentration initiale en aluminium vaut  $C_{Al} = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les solutions sont ensuite lentement hydrolysées par l'addition d'une solution de *NaOH* à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  afin d'atteindre un taux d'hydrolyse  $R = OH/Al$  de 2. Les mélanges obtenus sont bien agités pendant 24 h à température ambiante, puis chauffés pendant 5 jours dans un four à  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Après retour à température ambiante, les suspensions sont dialysées. Les nanotubes synthétisés seront notés *m*-NTI (*m* pour "méthylés") et ceux usuels *n*-NTI (*n* pour normaux).

### 3.4.2 Méthylation de la paroi interne

Nous avons d'abord étudié la substitution des groupements hydroxyles par des groupements méthyles sur la surface interne de nanotubes d'imogolite par spectroscopie IR. La Fig. 3.13 présente les spectres IR obtenus pour les *m*-NTI synthétisés à différents taux de substitution  $x$ . À titre de comparaison, nous avons également reporté sur cette figure les spectres IR de nanotubes *AlSi* ( $x = 1$ ) et *AlGe* ( $x = 0$ ) non modifiés (*n*-NTI), étudiés dans la partie 3.2.3.



**Fig. 3.13** – Spectres IR obtenus pour des nanotubes d'imogolite non-modifiés *n*-NTI et hybrides méthylés *m*-NTI synthétisés à différents rapports  $x = Si/(Si + Ge)$ . Les inserts montrent un zoom sur les modes d'élongation  $\nu$  et de déformation  $\delta$  des groupements ( $-CH_3$ ). Les bandes de vibration caractéristiques des anions perchlorate sont annotées par un astérisque.

À basses fréquences (1000-400  $cm^{-1}$ ), les différentes bandes d'absorption relatives aux modes de vibration des liaisons  $Al-O$  (695, 550 et 420  $cm^{-1}$ ) restent inchangées tandis que la bande relative à la déformation de la liaison  $Si-O-Al$  située à 505  $cm^{-1}$  est déplacée vers 460  $cm^{-1}$  (Fig. 3.13). Cet effet a également été observé lors de la substitution du  $Si$  par le  $Ge$  dans le cas des nanotubes  $n$ -NTI [29, 51]. Ces résultats indiquent qu'il n'y a pas de modifications notables de la surface externe de tubes. En revanche, plusieurs changements apparaissent sur les spectres IR des  $m$ -NTI au-delà de 700  $cm^{-1}$ , par comparaison aux  $n$ -NTI. Ils sont listés ci-après :

- Une diminution de l'absorbance dans le domaine d'élongations des  $-OH$  liés aux fonctions silanol  $SiOH$  et/ou germanol  $GeOH$  (3100-2750  $cm^{-1}$ ) et l'apparition de deux nouveaux pics d'absorption vers 2978 et 2920  $cm^{-1}$ . Ces deux pics sont assignés aux modes d'élongation asymétrique ( $\nu_{as}$ ) et symétrique ( $\nu_s$ ) des  $Si-CH_3$  respectivement [70] pour  $x = 1$ . Ces deux modes sont progressivement décalés vers 3000 et 2925  $cm^{-1}$  quand le rapport de substitution  $x$  diminue (voir l'insert  $\nu(CH_3)$  de la Fig. 3.13). Le mode de déformation des groupements méthyles  $\delta(CH_3)$  est également affecté par la substitution (insert Fig. 3.13). En effet, il varie de 1275 ( $x = 1$ ) à 1252  $cm^{-1}$  ( $x = 0$ ). Ces décalages sont probablement liés à la modification du diamètre de nanotubes suite au changement du taux de substitution  $x$ .
- L'apparition d'une nouvelle bande à 780  $cm^{-1}$  ( $x = 1$ ), correspondant au mode d'élongation de la liaison  $Si-C$  [105, 129]. Cette bande est décalée vers 772  $cm^{-1}$  pour  $x = 0$ .
- Le déplacement des pics caractéristiques des vibrations  $Si-O-Al$  et  $Si-O$ , situés à 995 et 940  $cm^{-1}$  pour les imogolites  $Si$ - $n$ -NTI, vers 960 et 910  $cm^{-1}$  pour les analogues  $Si$ - $m$ -NTI. Le même comportement est observé pour les imogolites à base de germanium; les positions relatives aux vibrations de  $Ge-O-Al$  et  $Ge-O$  passent de 910 et 820  $cm^{-1}$  pour  $Ge$ - $n$ -NTI à 865 et 809  $cm^{-1}$  pour  $Ge$ - $m$ -NTI (voir Fig. 3.13).

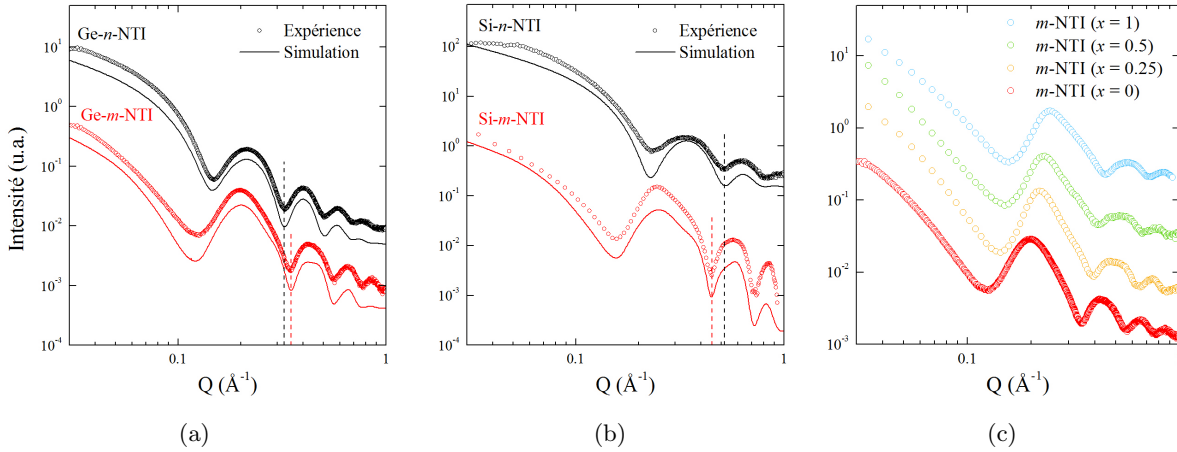
Ces résultats IR indiquent donc clairement (i) que la substitution  $Ge/Si$  a bien eu lieu et (ii) que la paroi interne des nanotubes est méthylée, les groupes hydroxyles internes étant remplacés par des groupements méthyles.

#### 3.4.3 Caractérisation des nanotubes méthylés en suspension

Pour déterminer les diamètres de nanotubes d'imogolite hybrides  $m$ -NTI, nous avons effectué des mesures DRX sur les suspensions correspondantes issues de la synthèse. La Fig. 3.14 compare les courbes de diffraction des imogolites normales  $n$ -NTI (celles des Fig. 3.3 et 3.4(a)) et modifiées  $m$ -NTI pour  $x = 0$  (Fig. 3.14(a)) et  $x = 1$  (Fig. 3.14(b)). Les courbes DRX des échantillons  $m$ -INT synthétisés à différents taux de substitution  $x$  sont reportées sur la Fig. 3.14(c).

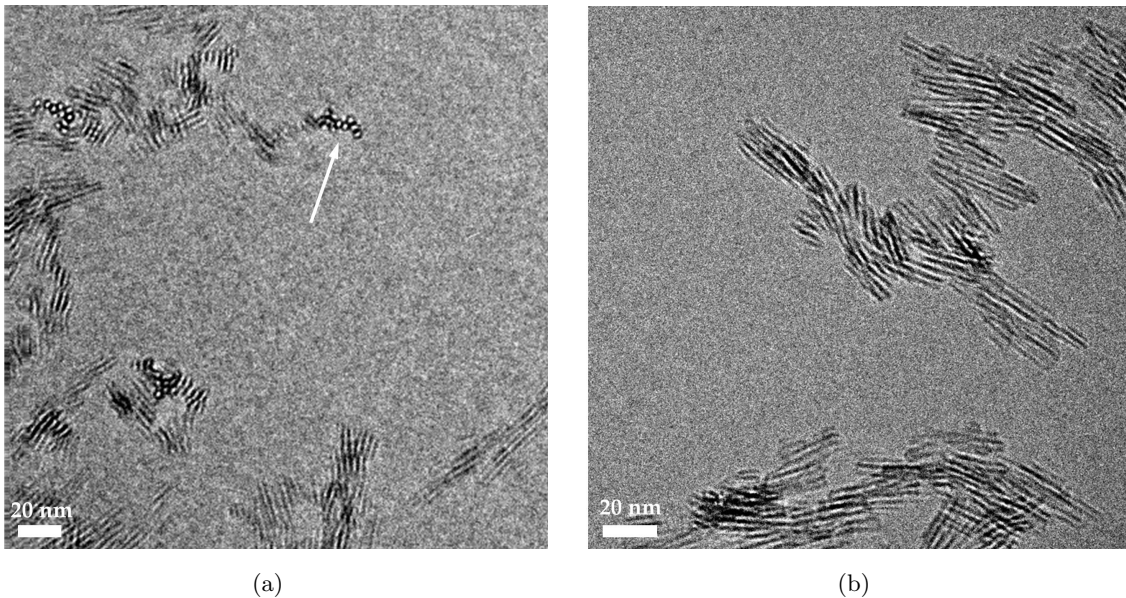
On remarque que la méthylation des nanotubes conduit à une modification des courbes de diffusion. Alors que les diagrammes DRX des  $n$ -NTI montrent des oscillations régulières caractéristiques d'une structure SW de nanotubes bien dispersés, ceux obtenus pour les  $m$ -NTI présentent une forte déformation de la première oscillation. Cette dernière est affectée par l'apparition d'un large pic de corrélation vers  $Q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ , suggérant l'agrégation des  $m$ -NTI au sein des suspensions. Nous avons montré par spectroscopie IR que la méthylation se produit principalement sur la surface interne des nanotubes, cependant, une méthylation partielle de la surface externe du tube ne peut pas être exclue. Les observations cryo-TEM réalisées sur ces échantillons (Fig. 3.15) confirment l'agrégation et la formation de petits fagots. Outre ce pic de





**Fig. 3.14** – Courbes DRX obtenues sur des suspensions de nanotubes d'imogolite non-modifiés  $n$ -NTI et méthylés  $m$ -NTI pour (a) les analogues  $Ge$ ,  $x = 0$  et (b) les analogues  $Si$ ,  $x = 1$ . Les simulations sont effectuées en utilisant l'eq. (3.15) pour le  $n$ -NTI et l'eq. (3.17) pour les  $m$ -NTI. (c) Courbes DRX expérimentales de suspensions de  $m$ -NTI à différents rapports  $x = Si/(Si + Ge)$ . Pour des raisons de clarté, toutes les courbes ont été décalées suivant la verticale.

corrélation, les positions des minima des courbes de diffusion sont, en comparaison avec les  $n$ -NTI, décalées vers de plus grandes valeurs de  $Q$  pour les analogues  $Ge$ - $m$ -NTI, et inversement pour les  $Si$ - $m$ -NTI, excepté pour le premier minimum qui reste toujours décalé vers de plus petites valeurs de  $Q$  (Fig. 3.14(a) et 3.14(b)). Si on s'intéresse à la série complète de synthèses, on remarque un décalage progressif des diffractogrammes vers les valeurs de  $Q$  plus faibles lorsque le taux de substitution  $x$  diminue (Fig. 3.14(c)).



**Fig. 3.15** – Images cryo-TEM de nanotubes d'imogolite méthylés. (a)  $Si$ - $m$ -NTI; (b)  $Ge$ - $m$ -NTI. La flèche sur l'image de gauche indique la formation de petits fagots de nanotubes dans la suspension.

En restreignant l'analyse des diffractogrammes dans la gamme de  $Q \leq 1 \text{\AA}^{-1}$ , l'approximation homogène peut être appliquée. Pour simuler les courbes DRX de  $m$ -INT, le modèle de diffusion

### 3.4 Synthèse de nanotubes à cavité hydrophobe pour le confinement de molécules organiques

développé dans le cas des nanotubes individuels (eq. (3.15)) ne parvient pas à reproduire la forme de la première oscillation. Pour tenir compte de l'effet d'agrégation des tubes, on doit introduire un facteur de structure  $S_{fag}(Q)$  (cf. section 2.6.1 du chapitre 2) défini par

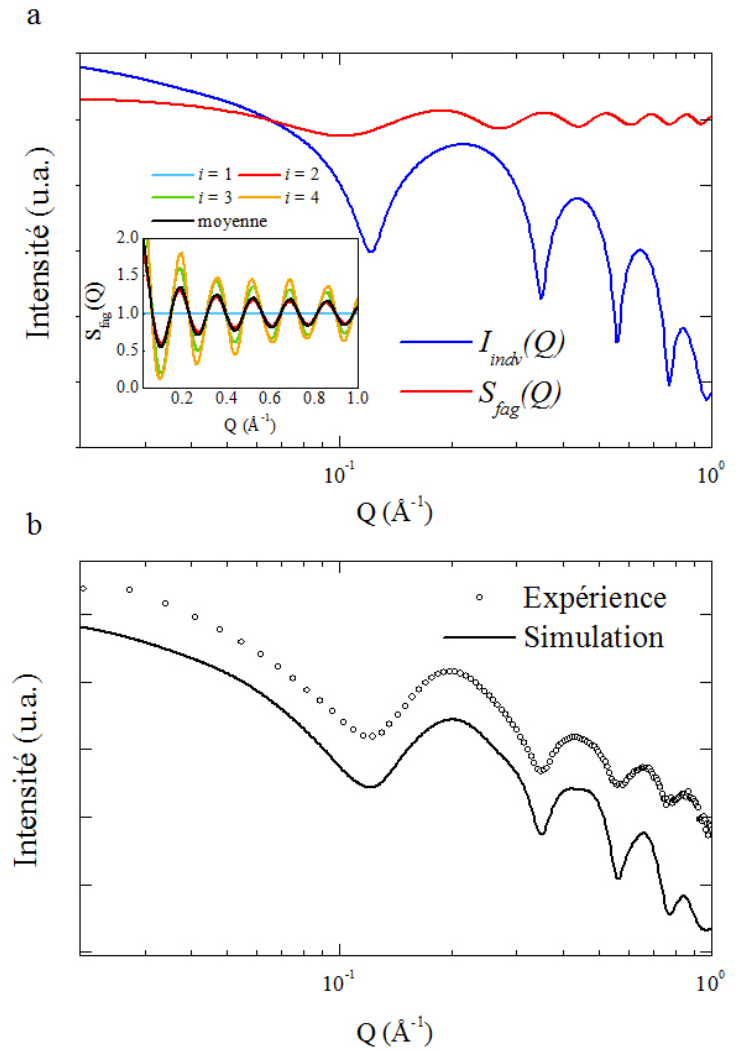
$$S_{fag}(Q) = \sum_{N_{tb}} \frac{p_{N_{tb}}}{N_{tb}} \left( \sum_{i,j} J_0(Q H_{ij}) \right) \quad (3.16)$$

indiquant l'arrangement de tubes sur un réseau hexagonal 2D, avec un nombre  $N_{tb}$  par fagot, et une proportion  $p_{N_{tb}}$  de chaque type de fagot.  $H_{ij}$  est le module du vecteur liant les deux centres de tubes  $i$  et  $j$  du même fagot et  $J_0$  est la fonction de Bessel cylindrique d'ordre 0. L'intensité diffractée s'écrit dans ce cas

$$I_{fag}(\vec{Q}) = I_{indiv}^\infty(Q) \times S_{fag}(Q) \quad (3.17)$$

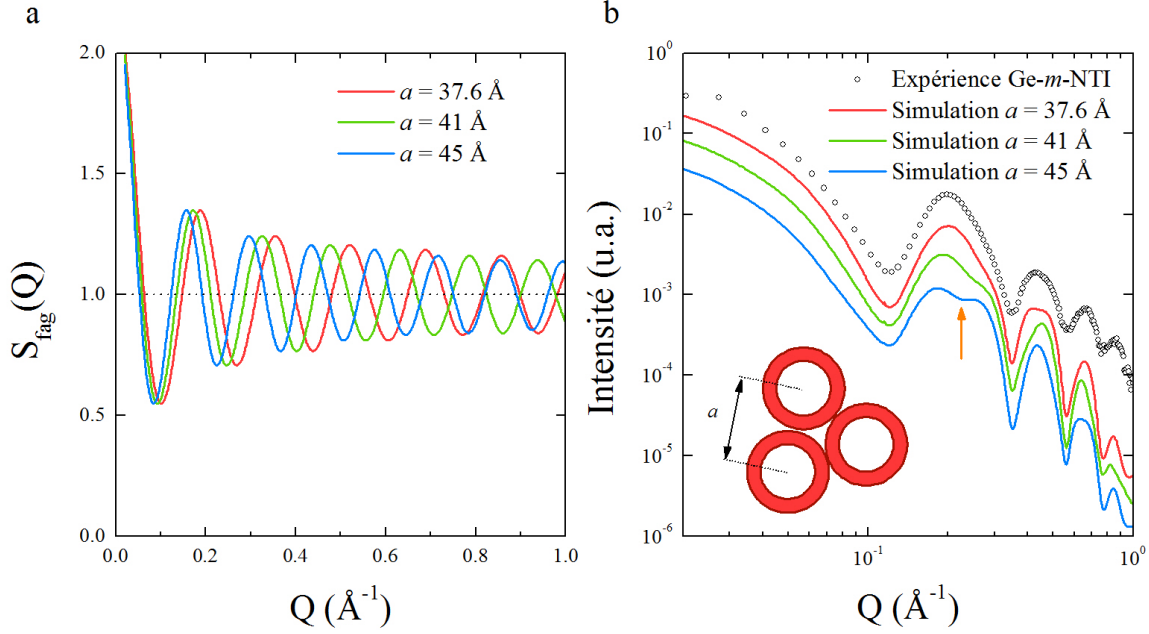
avec  $I_{indiv}^\infty(Q)$  est donnée par l'eq. (3.15). La Fig. 3.16 illustre la contribution de chaque terme de l'eq. (3.17), ainsi que la courbe résultante calculée dans le cas de *Ge-m-NTI*.

**Fig. 3.16** – Calcul de la courbe DRX d'un nanotube *Ge-m-NTI* SW en utilisant l'eq. (3.17). (a) Contributions de l'intensité diffusée d'un nanotube SW isolé (courbe bleue) et du facteur de structure  $S_{fag}(Q)$  (courbe rouge). L'insert présente les facteurs de structure  $S_i(Q)$  associés à  $i$  tubes/fagot et la courbe moyenne  $S_{fag}(Q) = 0.3 S_1 + 0.3 S_2 + 0.3 S_3 + 0.1 S_4$ . (b) Comparaison entre les courbes DRX expérimentale et calculée.



Le meilleur accord entre les expériences et les simulations (Fig. 3.14(a) et 3.14(b)), à la fois pour les *Si-m-NTI* et *Ge-m-NTI*, est obtenu avec  $p_1 = 0.3$ ,  $p_2 = 0.3$ ,  $p_3 = 0.3$ ,  $p_4 = 0.1$  et

$p_{N_{tb}} = 0$  quand  $N_{tb} > 4$ , c.à.d. avec plutôt des petits fagots, pour une distance entre centres des tubes proches voisins  $a = 2R_e$ . En effet, la Fig. 3.17 illustre l'effet du paramètre de maille  $a$  sur le facteur de structure et l'intensité diffusée. L'augmentation de ce paramètre, *i.e.* l'expansion du réseau de nanotubes, creuse d'autant plus la première oscillation. La meilleure configuration est donc des assemblées de nanotubes dont le paramètre de maille  $a$  est égal au diamètre de nanotubes.



**Fig. 3.17** – Effet du paramètre de maille  $a$  sur (a)  $S_{fag}(Q)$  et (b) les courbes DRX calculées pour les *Ge-m-NTI*. La flèche orange indique l'effet du choix de la valeur de  $a$  sur la forme de la première oscillation.

Les rayons des *Si-* et *Ge-m-NTI*, déduits à partir des meilleurs fits DRX, sont présentés dans le tableau 3.3. Pour une imogolite à base de silicium, le diamètre de la cavité *m-NTI* est augmenté de  $3.4 \text{ \AA}$  par rapport à *n-NTI*. Cet effet est en accord avec les précédentes études [70, 72, 73]. Par contre, nous mettons en évidence pour la première fois un effet de rétrécissement du diamètre des nanotubes à base de *Ge* lors de la méthylation; le diamètre interne est dans ce cas réduit de  $3.2 \text{ \AA}$ . Une meilleure compréhension de ce résultat nécessite la mise en place de simulations énergétiques mais cette étude reste au-delà du champ d'investigation du présent travail.

Les simulations DRX nous ont permis de mettre en évidence que les positions des minima pour  $Q > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  sont au premier ordre, contrôlées uniquement par les rayons interne  $R_i$  et externe  $R_e$  du tube, alors que la position du premier minimum ( $Q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ) dépend également du contraste de densité électronique entre l'intérieur du nanotube et l'espace externe (Fig. 3.18(a)). Pour expliquer l'effet du contraste de densité électronique, on pose :

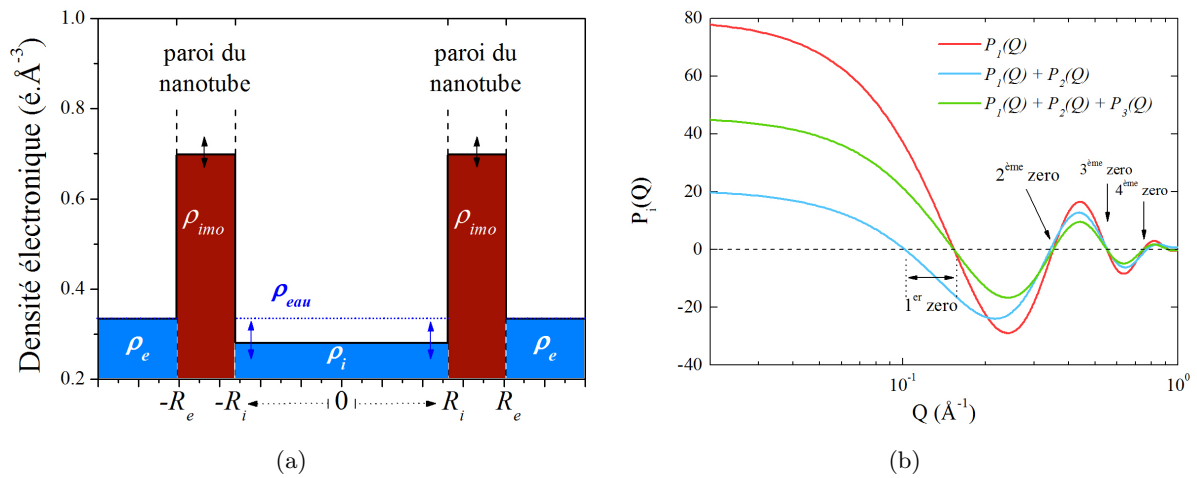
$$P_1(Q) = \rho_{imo} (F_{R_e} - F_{R_i}) \quad (3.18)$$

$$P_2(Q) = -\rho_e F_{R_e} \quad (3.19)$$

$$P_3(Q) = \rho_i F_{R_i} \quad (3.20)$$

### 3.4 Synthèse de nanotubes à cavité hydrophobe pour le confinement de molécules organiques

où  $P_1(Q)$  est le facteur de forme d'un nanotube d'imogolite SW vide (eq. (3.18)) et où  $P_2(Q)$  et  $P_3(Q)$  sont les facteurs de forme de l'eau externe et interne respectivement (eq. (3.19) et (3.20)). La Fig. 3.18(b) donne la variation des termes  $P_1(Q)$  (nanotube vide),  $(P_1 + P_2)$  relatif à un nanotube avec de l'eau à l'extérieur, et  $(P_1 + P_2 + P_3)$  le cas d'un nanotube avec de l'eau dans sa cavité interne et à l'extérieur de la structure. Ces calculs ont été réalisés dans le cas d'un nanotube *Ge-m-NTI* ( $R_i = 12.2 \text{ \AA}$ ,  $R_e = 18.7 \text{ \AA}$ ,  $\rho_i = \rho_e = \rho_{eau}$ ). Les zéros des courbes  $P_1(Q)$  et  $P_1 + P_2 + P_3$  coïncident car ces deux cas correspondent aux mêmes variations de densité, à une constante près; les eq. (3.18), (3.19) et (3.20) montrent que si  $\rho_i = \rho_e$ ,  $P_1(Q)$  et  $(P_1(Q) + P_2(Q) + P_3(Q))$  sont, tous les deux, proportionnels à  $(F_{R_e} - F_{R_i}(Q))$ . Une diminution de la densité électronique interne  $\rho_i$  à 0 induit un déplacement du premier zéro vers de plus petites valeurs en  $Q$ , tandis que les positions des autres zéros restent quasiment inchangées. Des variations similaires sont obtenues avec les valeurs des rayons du nanotube *Si-m-NTI*.



**Fig. 3.18** – (a) Profil radial de densité électronique associé à une suspension de nanotubes d'imogolite de rayons interne  $R_i$  et externe  $R_e$ . (b) Variation des facteurs de forme de *Ge-m-NTI* vides ( $P_1$ ), de nanotubes avec de l'eau à l'extérieur ( $P_1 + P_2$  avec  $\rho_e = 0.334 \text{ é.Å}^{-3}$ ) et de nanotubes avec de l'eau à l'intérieur et à l'extérieur ( $P_1 + P_2 + P_3$  avec  $\rho_i = \rho_e = 0.334 \text{ é.Å}^{-3}$ ), en fonction du module de vecteur de diffusion  $Q$ .

Ce calcul permet d'expliquer les variations des minima dans les courbes expérimentales. Dans le cas des imogolites à base de *Ge*, les minima de la courbe DRX au-delà de  $0.3 \text{ \AA}^{-1}$  sont décalés vers les grands  $Q$  après méthylation à cause de l'augmentation du rayon du nanotube, mais le premier minimum est déplacé vers les petits  $Q$  en raison d'une diminution de la densité électronique de l'eau interne (tableau 3.3). De la même façon, le décalage important des minima de la courbe DRX des *Si-NTI* vers les petits  $Q$  après méthylation est expliqué par la diminution du rayon de nanotube avec une forte diminution de son contenu en eau. Dans les deux cas (*Si-* et *Ge-m-NTI*), la densité de l'eau interne est réduite d'un facteur 3 par rapport à celle de l'eau bulk, ce qui illustre le caractère hydrophobe de leur cavité interne. Ceci est en accord avec les résultats IR établis précédemment (méthylation de la surface interne). Le décalage continu des courbes DRX de la Fig. 3.14(c) avec le taux de substitution  $x$  est maintenant facilement interprété : la densité de l'eau à l'intérieur des nanotubes méthylés étant constante ( $\sim 0.1 \text{ é.Å}^{-3}$ ), le décalage de position de tous les minima est lié à la variation des rayons des nanotubes, passant de  $R_i = 12.2 \text{ \AA}$  ( $R_e = 18.7 \text{ \AA}$ ) pour  $x = 0$  à  $R_i = 9.1 \text{ \AA}$  ( $R_e = 15.1 \text{ \AA}$ ) quand  $x$  vaut 1.

Matériel	Proportion (w%)		$R_i$ (Å)	$R_e$ (Å)	$\rho_{imo}$ (é.Å <sup>-3</sup> )	$\rho_i$ (é.Å <sup>-3</sup> )
	SW	Proto				
<i>Si-m-NTI</i>	95.2	4.8	9.1	15.1	0.67	0.12
<i>Ge-m-NTI</i>	96.5	3.5	12.2	18.7	0.79	0.09

**Tab. 3.3** – Paramètres des ajustements DRX des suspensions de nanotubes d'imogolite méthylés *Si-m-NTI* et *Ge-m-NTI*. La densité externe de l'eau étant égale à  $\rho_e = 0.334$  é.Å<sup>-3</sup>.

### 3.4.4 Confinement de molécules organiques

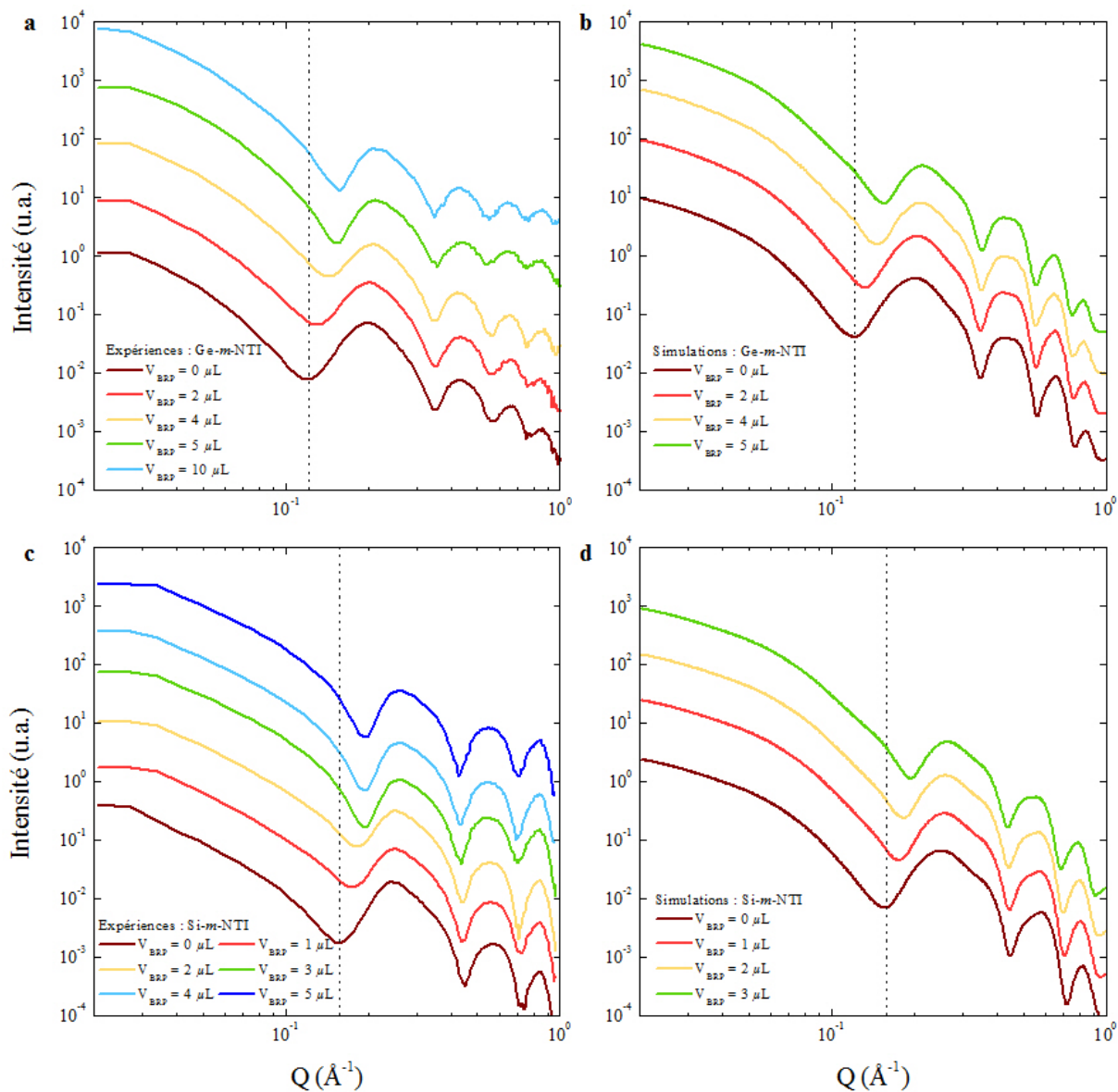
Nous avons montré dans la section précédente que les mesures DRX sont sensibles au contraste de densité électronique entre l'intérieur et l'extérieur des nanotubes (Fig. 3.18). Afin de sonder par diffusion des rayons X l'affinité de la nano-cavité avec des composés organiques, nous avons choisi une molécule organique ayant une densité électronique plus grande que celle de l'eau à l'état liquide, dont l'insertion à l'intérieur des *m-NTI* augmentera  $\rho_i$  (Fig. 3.18(a)). Les expériences ont été réalisées en ajoutant du 3-bromo-1-propanol (*BRP*,  $\rho_{BRP} = 0.453$  é.Å<sup>-3</sup>) aux suspensions de *Si-* et *Ge-m-NTI* ( $x = 0$  et  $x = 1$ ). Le volume initial des suspensions *m-NTI* est fixé à 300  $\mu L$  et différentes quantités de *BRP* (jusqu'à 10  $\mu L$ ) ont été rajoutées aux suspensions. Le volume  $V_{BRP}$  de *BRP* ajouté dans chaque suspension ou, de manière équivalente, la concentration initiale  $C_i^{BRP}$  en *BRP* sont indiqués dans les tableaux 3.4 et 3.5. La densité bulk externe est augmentée de moins de 1 %, ce qui est négligeable. Par conséquent, la modification (ou non) de la position du premier minimum sera utilisée pour déterminer la densité électronique du fluide à l'intérieur de nanotubes. La Fig. 3.19 présente l'effet de l'ajout de *BRP* sur les diagrammes DRX des suspensions *m-NTI*.

On observe que la position du premier minimum de l'intensité diffusée se déplace de façon significative à des valeurs en  $Q$  plus élevées jusqu'à un volume introduit de 5  $\mu L$  pour  $x = 0$  et 3  $\mu L$  pour  $x = 1$ . Ce décalage est la signature d'une augmentation de la densité  $\rho_i$  interne. Les simulations présentées dans la Fig. 3.19 (à droite) permettent de déterminer la densité électronique à l'intérieur de tubes (tableaux 3.4 et 3.5). Dans les deux cas (*Si* et *Ge-m-NTI*), les densités internes sont augmentées d'un facteur 3, jusqu'à une valeur de la densité électronique équivalent à celle du bulk, *i.e.*  $\sim 0.34$  é.Å<sup>-3</sup>. La densité électronique interne par demi-période  $T/2$  le long de l'axe du nanotube est donnée par la relation :

$$\rho_i = \frac{10 N_{eau} + 68 N_{BRP}}{\pi R_i^2 T/2} \quad (3.21)$$

où  $N_{eau}$  et  $N_{BRP}$  représentant respectivement le nombre de molécules d'eau et de bromopropanol avec 10 et 68 électrons par molécule.

Les mesures DRX sont très sensibles à toute variation de la densité électronique du fluide confiné. Cependant elles ne permettent pas de discriminer entre les molécules d'eau et celles de *BRP* occupant la cavité du nanotube. En effet, ces dernières peuvent former des liaisons hydrogène avec l'eau. L'étude précise de l'espèce prépondérante dans la cavité interne des tubes ou la possibilité d'un co-confinement de l'eau et de *BRP* restent au-delà du cadre de ce travail. Toutefois, pour donner un aspect quantitatif à nos mesures, nous avons calculé la proportion de



**Fig. 3.19** – Évolution des diagrammes DRX de suspensions *m*-NTI après l'ajout des solutions de *BRP* : (a, b) *Ge-m-NTI* et (c, d) *Si-m-NTI*. Graphes de gauche : courbes expérimentales. Graphes de droite : courbes DRX calculées correspondantes, obtenues en utilisant l'eq. (3.17) et les valeurs dans les tableaux 3.4 et 3.5. Les volumes des suspensions *m*-NTI initiaux sont de  $300 \mu L$ . Les lignes verticales en pointillés repèrent les positions du premier minimum de  $I(Q)$  avant l'ajout de *BRP*. Par souci de clarté, les courbes expérimentales et calculées sont décalées verticalement.

molécules de *BRP* confinées  $\eta_{tubes}^{BRP}$  par gramme d'imogolite, en supposant que ces dernières sont confinées dans les *m*-NTI soit avec les molécules d'eau initialement présentes,  $N_{eau} = cst$  ou en les expulsant à l'extérieur de nanotubes,  $N_{eau} = 0$ . Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux 3.4 et 3.5. Ces deux hypothèses offrent des valeurs minimale et maximale de la quantité  $\eta_{tubes}^{BRP}$  possible de confiner dans ces nanotubes. Dans tous les cas, l'augmentation d'un facteur 3 de la densité électronique interne  $\rho_i$  démontre clairement l'affinité de la surface méthylée avec la molécule de *BRP* et met en évidence leur confinement à l'intérieur de tubes *m*-NTI en solution.

$V_{BRP}$ ( $\mu L$ )	$C_i^{BRP}$ (mol.L $^{-1}$ )	$\rho_i$ (é.Å $^{-3}$ )	$\eta_{tubes}^{BRP}$ (mmol.g $^{-1}$ )	
			$N_{eau} = cst$	$N_{eau} = 0$
0	0	0.09	0	–
1	0.037	0.10	0.07	0.67
2	0.073	0.18	0.60	1.20
4	0.146	0.27	1.20	1.80
5	0.181	0.32	1.53	2.13
10	0.357	0.32	1.53	2.13

**Tab. 3.4** – Densité électronique interne et quantité  $\eta_{tubes}^{BRP}$  de molécules *BRP* confinées par gramme d'imogolite (mmol.g $^{-1}$ ) déduites à partir des simulations DRX pour les *Ge-m*-NTI.

$V_{BRP}$ ( $\mu L$ )	$C_i^{BRP}$ (mol.L $^{-1}$ )	$\rho_i$ (é.Å $^{-3}$ )	$\eta_{tubes}^{BRP}$ (mmol.g $^{-1}$ )	
			$N_{eau} = cst$	$N_{eau} = 0$
0	0	0.12	0	–
1	0.037	0.23	0.69	1.45
2	0.073	0.27	0.95	1.70
3	0.110	0.34	1.39	2.14
4	0.146	0.34	1.39	2.14
5	0.181	0.34	1.39	2.14

**Tab. 3.5** – Densité électronique interne et quantité  $\eta_{tubes}^{BRP}$  de molécules *BRP* confinées par gramme d'imogolite (mmol.g $^{-1}$ ) déduites à partir des simulations DRX pour les *Si-m*-NTI.

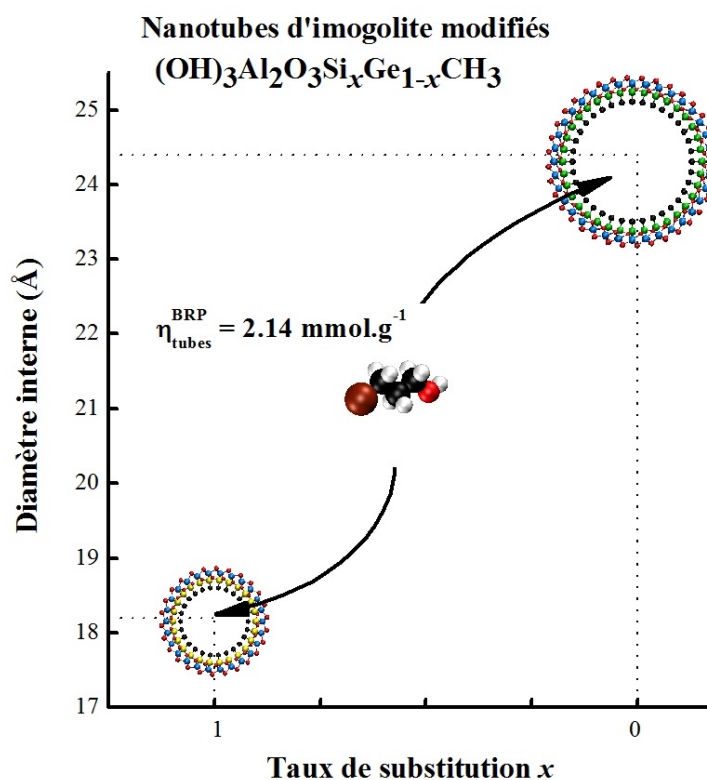
À notre connaissance, ce travail constitue la première mise en évidence du confinement de molécules organiques dans des nanotubes d'imogolite modifiés en phase liquide. Une telle étude montre que ce système modèle pourrait être utilisé pour le piégeage de déchets organiques dans l'eau, et donc pour la dépollution de l'eau. Nous soulignons que les nanotubes de carbone ne peuvent pas être utilisés pour de telles applications car ils ne forment pas de suspensions stables dans l'eau de par leur surface externe hydrophobe.

### 3.4.5 Conclusion

À l'aide des mesures IR, nous avons mis en évidence la méthylation de la surface interne des nanotubes d'imogolite organique-inorganique hybrides  $(OH)_3Al_2O_3Si_xGe_{1-x}CH_3$ , qui provoque une diminution de la densité de l'eau interne lorsqu'ils sont en suspension, démontrée grâce à des expériences de diffusion des rayons X. Nous avons aussi montré expérimentalement, en utilisant la DRX, que le diamètre de ces nanotubes modifiés est ajustable *via* la substitution

### 3.4 Synthèse de nanotubes à cavité hydrophobe pour le confinement de molécules organiques

partielle du groupement  $-SiCH_3$  par  $-GeCH_3$  au cours de la synthèse (Fig. 3.20). Enfin, nous avons démontré que les nanotubes *m*-NTI, dans l'eau, captent spontanément dans leur cavité des molécules de bromopropanol ajoutées à la suspension (Fig. 3.20). Ces propriétés montrent que ces nouvelles structures sont des candidats prometteurs pour la décontamination de l'eau. Ces nanotubes pourraient aussi avoir des applications dans le domaine de la nanofluidique par exemple, un domaine émergent en nanosciences et nanotechnologies [130]. Comme on l'a déjà souligné dans le chapitre 1, les nanotubes de carbone hydrophobes permettent une circulation ultra-rapide de l'eau [13], avec un coefficient de friction qui dépend du diamètre [14]. Il serait donc très intéressant de comparer les propriétés de transport de l'eau dans des nanotubes d'imogolite méthylés, eux aussi hydrophobes, de diamètre ajustable, et dans les NTCs.



**Fig. 3.20** – Schéma récapitulatif de contrôle du diamètre de nanotubes d'imogolite hybrides  $(OH)_3Al_2O_3Si_xGe_{1-x}CH_3$ , et de leur utilisation pour le confinement de molécules de *BRP*.



### 3.5 Résumé

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé par IR, AFM, cryo-TEM et DRX les différentes formes de nanotubes utilisés dans ce travail de thèse. Nous avons expliqué en particulier les ajustements DRX pour déterminer la morphologie de nanotubes, ainsi que leur dimension. Les valeurs des diamètres de nanotubes obtenus constitueront une référence pour les prochains chapitres.

Pour la synthèse classique de nanotubes, deux approches exposées dans la littérature ont permis le contrôle de la morphologie SW/DW de nanotubes AlGe. Nous présentons ici une nouvelle approche, qui s'est révélée fructueuse, basée sur le contrôle du rapport  $Al/Ge$ .

Pour le protocole classique de synthèse, les nanotubes d'imogolite AlGe DW présentent une longueur assez faible, limitée à 40 nm. Nous avons proposé une nouvelle voie de synthèse en une seule étape permettant l'obtention de nanotubes dont la longueur peut dépasser le micron, et ceci avec des concentrations décimolaires en réactifs, permettant la production de nanotubes en quantité. Cette nouvelle méthode consiste à remplacer la soude  $NaOH$ , utilisée précédemment comme une espèce d'hydrolyse, par l'urée  $CO(NH_2)_2$ .

Le contrôle du taux de substitution en précurseurs  $Si/Ge$  lors de la synthèse d'imogolites  $(OH)_3Al_2O_3Si_xGe_{1-x}CH_3$  permet un contrôle précis du diamètre des nanotubes sur une échelle de 6 Å, avec un caractère hydrophobe à l'intérieur. D'autre part, on a montré que les nanotubes d'imogolite modifiés confinent spontanément, en phase aqueuse, des molécules organiques dans leurs cavités : ils pourraient donc être utiles pour la dépollution de l'eau. Ces nanotubes pourraient aussi être intéressants dans le domaine de la nanofluidique : il serait intéressant de comparer par exemple les propriétés de transport de l'eau dans ces nanotubes et dans les nanotubes de carbone.





# 4

## Structure des imogolites

### Sommaire :

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>92</b>
<b>4.2</b>	<b>Construction de la structure atomique d'un nanotube d'imogolite mono-paroi</b>	<b>93</b>
4.2.1	Feuillet de gibbsite	93
4.2.2	Groupements orthosilicates ou orthogermanates	95
4.2.3	Une construction géométrique simple par enroulement	95
4.2.4	Minimisation de la structure	97
<b>4.3</b>	<b>Formalisme de diffusion des rayons X</b>	<b>99</b>
4.3.1	Intensité diffractée par un nanotube d'imogolite mono-paroi de longueur infinie	99
4.3.2	Intensité diffractée par une poudre de nanotubes d'imogolite mono-parois	101
4.3.3	Intensité diffractée par une poudre de nanotubes d'imogolite double-parois	104
<b>4.4</b>	<b>Structure atomique</b>	<b>105</b>
4.4.1	Nanotubes AlGe mono-parois	106
4.4.2	Nanotubes d'imogolite naturels à base de silicium	109
4.4.3	Nanotubes d'imogolite synthétiques à base de silicium	111
4.4.4	Nanotubes d'imogolite AlGe double-parois	112
4.4.4.1	Deux périodes incommensurables	112
4.4.4.2	Positions atomiques dans chaque paroi	115
<b>4.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>118</b>
4.5.1	Résumé des résultats obtenus	118
4.5.2	Minimisation énergétique?	118
4.5.3	Géométrie optimisée et structure dépliée	119
<b>4.6</b>	<b>Résumé</b>	<b>122</b>

## 4.1 Introduction

Dès 1972, dix ans après la découverte des nanotubes d'imogolites [32], Cradwick *et coll.* [25] ont proposé la formule stœchiométrique  $SiO_3Al_2(OH)_4$  et le modèle structural sur lequel s'appuient l'ensemble des études actuelles qui portent sur les imogolites. Les nanotubes d'imogolite à base de silicium se trouvent à l'état naturel mais peuvent aussi être synthétisés par chimie douce, avec des diamètres un peu plus grands (typiquement 2.8 nm contre 2.3 nm pour leur diamètre externe)[131]. Dans le cas de synthèses particulièrement longues (7 ans) à assez basse température (25 °C), le diamètre est similaire à celui des imogolites naturelles [48]. Wada et Wada ont montré que le silicium peut être substitué par du germanium [51], avec une augmentation du diamètre (le diamètre externe des imogolites AlGe est d'environ 3.3 nm). Enfin, citons les travaux de synthèse de Maillet *et coll.* qui ont abouti en 2010 à la découverte de nanotubes d'imogolite AlGe à double-parois (DW) [61] alors que la littérature ne faisait mention que de nanotubes AlSi, AlGe ou  $AlSi_xGe_{1-x}$  mono-parois (SW) auparavant.

La structure des nanotubes d'imogolite a été étudiée au cours des dernières décennies à l'aide de différentes techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX) et des électrons aux grands angles [25, 36, 132], la résonance magnétique nucléaire [133, 134] ou la spectroscopie infrarouge [124]. La communauté a convergé sur la structure proposée par Cradwick et collaborateurs [25]. Notons néanmoins que les expériences de diffraction aux grands angles n'ont été analysées que de manière qualitative. Des calculs de dynamique moléculaire ou *ab initio* ont aussi été mis en œuvre depuis une dizaine d'années [80–83, 135]. Une relation simple entre le diamètre des imogolites et le nombre d'atomes de silicium ou de germanium sur leur circonférence a de plus été proposée par Konduri *et coll.* puis par Maillet *et coll.* [80, 81, 90]. Cette approche a été utilisée pour déduire le nombre d'entités  $Si_xGe_{1-x}O_3Al_2(OH)_4$  sur la circonférence du nanotube dans le cas de tubes mono-parois (ou sur celle de chaque paroi pour les nanotubes double-parois) à partir de l'analyse d'expériences de diffusion des rayons X aux petits angles [61, 127, 136]. Nous résumons dans la table 4.1 les méthodes utilisées et le nombre  $L$  d'entités sur la circonférence obtenu par les différents auteurs. Les résultats issus des expériences comme ceux issus des calculs apparaissent dispersés : l'examen de la littérature ne permet pas de conclure quant au nombre d'entités  $Si_xGe_{1-x}O_3Al_2(OH)_4$  sur la circonférence des nanotubes AlSi naturels et synthétiques ni des nanotubes AlGe mono- ou double-parois.

Nous nous proposons dans ce chapitre d'étudier la structure atomique des nanotubes d'imogolite double-parois récemment découverts, et de revenir sur celle des imogolites à base de silicium (naturelles et synthétiques) et des imogolites mono-parois à base de germanium. Nous allons pour ce faire coupler l'analyse détaillée d'expériences de diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles. La diffusion aux petits angles permet de déterminer les diamètres des nanotubes, comme détaillé au chapitre 3. Une approximation homogène peut être utilisée : la diffusion aux petits angles ne donne pas accès aux positions atomiques. C'est la diffusion aux grands angles qui dépend de la structure des nanotubes au niveau atomique. Les quelques expériences de diffusion des rayons X (ou des électrons) aux grands angles dans la littérature n'avaient été analysées que qualitativement jusqu'à présent. Nous avons réalisé des expériences de diffusion des rayons X aux petits et grands angles sur des suspensions de nanotubes mentionnés plus haut. Nous avons développé, au Laboratoire de Physique des Solides, des logiciels qui nous permettent (i) de minimiser les distances interatomiques ou les angles entre liaisons au sein du nanotube, (ii) de

## 4.2 Construction de la structure atomique d'un nanotube d'imogolite mono-paroi

Type de nanotube	$L$	Type d'étude	Référence
AlSi SW naturels	10, 11 ou 12	Considérations théoriques et géométriques	[25]
AlSi SW	14-16	Calculs de dynamique moléculaire	[135]
AlSi SW	12	Calculs de dynamique moléculaire	[80]
AlSi SW	12	Calculs <i>ab initio</i>	[76]
AlSi SW	9 ou 12	Calculs <i>ab initio</i>	[82]
AlSi SW synthétiques	14	Diffusion des rayons X aux petits angles	[137]
AlSi SW	11	Calculs <i>ab initio</i>	[83]
AlSi DW hypothétiques	9@18	Calculs <i>ab initio</i>	[83]
AlGe SW synthétiques	18	Extrapolé à partir de la référence [25]	[51]
AlGe SW synthétiques	22	Diffusion des rayons X aux petits angles	[61]
AlGe SW synthétiques	14	Calculs <i>ab initio</i>	[83]
AlGe SW synthétiques	20	Diffusion des rayons X aux petits angles	[136]
AlGe DW synthétiques	14@26	Diffusion des rayons X aux petits angles	[61]
AlGe DW synthétiques	12@22	Diffusion des rayons X aux petits angles	[127]
AlGe DW	12@21	Calculs <i>ab initio</i>	[83]

**Tab. 4.1** – Nombre  $L$  d'entités  $Si_xGe_{1-x}O_3Al_2(OH)_4$  sur la circonférence d'après la littérature ; pour les nanotubes double-parois, la notation  $L_1@L_2$  indique qu'il y a  $L_1$  entités sur la circonférence de la paroi interne et  $L_2$  sur celle de la paroi externe.

calculer les diagrammes de diffusion X correspondant aux positions minimisées. Nous comparons les diagrammes de diffusion X expérimentaux à ceux calculés. De bons accords sont obtenus, qui nous permettent en particulier de déterminer le nombre d'entités  $Si_xGe_{1-x}O_3Al_2(OH)_4$  sur les circonférences des différents types de nanotubes étudiés.

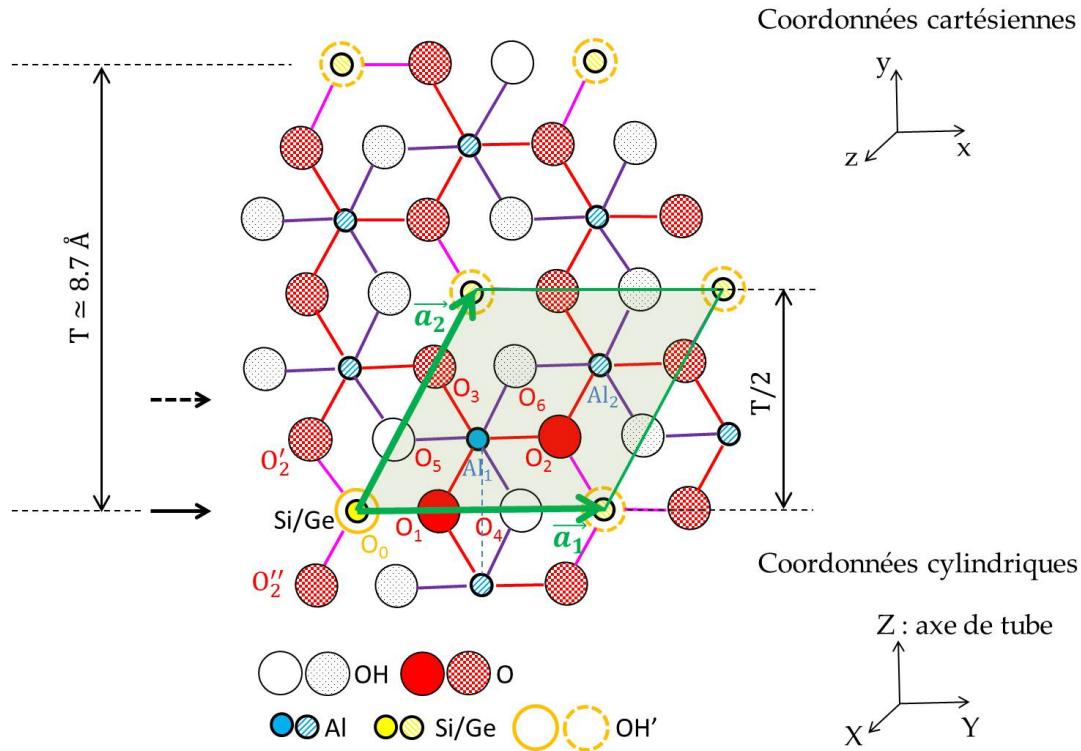
## 4.2 Construction de la structure atomique d'un nanotube d'imogolite mono-paroi

Cradwick *et coll.* [25] ont décrit un nanotube d'imogolite mono-paroi  $SiO_3Al_2(OH)_4$  comme résultant de l'enroulement d'un feuillet de gibbsite sur lequel sont adsorbés des groupements orthosilicates isolés. Nous proposons une construction géométrique très simple de la structure atomique de l'imogolite basée sur cette approche. Nous discutons ensuite de l'optimisation de la structure en termes des distances interatomiques et des angles entre les liaisons.

### 4.2.1 Feuillet de gibbsite

Un feuillet de gibbsite  $Al(OH)_3$  est formé d'octaèdres avec les groupements hydroxyles aux sommets. Chaque groupement hydroxyle est lié à deux atomes d'aluminium situés aux centres d'octaèdres adjacents. Les paramètres de maille dans le plan des aluminiums valent  $a = 5.08 \text{ \AA}$  et  $b = 8.68 \text{ \AA}$  [24, 138]. Ils vérifient donc  $\frac{b}{a} \simeq \tan(60^\circ)$ . Nous pouvons donc construire un feuillet de gibbsite  $Al(OH)_3$  "idéal", avec une maille élémentaire d'angle  $60^\circ$ , de côtés  $a_1=a_2$  égaux ( $a_1=a_2 \simeq a$ ), dessinée en vert sur la Fig. 4.1. La période  $T$  sur la Fig. 4.1 correspond au paramètre de maille  $b$ . Pour calculer l'intensité diffusée par un nanotube d'imogolite dans la section 4.3, on utilisera les coordonnées des atomes contenus dans cette maille élémentaire. Le motif de la gibbsite est construit avec 8 atomes, notés dans la suite  $Al_1, Al_2, O_1, O_2, O_3, OH_1, OH_2, OH_3$ .

Nous anticipons ici, en différenciant les "atomes"  $O_i$  et  $OH_i$ , sur l'adsorption des tétraèdres de Si/Ge sur l'une des faces du feuillet de gibbsite, qui implique que les oxygènes correspondants ne sont plus liés à des atomes d'hydrogène. Par ailleurs, en première approximation, pour les calculs de diffraction, un hydroxyle  $OH$  sera assimilé à un "atome" d'oxygène de facteur de diffusion  $f_{OH}(Q) = \frac{10}{8} f_O(Q)$ , où  $f_O(Q)$  est le facteur de diffusion de l'oxygène. Sa position atomique sera approximée par la position de l'atome d'oxygène. En l'occurrence, les groupements hydroxyles  $OH_1, OH_2$  et  $OH_3$  sont assimilés aux positions  $O_4, O_5$  et  $O_6$  notées sur la Fig. 4.1.



**Fig. 4.1** – Structure atomique selon le modèle de Cradwick [25]. Les cotes  $z_i$  de différents atomes vérifient  $z(OH) < z(Al) < z(O) < z(Si/Ge) < z(OH')$ . Les flèches en traits plein et pointillés illustrent les positions des plans de symétrie (voir le texte). Les atomes représentés par des cercles pleins continus sont les atomes indépendants qui permettent de construire le nanotube ; ceux hachurés ou représentés avec des pointillés se déduisent des précédents par symétrie (voir section 4.2.4).

La distance entre atomes d'aluminium dans deux octaèdres adjacents vaut  $d \simeq 2.9 \text{ \AA}$  [24, 138]. C'est aussi la distance entre deux oxygènes sur une arête de l'octaèdre comme on le voit sur la Fig. 4.1. Le rayon de la sphère inscrite dans un octaèdre de côté  $d$ , c'est-à-dire la distance entre un ion  $Al$  au centre et le centre d'une des faces triangulaires de l'octaèdre, est égal à  $\frac{d}{\sqrt{6}}$ . Le rayon de la sphère circonscrite à l'octaèdre, soit la distance aluminium-oxygène, est égal à  $\frac{d}{\sqrt{2}}$ . Ces considérations et quelques calculs géométriques simples à partir de la Fig. 4.1, permettent de déterminer les coordonnées atomiques des atomes du feuillet de gibbsite dans le repère cartésien  $(x, y, z)$  représenté en haut à droite de la Fig. 4.1 (le plan  $xy$  est confondu avec le plan des atomes d'aluminium, son origine est placée sur une lacune au centre de 6 octaèdres).

Les aluminiums  $Al_1$  et  $Al_2$  ont pour coordonnées :

$$\vec{r}_{Al_1} = (d \cdot \cos(\frac{\pi}{6}), d \cdot \sin(\frac{\pi}{6}), 0) = (\frac{\sqrt{3}}{2} d, \frac{1}{2} d, 0) \text{ et } \vec{r}_{Al_2} = (\sqrt{3} d, d, 0).$$

Les atomes d'oxygène  $O_1, O_2$  et  $O_3$  ont pour cote  $z = \frac{d}{\sqrt{6}}$ , rayon de la sphère inscrite dans

l'octaèdre.

$$\vec{r}_{O_1} = (d/\tan(\frac{\pi}{3}), 0, \frac{d}{\sqrt{6}}) = (\frac{d}{\sqrt{3}}, 0, \frac{d}{\sqrt{6}}).$$

Pour l'atome  $O_2$ ,  $x(O_2) = x(O_1) + d \cos(\frac{\pi}{6}) = \frac{d}{\sqrt{3}} + \frac{d\sqrt{3}}{2} = \frac{5}{2\sqrt{3}}d$  et  $y(O_2) = d \sin(\frac{\pi}{6})$  :  $\vec{r}_{O_2} = (\frac{5}{2\sqrt{3}}d, \frac{1}{2}d, \frac{d}{\sqrt{6}})$ .

$$\vec{r}_{O_3} = (\frac{d}{\sqrt{3}}, d, \frac{d}{\sqrt{6}}).$$

Pour les "atomes"  $OH_1$ ,  $OH_2$  et  $OH_3$ , on trouve :

$$\vec{r}_{O_4} = \vec{r}_{OH_1} = (2x(O_1), 0, \frac{-d}{\sqrt{6}}) = (\frac{2}{\sqrt{3}}d, 0, \frac{-d}{\sqrt{6}}).$$

$$\vec{r}_{O_5} = \vec{r}_{OH_2} = (\frac{1}{2}x(O_1), \frac{d}{2}, \frac{-d}{\sqrt{6}}) = (\frac{1}{2\sqrt{3}}d, \frac{d}{2}, \frac{-d}{\sqrt{6}}).$$

$$\vec{r}_{O_6} = \vec{r}_{OH_3} = (\frac{2}{\sqrt{3}}d, d, \frac{-d}{\sqrt{6}}).$$

### 4.2.2 Groupements orthosilicates ou orthogermanates

Les parois internes des nanotubes d'imogolite sont formées de groupements orthosilicates ou orthogermanates isolés. Ces tétraèdres, avec en leur centre un atome de silicium ou de germanium, sont situés au-dessus des sites lacunaires en aluminium sur le feuillet de gibbsite.

Considérons un tétraèdre régulier d'orthosilicate (germanate) de côté  $a_T$ , égal à la distance oxygène-oxygène  $dist(O - O)(Tetra, Si(Ge))$ . On note  $d'$  la distance X-O (X= Si ou Ge). Le rayon de la sphère circonscrite à un tétraèdre régulier et son côté sont reliés par :  $d' = \frac{1}{2} \times \sqrt{\frac{3}{2}} a_T$ . Les distances Si-O dans un tétraèdre de silicium et Ge-O dans un tétraèdre de germanium étant respectivement  $\sim 1.62 \text{ \AA}$  [139, 140] et  $1.75 \text{ \AA}$  [46, 139, 141–144], on obtient  $dist(O - O)(Tetra, Si) = 2.64 \text{ \AA}$  et  $dist(O - O)(Tetra, Ge) = 2.86 \text{ \AA}$ . Ces distances sont inférieures à la distance nominale entre oxygènes dans le feuillet de gibbsite qui vaut, comme discuté au paragraphe précédent,  $2.9 \text{ \AA}$ . C'est cet écart qui explique la courbure du feuillet de gibbsite et le fait qu'elle est plus importante pour les nanotubes mono-parois AlSi que pour ceux AlGe, *i.e.* que les rayons des nanotubes mono-parois AlSi sont plus petits que ceux des nanotubes mono-parois AlGe.

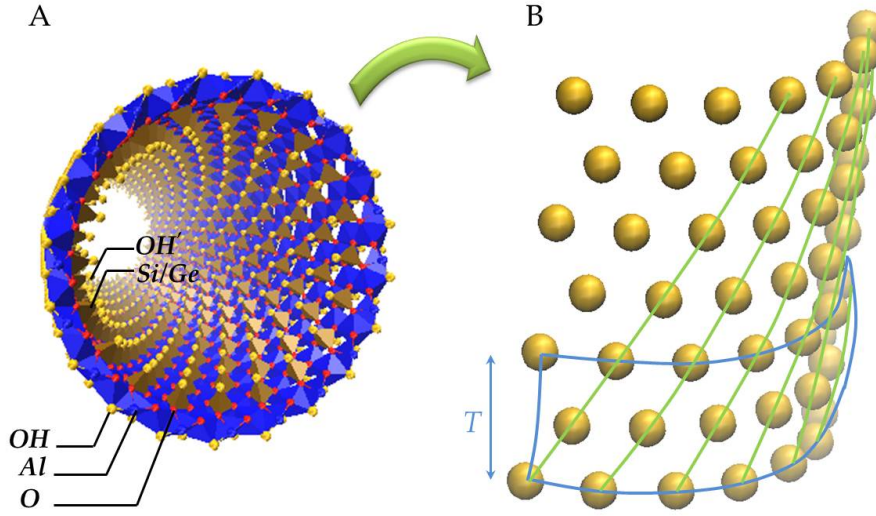
Dans l'approche géométrique simplifiée proposée ici, où les atomes d'oxygène ont déjà été placés sur le feuillet de gibbsite, nous nous contentons de déterminer les coordonnées des "atomes"  $Si/Ge$  et  $OH'$ , la position du groupement  $OH'$  étant assimilée à celle de l'oxygène  $O_0$  correspondant sur la Fig. 4.1 :  $\vec{r}_{Si}$  ou  $\vec{r}_{Ge} = (0, 0, \frac{d}{\sqrt{6}} + \frac{d'}{3})$  et  $\vec{r}_{O_0} = \vec{r}_{OH'} = (0, 0, \frac{d}{\sqrt{6}} + \frac{4d'}{3})$  avec  $d' = 1.61 \text{ \AA}$  pour le cas du  $Si$  et  $1.75 \text{ \AA}$  pour le  $Ge$ .

### 4.2.3 Une construction géométrique simple par enroulement

Afin d'obtenir un nanotube d'imogolite (Fig. 4.2(A)), il nous faut enrouler la structure plane de la Fig. 4.1 autour de l'axe  $Z$ . Dans le cas des nanotubes de carbone, l'enroulement se fait perpendiculairement à un vecteur  $\vec{C}$  défini par deux entiers  $L$  et  $M$  dans le plan de graphène [26]. Dans le cas des nanotubes d'imogolite, achiraux [76],  $M = 0$  dans l'analogie avec les nanotubes de carbone et le vecteur circonférence vaut  $\vec{C} = L\vec{a}_1$  où  $L$  est le nombre d'atomes de  $Si$  ( $Ge$ ) sur la circonférence à la cote  $Z = 0$ , c'est-à-dire le nombre d'entités  $Si_xGe_{1-x}O_3Al_2(OH)_4$  sur la circonférence. Un nanotube mono-paroi avec  $L$  de ces entités sur sa circonférence sera donc noté  $(L, 0)$ , par analogie avec les nanotubes de carbone ; pour un nanotube double-parois, nous



utiliserons la notation  $(L_1, 0)@(L_2, 0)$ .



**Fig. 4.2** – (A) Image d'un nanotube d'imogolite  $\text{AlSi}(\text{Ge})$  mono-paroi, contenant  $L$  entités  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_3\text{Al}_2(\text{OH})_4$  sur sa circonférence. (B) Couche formée par les atomes de silicium (germanium). L'encart bleu indique la maille, avec la période de répétition  $T$  suivant l'axe du nanotube, et les lignes vertes indiquent l'arrangement des atomes de silicium (germanium) sous forme d'hélices sur la surface de la couche atomique. Il y a  $L$  hélices parallèles sur cette surface.

D'après la Fig. 4.1,  $a_1 = T \times \tan(\frac{\pi}{6}) = \frac{T}{\sqrt{3}}$ . Le rayon  $R_{\text{Si/Ge}}$  du cylindre sur lequel sont répartis les atomes de  $\text{Si}(\text{Ge})$  vaut donc :

$$R_{\text{Si/Ge}} = L \frac{T}{2\pi\sqrt{3}} \quad (4.1)$$

Une relation très similaire a été proposée par Maillet *et coll.* [90] qui écrivent

$$R_{\text{Ge}} = L \frac{T}{2\sqrt{3} \sin(\frac{\pi}{L})} \quad (4.2)$$

L'eq. (4.2) leur permet de déterminer  $L$  à partir d'expériences de diffusion des rayons X aux petits angles qui donnent accès aux rayons des nanotubes.

On définit, pour  $a \equiv (\text{OH}', \text{Si/Ge}, \text{O}, \text{Al}, \text{OH})$ , les rayons  $R_a = R_{\text{Si/Ge}} - z_a + z_{\text{Si/Ge}} = R_{\text{Si/Ge}} - z_a + \frac{d}{\sqrt{6}} + \frac{d'}{3}$ . Un atome  $(a, i)$  -avec  $i = 1$  pour  $\text{Si/Ge}$  et  $\text{OH}'$ ,  $i = 1 - 2$  pour  $\text{Al}$ ,  $1 - 3$  pour  $\text{O}$  ou  $\text{OH}$ - a pour coordonnées cylindriques après enroulement  $(R_a, \varphi_{a,i} = \frac{x_{a,i}}{R_{\text{Ge}}}, Z_{a,i} = y_{a,i})$ . L'ensemble des atomes sur la hauteur  $\frac{T}{2}$  s'obtient par rotation de  $j \frac{2\pi}{L}$  autour de l'axe  $Z$  du tube :  $\varphi_{a,i,j} = \varphi_{a,i} + j \frac{2\pi}{L}$ ,  $j = 0$  à  $(L - 1)$ . Leurs coordonnées cartésiennes s'écrivent, dans le repère  $(X, Y, Z)$  (voir Fig. 4.1) :

$$X_{a,i,j} = R_a \cos(\varphi_{a,i,j}), Y_{a,i,j} = R_a \sin(\varphi_{a,i,j}), Z_{a,i,j} = y_{a,i} \quad (4.3)$$

Pour construire le nanotube sur une période  $T$ , il suffit ensuite d'appliquer l'opération de symétrie  $Z \rightarrow -Z + T$ .

#### 4.2.4 Minimisation de la structure

L'approche proposée ci-dessus est simple à mettre en œuvre et a une vertu pédagogique. Pour autant, elle ne correspond pas à une minimisation des distances interatomiques et des angles entre liaisons au niveau du nanotube enroulé, ni à une minimisation énergétique : la structure proposée peut donc être améliorée.

Pour ce faire, déterminons d'abord, à partir des opérations de symétries du nanotube telles qu'énoncées par Cradwick et co-auteurs [25], quels sont les paramètres structuraux indépendants. Le groupe ponctuel de symétrie de l'imogolite est  $n/m$  dans la notation d'Hermann-Mauguin ou  $C_{nh}$  dans celle de Schönflies (utilisée dans la réf. [25]), avec  $n = 2L$ . L'ensemble des opérations qui permettent de décrire les symétries du nanotube sont :

1. La rotation d'ordre  $L$  autour de l'axe  $Z$  du nanotube. Cette rotation transforme les coordonnées cylindriques  $(r, \varphi, Z)$  en  $(r', \varphi', Z')$  avec  $r' = r$ ,  $\varphi' = \varphi + 2\pi/L$  et  $Z' = Z$ .
2. La rotation d'ordre  $n = 2L$  autour de l'axe  $Z$  combinée à la translation de  $\frac{T}{2}$  où  $T$  est la période le long de l'axe du tube :  $r' = r$ ,  $\varphi' = \varphi + \pi/L$  et  $Z' = Z + \frac{T}{2}$ .
3. La rotation d'ordre  $n = 2L$  autour de l'axe  $Z$  combinée à la réflexion par rapport au plan  $Z = T/4$  perpendiculaire à l'axe du tube, dont la trace est indiquée par une flèche en pointillés sur la Fig. 4.1 :  $r' = r$ ,  $\varphi' = \varphi + \pi/L$  et  $Z' = \frac{T}{2} - Z$ .
4. La symétrie miroir par rapport au plan  $Z = 0$ , dont la trace est indiquée par une flèche en trait plein sur la Fig. 4.1 :  $r' = r$ ,  $\varphi' = \varphi$ ,  $Z' = -Z$ .
5. La translation de  $T$  le long de l'axe  $Z$  :  $r' = r$ ,  $\varphi' = \varphi$ ,  $Z' = Z + T$ .

Le plan  $Z = 0$  étant un plan miroir, les atomes  $a = Si(Ge)$ ,  $O_0$  ( $OH'$ ),  $O_1$  et  $O_4$  sur la Fig. 4.1 vérifient  $Z_a = 0$ . Par construction (choix de l'orientation du repère XYZ),  $\varphi_{Si(Ge)} = 0$  et il en est de même pour  $O_0$ . Les positions des atomes  $O_3$ ,  $O_6$  et  $Al_2$  se déduisent de celles de  $O_2$ ,  $O_5$  et  $Al_1$  respectivement par la rotation d'ordre  $2L$  combinée à la réflexion par rapport au plan  $Z = \frac{T}{4}$ . Les paramètres structuraux indépendants qui permettent de construire le nanotube sont donc : les données de  $L$  et de  $T$  ainsi que les treize coordonnées indépendantes ( $R_i$ ,  $R_{Si(Ge)}$ ,  $R_O$ ,  $R_{Al}$ ,  $R_e$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi'_1$ ,  $d\varphi$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi'_2$ ,  $Z_1$ ,  $Z'_1$  et  $Z_2$ ) détaillées dans le tableau 4.2.

Atome	R(Å)	$\psi$ (rad)	Z(Å)
$OH' = O_0$	$R_i$	0	0
$X = Si(Ge)$	$R_X$	0	0
$O_1$	$R_O$	$\varphi_1$	0
$O_2$	$R_O$	$\varphi_2$	$Z_2$
$Al_1$	$R_{Al}$	$\pi/L + d\varphi$	$Z_1$
$(OH)_1 = O_4$	$R_e$	$\varphi'_2$	0
$(OH)_2 = O_5$	$R_e$	$\varphi'_1$	$Z'_1$

**Tab. 4.2** – Positions atomiques indépendantes.

Un tétraèdre régulier avec au centre un atome de silicium ou de germanium ( $X = Si/Ge$ ) est défini par la distance centre-sommet  $d_{X-O}$ , les six angles  $O - X - O$  valant  $109.5^\circ$ . Pour un

octaèdre régulier avec l'aluminium au centre, on définit une distance d'équilibre  $d_{Al-O}$  et douze angles O-Al-O sont égaux à  $90^\circ$ . La méthode de minimisation géométrique que nous proposons est la suivante. À partir des coordonnées atomiques dans la maille, on peut reconstruire l'environnement local des atomes de silicium (germanium) et d'aluminium. On considère les atomes  $O_0, O_1, O'_2$  et  $O''_2$  autour de l'atome de silicium (germanium) en  $(R_{Si(Ge)}, 0, 0)$  pour calculer les distances et angles au sein du tétraèdre, les coordonnées des atomes  $O'_2$  et  $O''_2$  étant déduites de celle de l'atome  $O_2$  en utilisant la symétrie par rotation d'angle  $\frac{-2\pi}{L}$  autour de Z et la symétrie miroir par rapport au plan  $Z = 0$ . On considère les atomes  $O_1$  à  $O_6$  autour de l'atome de  $Al_1$  pour calculer les distances et les angles au sein de l'octaèdre.

Les rayons interne  $R_i$  et externe  $R_e$  d'un nanotube mono-paroi sont fixés dans le programme de minimisation aux valeurs qui permettent de rendre compte des diagrammes de diffusion aux petits angles. Nous utilisons aussi la valeur de la période, que l'on déduit directement de la courbe DRX aux grands angles comme nous le discuterons au paragraphe 4.3. Pour chaque valeur de  $L$ , il reste donc onze paramètres à déterminer dans la table 4.2. Définissons la quantité suivante :

$$\Delta = \sqrt{\sum_{\substack{\text{liaisons} \\ XO}}^4 \left( \frac{d - d_{0,XO}}{d_{0,XO}} \right)^2 + \sum_{\substack{\text{liaisons} \\ AlO}}^6 \left( \frac{d' - d_{0,AlO}}{d_{0,AlO}} \right)^2 + \sum_{\substack{\text{angles} \\ \text{tétraèdre}}}^6 \left( \frac{\text{angle} - 109.5^\circ}{109.5^\circ} \right)^2 + \sum_{\substack{\text{angles} \\ \text{octaèdre}}}^{12} \left( \frac{\text{angle} - 90^\circ}{90^\circ} \right)^2} \quad (4.4)$$

où  $d$  et  $d'$  sont les longueurs des liaisons X-O et Al-O au sein du nanotube d'imogolite. Dans l'eq. (4.4),  $d_{0,XO}$  désigne la distance de référence X-O dans un tétraèdre  $XO_4$  ( $X = Si$  ou  $Ge$ ) non déformé et  $d_{0,AlO}$  celle dans un feuillet de gibbsite plan, avant enroulement. Dans notre programme, nous calculons pour chaque valeur des onze paramètres à déterminer, qui varient dans des boucles emboîtées, les valeurs correspondantes de  $\Delta$ . Nous en déduisons les valeurs des paramètres qui correspondent aux minimum de  $\Delta$ .

Nous avons systématiquement trouvé  $Z_1 \simeq Z'_1 \simeq Z_2$ . Il est donc possible de réduire le nombre de paramètres à déterminer à neuf en fixant  $Z_1 = Z'_1 = Z_2$ , et d'effectuer les calculs, avec des pas correspondant à  $0.1 \text{ \AA}$  dans les trois directions de l'espace, en des temps très raisonnables (de l'ordre de 1.5 minute pour une valeur de  $L$ , sur un ordinateur portable).

Sur la base des données disponibles dans la littérature pour la gibbsite, la kaolinite (une autre espèce minérale formée de silicate d'aluminium hydratés) et les verres  $SiO_2$  et  $GeO_2$  [24, 139, 141, 144, 145], nous avons pris  $d_{0,SiO} = 1.61 \text{ \AA}$  et  $d_{0,GeO} = 1.74 \text{ \AA}$ . Différentes valeurs de  $d_{0,AlO}$ , entre 1.8 et 2  $\text{ \AA}$ , sont proposées dans la littérature. Nous avons calculé les minima de  $\Delta$  pour  $d_{0,AlO} = 1.8, 1.9$  et 2  $\text{ \AA}$ . La valeur la plus petite est obtenue pour  $d_{0,AlO} = 2 \text{ \AA}$ . Nous avons aussi comparé les diagrammes de diffraction calculés en utilisant ces trois valeurs de  $d_{0,AlO}$  avec ceux expérimentaux, et trouvé -comme c'était attendu- un meilleur accord pour  $d_{0,AlO} = 2 \text{ \AA}$ . C'est donc seulement cette valeur que nous considérerons dans la suite du chapitre pour ne pas alourdir le manuscrit.

### 4.3 Formalisme de diffusion des rayons X

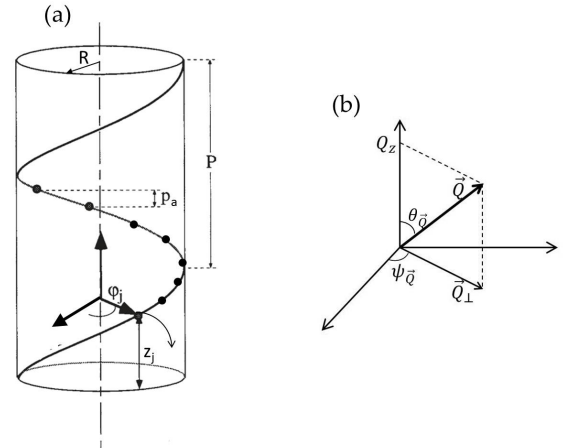
Nous présentons dans ce paragraphe le formalisme utilisé pour calculer les diagrammes de diffraction de poudres de nanotubes d'imogolite à partir des coordonnées atomiques minimisées. Nous appelons ici "poudre" une assemblée de nanotubes non corrélés entre eux et qui présentent toutes les orientations possibles. Nous nous sommes basés sur la théorie de diffraction par des atomes régulièrement espacés sur une hélice, développée par Cochran, Crick et Vand en 1952 [146] et détaillée dans l'annexe B. Ce formalisme permet de décrire de nombreux systèmes, de la molécule d'ADN aux nanotubes de carbone par exemple [147].

#### 4.3.1 Intensité diffractée par un nanotube d'imogolite mono-paroi de longueur infinie

Dans l'annexe B, nous avons calculé l'amplitude diffractée par des atomes distants de  $p_a$  dans la direction  $z$  sur une hélice de pas  $P$  :

$$A(\vec{Q}) = f(Q) \frac{2\pi}{p_a} \sum_{n,m=-\infty}^{+\infty} e^{in(\psi_{\vec{Q}} - \varphi_0 + \frac{\pi}{2})} J_n(Q_{\perp}R) e^{iQ_z z_0} \delta(Q_z - n \frac{2\pi}{P} - m \frac{2\pi}{p_a}) \quad (4.5)$$

$f(Q)$  étant le facteur de diffusion de l'atome considéré,  $R$  le rayon de l'hélice et la position d'un atome de référence sur l'hélice étant donnée par  $(R, \varphi_0, z_0)$  en coordonnées cylindriques. Les notations sont détaillées sur la Fig. 4.3.  $Q_{\perp}$  est le module du vecteur  $\vec{Q}_{\perp}$ . Les fonctions  $J_n$  sont les fonctions de Bessel cylindriques.



**Fig. 4.3** – (a) Hélice continue de rayon  $R$  et de pas  $P$ , décorée par des points régulièrement espacés de  $p_a$  suivant son axe, et notations utilisées dans le texte. (b) Notations dans l'espace réciproque.

Les atomes de silicium (germanium) sur un nanotube SW  $(L, 0)$  forment une série de  $L$  hélices parallèles, avec  $p_a = \frac{T}{2}$  et  $P = LT$ , comme montré sur les Fig. 4.2 et 4.4. Les coordonnées cylindriques d'un atome de référence sur chaque hélice sont  $(R_{Si(Ge)}, \varphi_{Si(Ge),k}, z_{Si(Ge),k})$  avec  $z_{Si(Ge),k} = Z_{Si(Ge)}$  et  $\varphi_{Si(Ge),k} = \varphi_{Si(Ge)} + k \frac{2\pi}{L}$ ,  $k$  variant de 0 à  $L-1$ ,  $Z_{Si(Ge)}$  et  $\varphi_{Si(Ge)}$  donnant la position de référence de l'hélice 0. Calculons le terme  $\sum_{k=0}^{L-1} e^{-in k \frac{2\pi}{L}}$  : il vaut  $e^{-in\pi \frac{L-1}{L}} \frac{\sin(n\pi)}{\sin(\frac{n\pi}{L})}$ , soit  $L$  si  $n$  est un multiple entier de  $L$  ( $n = sL$ ,  $s$  entier relatif) et 0 sinon. L'eq. (4.5) donne

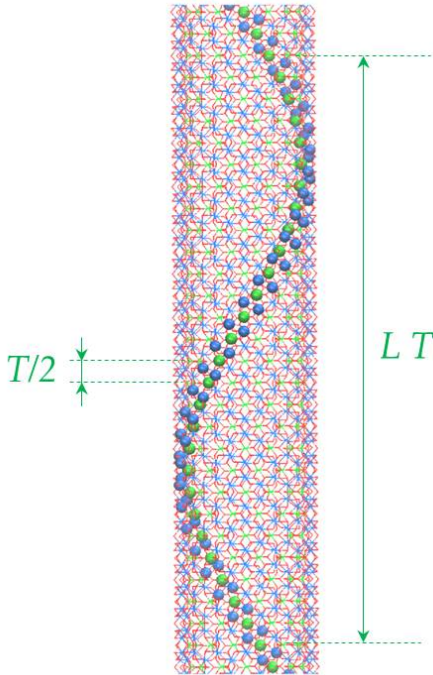
donc, pour  $L$  hélices de  $Si(Ge)$  :

$$A(\vec{Q}) = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} B_l(\vec{Q}) \delta(Q_z - l \frac{2\pi}{T}) \quad (4.6)$$

avec

$$B_l(\vec{Q}) = \frac{4\pi L}{T} f_{Si(Ge)}(Q) e^{iQ_z Z_{Si(Ge)}} \sum_{s,m=-\infty}^{+\infty} J_{sL}(Q_{\perp} R_{Si(Ge)}) e^{isL(\psi_{\vec{Q}} - \varphi_{Si(Ge)} + \frac{\pi}{2})} \delta_{s+2m,l} \quad (4.7)$$

$f_{Si(Ge)}(Q)$  étant le facteur de diffusion de l'atome de silicium (germanium).



**Fig. 4.4** - Représentation d'un nanotube qui comporte  $L$  entités  $Si_x Ge_{1-x} O_3 Al_2(OH)_4$  sur sa circonférence, c'est-à-dire qui comporte  $L$  hélices de  $Si(Ge)$ , pour  $L = 14$ . Les atomes de  $Si(Ge)$  sur l'une des hélices sont représentés par les cercles verts; les cercles bleus correspondent aux atomes d'aluminium les plus proches. Les liaisons  $Al-O$  sont représentées par les traits mi-bleu (côté aluminium)- mi-rouge (côté oxygène) et celles  $Si(Ge)-O$  par des traits mi-vert-mi-rouge.

Le nanotube d'imogolite  $(L, 0)$  est formé de  $10L$  hélices construites à partir des 10 atomes -  $Ge, Al_1$  et  $Al_2, O_1$  et  $O_2$  et  $O_3, OH_1$  et  $OH_2$  et  $OH_3, OH'$ - correspondant à la "maille élémentaire" sur la Fig. 4.1 (encart vert). L'expression de  $B_l(\vec{Q})$  devient donc :

$$B_l(\vec{Q}) = \frac{4\pi L}{T} \sum_{s,m=-\infty}^{+\infty} \left\{ \sum_{j=0}^9 f_j(Q) e^{iQ_z Z_j} J_{sL}(Q_{\perp} R_j) e^{isL(\psi_{\vec{Q}} - \varphi_j + \frac{\pi}{2})} \right\} \delta_{s+2m,l} \quad (4.8)$$

$(R_j, \varphi_j, Z_j)$  étant les coordonnées cylindriques de l'atome  $j$ ,  $f_j(Q)$  étant son facteur de diffusion atomique. L'intensité diffractée s'écrit :

$$I(\vec{Q}) \propto \sum_{l=-\infty}^{+\infty} B_l(\vec{Q}) B_l^*(\vec{Q}) \delta(Q_z - l \frac{2\pi}{T}) \quad (4.9)$$

où

$$B_l(\vec{Q})B_l^*(\vec{Q}) = \frac{16\pi^2 L^2}{T^2} \sum_{s,m,s',m'} \left\{ \sum_{j,j'=0}^9 f_j f_{j'} e^{iQ_z Z_{jj'}} J_{sL}(Q_\perp R_j) J_{s'L}(Q_\perp R_{j'}) e^{-iL(s\varphi_j - s'\varphi_{j'})} \right. \\ \left. e^{iL(s-s')(\psi_{\vec{Q}} + \frac{\pi}{2})} \right\} \delta_{s+2m,l} \delta_{s'+2m',l} \quad (4.10)$$

avec  $Z_{jj'} = Z_j - Z_{j'}$ .

Les eq. (4.9) et (4.10) donnent l'expression de l'intensité diffusée par un nanotube d'imogolite mono-paroi ( $L, 0$ ) : la structure du nanotube étant périodique, de période  $T$ , le long de son axe, la diffusion est localisée dans les plans  $Q_z = l\frac{2\pi}{T}$ ,  $l$  étant un entier relatif. Notons que dans le plan  $Q_z = 0$ , la contribution à petits vecteurs d'ondes dans l'eq. (4.10) correspond à celle de la fonction de Bessel d'ordre zéro, la seule à ne pas s'annuler à l'origine [148] (Fig. B.2 de l'annexe B). Elle est proportionnelle à  $\sum_{j,j'=0}^9 f_j f_{j'} J_0(Q_\perp R_j) J_0(Q_\perp R_{j'})$  : nous retrouvons l'eq. (A.8) de l'annexe A dans l'approximation homogène. Nous pouvons calculer la diffusion aux petits vecteurs d'onde à partir de cylindre emboîtés dans une approximation homogène ou, comme nous l'avons fait au chapitre 3, en considérant un cylindre plein dans l'approximation homogène aussi. Nous illustrons l'équivalence des deux approches sur la Fig. A.2 de l'annexe A.

### 4.3.2 Intensité diffractée par une poudre de nanotubes d'imogolite mono-parois

Calculons maintenant, à partir des eq. (4.9) et (4.10), l'intensité diffusée par une poudre de nanotubes ( $L, 0$ ). Considérer la moyenne sur les orientations des nanotubes dans la poudre est équivalent à considérer la moyenne orientationnelle sur l'orientation du vecteur d'onde  $\vec{Q}$ , c'est-à-dire à intégrer les équations sur ses coordonnées sphériques  $\theta_{\vec{Q}}$  et  $\psi_{\vec{Q}}$  sur la Fig. 4.3(b).

La valeur moyenne  $\left\langle e^{iL(s-s')\psi_{\vec{Q}}} \right\rangle_{\psi_{\vec{Q}}}$  dans l'eq. (4.10) vaut 1 si  $s = s'$  et s'annule sinon. Les relations  $s = s'$ ,  $s + 2m = l$  et  $s' + 2m' = l$  impliquent  $m = m'$ . On en déduit :

$$\left\langle B_l(\vec{Q})B_l^*(\vec{Q}) \right\rangle = \frac{16\pi^2 L^2}{T^2} \sum_{s,m=-\infty}^{+\infty} \left\{ \sum_{j,j'=0}^9 f_j f_{j'} e^{iQ_z Z_{jj'}} J_{sL}(Q_\perp R_j) J_{sL}(Q_\perp R_{j'}) e^{-isL\varphi_{jj'}} \right\} \delta_{s+2m,l} \quad (4.11)$$

avec  $\varphi_{jj'} = \varphi_j - \varphi_{j'}$ , ou encore :

$$\left\langle B_l(\vec{Q})B_l^*(\vec{Q}) \right\rangle = \frac{16\pi^2 L^2}{T^2} \sum_{s,m=-\infty}^{+\infty} \left\{ \sum_{j,j'=0}^9 f_j f_{j'} J_{sL}(Q_\perp R_j) J_{sL}(Q_\perp R_{j'}) \cos(Q_z Z_{jj'} - sL\varphi_{jj'}) \right\} \delta_{s+2m,l} \quad (4.12)$$

Notons ici que la valeur maximale de  $s$  sur laquelle on effectuera cette somme dans le programme qui permet de calculer l'intensité diffusée est déterminée par les valeurs de  $L$ , des rayons des cylindres atomiques et la valeur maximale du vecteur d'onde  $Q_{\perp,max}$ . Typiquement, pour  $L \simeq 20$ , des rayons autour de  $15 \text{ \AA}$  et  $Q_{\perp,max} = 3.9 \text{ \AA}^{-1}$ , la sommation peut être arrêtée à

$|s| = 4$ . En effet la fonction de Bessel  $J_{(sL=80)}(Q \times 15)$  et toutes celles d'ordre supérieur sont nulles pour  $Q \leq 3.9 \text{ \AA}^{-1}$ .

À ce stade, l'intensité diffusée s'écrit :

$$\langle I(\vec{Q}) \rangle_{\psi_{\vec{Q}}} = I_0(Q) \delta(Q_z) + \sum_{l \neq 0} I_l(Q_{\perp}, Q_z) \delta(Q_z - l \frac{2\pi}{T}) \quad (4.13)$$

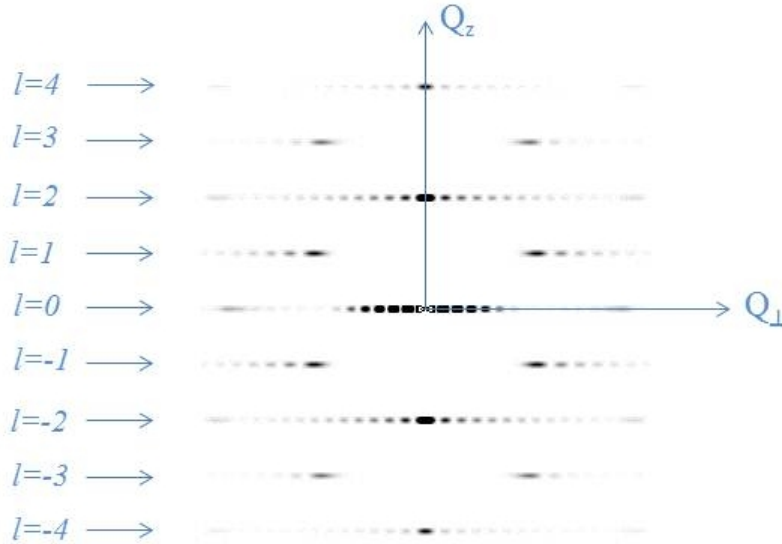
avec

$$I_0(Q) \propto \langle B_0 B_0^* \rangle \quad (4.14)$$

et

$$I_l(Q_{\perp}, Q_z) \propto \langle B_l B_l^* \rangle \quad (4.15)$$

pour  $l \neq 0$ . Les eq. (4.13), (4.14) et (4.15) donnent l'intensité diffusée par un ensemble de tubes tous parallèles entre eux, avec des orientations quelconques autour de leurs axes longs et sans corrélations positionnelles. Elle est représentée sur la Fig. 4.5. Comme déjà noté à la fin du paragraphe précédent, l'intensité est localisée dans les plans  $Q_z = l \frac{2\pi}{T}$ . Notons que le long de l'axe  $Q_z$ , pour  $Q_{\perp} = 0$ , l'intensité diffusée est nulle pour  $l$  impair. Ceci est à relier à la symétrie du nanotube (paragraphe 4.2.4). En effet, la période de la structure projetée le long de l'axe du tube est  $\frac{T}{2}$ , ce qui implique qu'il n'y a d'intensité pour  $Q_{\perp} = 0$  que si  $Q_z$  est un multiple entier de  $\frac{2\pi}{2} = \frac{4\pi}{T}$  (la transformée de Fourier de la structure en  $Q_{\perp} = 0$  est proportionnelle à celle de sa projection sur l'axe  $z$ ).



**Fig. 4.5** – Diagramme de diffusion X pour une assemblée de tubes parallèles avec des orientations quelconques autour de leur axe long, sans corrélations positionnelles. Le calcul a été effectué pour un tube d'imogolite AlGe SW ayant  $L = 20$  atomes de Ge par circonférence, obtenu par la méthode simple d'enroulement (paragraphe 4.2.3).

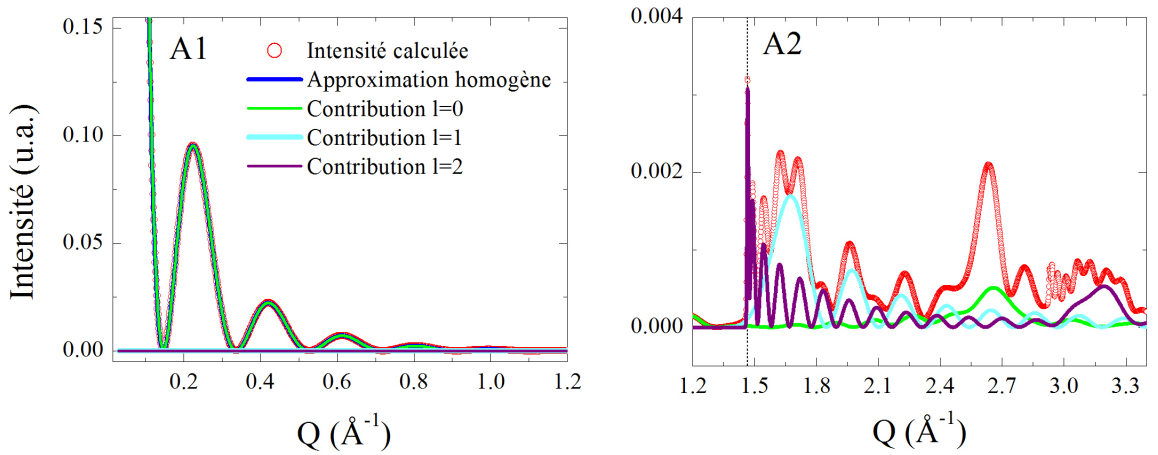
Calculons maintenant  $I_p(Q) = \int_0^\pi d\theta_{\vec{Q}} \sin(\theta_{\vec{Q}}) \langle I(\vec{Q}) \rangle_{\psi_{\vec{Q}}}$ , c'est-à-dire l'intensité diffusée par une poudre de nanotubes. On obtient après quelques calculs simples (similaires à ceux détaillés

dans la référence [149]), en utilisant  $Q_z = Q \cos(\theta_{\vec{Q}})$  et  $d\theta_{\vec{Q}} \sin(\theta_{\vec{Q}}) = -d(\cos(\theta_{\vec{Q}}))$  :

$$I_p(Q) = \frac{1}{Q} \left( I_0(Q) + 2 \sum_{l=1}^{\text{Int}(\frac{QT}{2\pi})} I_l(\sqrt{Q^2 - Q_z^2}, Q_z = l\frac{2\pi}{T}) \right) \quad (4.16)$$

où  $\text{Int}$  désigne la fonction partie entière. La somme de  $l = 1$  à  $\text{Int}(\frac{QT}{2\pi})$  n'est effectuée que si le second terme est supérieur ou égal à 1. Le facteur 2 devant cette somme traduit le fait que les diffusions dans les plans  $l < 0$  et  $l > 0$  contribuent de la même façon à la moyenne de poudre. Pour simplifier la formulation, on parlera de contribution du terme  $l > 0$ , incluant le facteur 2.

Pour illustrer ce formalisme, considérons les coordonnées atomiques d'un nanotube AlGe (20,0) telles que calculées au paragraphe 4.2.3. La Fig. 4.6 représente l'intensité diffusée par la poudre correspondante. Elle montre que les oscillations de l'intensité pour  $Q \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$  sont dues au terme  $s = 0$  pour  $l = 0$ , qui correspond comme noté précédemment à l'approximation homogène. Le diagramme de diffusion des rayons X (DRX) pour  $Q \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$  nous permet donc de déterminer les valeurs des rayons interne et externe  $R_i$  et  $R_e$  qui sont utilisées dans le programme de minimisation des positions atomiques. Les plans de diffusion avec  $l$  impair donnent lieu à des oscillations douces de l'intensité, tandis que l'intensité augmente de manière abrupte pour  $Q = \frac{2l\pi}{T}$ . En effet, cette valeur de  $Q$  correspond à l'apparition d'un nouveau terme dans la somme à droite de l'eq. (4.16), car l'intensité diffusée en  $Q_z = \frac{2l\pi}{T}$ ,  $Q_{\perp} = 0$ , est non nulle (Fig. 4.5). Le premier pic asymétrique de ce type correspond à  $l = 2$  et permet de déterminer la période  $T$  le long de l'axe du tube (période fixée dans le programme de minimisation des positions atomiques). Il est repéré par le trait pointillé sur la Fig. 4.6. Nous verrons par la suite que les positions et intensités des oscillations de l'intensité pour  $Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$  sont très sensibles aux positions précises des atomes dans le nanotube et qu'elles permettent donc d'en analyser la structure.



**Fig. 4.6** – Courbe DRX calculée en utilisant un tube d'imogolite AlGe SW ayant  $L = 20$  atomes de Ge par circonférence, obtenu par la méthode simple d'enroulement et contributions des termes  $l = 0, 1$  et  $2$  dans l'eq. (4.16). (A1) zone en  $Q \leq 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  et (A2)  $1.2 \leq Q \leq 3.4 \text{ \AA}^{-1}$ .



### 4.3.3 Intensité diffractée par une poudre de nanotubes d'imogolite double-parois

On considère un nanotube d'imogolite double-parois défini par les entiers  $L$  et  $L'$  : le tube interne est un tube  $(L, 0)$  et celui externe un tube  $(L', 0)$ . Soient  $(R_j, Z_j, \varphi_j)$  les coordonnées cylindriques des dix atomes de la "maille" imogolite sur le cylindre interne, et  $(R'_j, Z'_j, \varphi'_j)$  celles du cylindre externe. Soient  $T$  et  $T'$  les périodes de répétition des tubes interne et externe respectivement.

Deux cas sont à considérer, selon que les deux tubes emboîtés ont ou non la même période. Si les périodes sont incommensurables, l'intensité diffusée dans les plans  $Q_z = l\frac{2\pi}{T}$  ou  $Q_z = l'\frac{2\pi}{T'}$ , avec  $l$  et  $l'$  non nuls est celle calculée pour un tube mono-paroi  $(L, 0)$  ou  $(L', 0)$ . Il n'y a de terme d'interférences entre les deux tubes que dans le plan  $l = 0$ . Si les périodes sont égales, des termes d'interférences seront aussi à considérer dans les plans de diffusion  $l \neq 0$ . Nous montrerons, sur la base des diagrammes de diffusion X expérimentaux, que pour les nanotubes DW AlGe étudiés, les périodes des tubes interne et externe sont incommensurables. Par souci de simplicité, nous ne présentons donc ici que le formalisme de diffraction dans ce cas.

Définissons, comme au paragraphe 4.3.1, les coefficients  $B_l$  et  $B'_l$ , pour le tube interne et pour celui externe :

$$B_l(\vec{Q}) = \frac{4\pi L}{T} \sum_{s,m=-\infty}^{+\infty} \left\{ \sum_{j=0}^9 f_j(Q) e^{iQ_z Z_j} J_{sL}(Q_\perp R_j) e^{i s L (\psi_{\vec{Q}} - \varphi_j + \frac{\pi}{2})} \right\} \delta_{s+2m,l}$$

$$B'_l(\vec{Q}) = \frac{4\pi L'}{T'} \sum_{s,m=-\infty}^{+\infty} \left\{ \sum_{j=0}^9 f_j(Q) e^{iQ_z Z'_j} J_{sL'}(Q_\perp R'_j) e^{i s L' (\psi_{\vec{Q}} - \varphi'_j + \frac{\pi}{2})} \right\} \delta_{s+2m,l}$$

On montre, comme dans le cas d'un nanotube mono-paroi, que l'intensité diffractée par un nanotube double-parois vaut :

$$I(\vec{Q}) \propto (B_0(\vec{Q}) + B'_0(\vec{Q}))(B_0(\vec{Q}) + B'_0(\vec{Q}))^* \delta(Q_z)$$

$$+ \sum_{l=-\infty, l \neq 0}^{+\infty} B_l(\vec{Q}) B_l^*(\vec{Q}) \delta(Q_z - l\frac{2\pi}{T}) + \sum_{l=-\infty, l \neq 0}^{+\infty} B'_l(\vec{Q}) B'_l^*(\vec{Q}) \delta(Q_z - l\frac{2\pi}{T'})$$

On en déduit que l'intensité diffusée par une poudre de nanotubes double-parois vaut :

$$I_p(Q) = \frac{1}{Q} \left( I_0(Q) + 2 \sum_{l=1}^{\text{Int}(\frac{QT}{2\pi})} I_l(\sqrt{Q^2 - Q_z^2}, Q_z = l\frac{2\pi}{T}) + 2 \sum_{l=1}^{\text{Int}(\frac{QT'}{2\pi})} I'_l(\sqrt{Q^2 - Q_z^2}, Q_z = l\frac{2\pi}{T'}) \right) \quad (4.17)$$

avec

$$I_0(Q) \propto \langle B_0 B_0^* \rangle + \langle B'_0 B_0^* \rangle + \langle B_0 B_0'^* \rangle + \langle B'_0 B_0'^* \rangle \quad (4.18)$$

$$I_l(Q_\perp, Q_z) \propto \langle B_l B_l^* \rangle \quad (4.19)$$

$$I'_l(Q_\perp, Q_z) \propto \langle B'_l B_l'^* \rangle \quad (4.20)$$

Les termes  $\langle B_0 B_0^* \rangle$  et  $\langle B_l B_l^* \rangle$  sont donnés par l'eq. (4.12). On trouve de même :

$$\langle B_l'(\vec{Q}) B_l'^*(\vec{Q}) \rangle = \frac{16\pi^2 L'^2}{T'^2} \sum_{s,m=-\infty}^{+\infty} \left\{ \sum_{j,j'=0}^9 f_j f_{j'} J_{sL}(Q_{\perp} R'_j) J_{sL}(Q_{\perp} R'_{j'}) \cos(Q_z Z'_{jj'} - sL\varphi'_{jj'}) \right\} \delta_{s+2m,l} \quad (4.21)$$

avec  $Z'_{jj'} = Z'_j - Z'_{j'}$  et  $\varphi'_{jj'} = \varphi'_j - \varphi'_{j'}$ . On montre aussi, de la même manière qu'au paragraphe 4.3.2, que

$$\langle B_0(\vec{Q}) B_0^*(\vec{Q}) \rangle_{\psi_{\vec{Q}}} = \frac{16\pi^2 LL'}{TT'} \left\{ \sum_{s,s',m,m'} \sum_{j,j'} f_j f_{j'} J_{sL}(Q_{\perp} R_j) J_{sL}(Q_{\perp} R'_{j'}) e^{-isL(\varphi_j - \varphi'_{j'})} \delta_{sL,s'L'} \delta_{s+2m,0} \delta_{s'+2m',0} \right\} \quad (4.22)$$

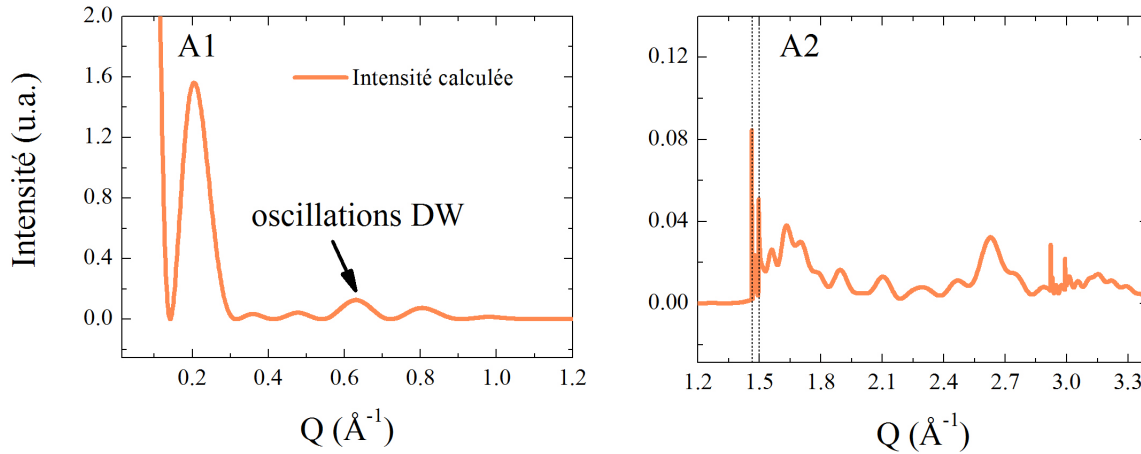
Les nanotubes interne et externe possèdent respectivement des symétries de rotation d'ordre  $\frac{2\pi}{L}$  et  $\frac{2\pi}{L'}$ . Si ces angles ne sont pas commensurables, ce qui sera le cas pour les DW AlGe étudiés par la suite, le tube externe pourra avoir différentes orientations autour du tube interne qui correspondent à la même énergie pour le nanotube double-paroi. Nous allons ici (et dans les calculs présentés dans la suite du chapitre) considérer le cas où le tube externe peut prendre toute orientation par rapport à celui interne. On effectue donc une moyenne angulaire sur les angles  $\varphi'$  dans l'eq. (4.22). Il vient :

$$\langle B_0(\vec{Q}) B_0^*(\vec{Q}) \rangle = \frac{16\pi^2 LL'}{TT'} \left\{ \sum_{j,j'} f_j f_{j'} J_0(Q_{\perp} R_j) J_0(Q_{\perp} R'_{j'}) \right\} \quad (4.23)$$

La Fig. 4.7 représente un spectre typique de diffraction par un nanotube double-parois, calculé ici pour  $L = 15$ ,  $L' = 25$ ,  $T = 8.4 \text{ \AA}$  et  $T' = 8.6 \text{ \AA}$ , pour des positions atomiques obtenues par la méthode simple d'enroulement. Soulignons la présence de deux pics asymétriques, qui correspondent aux positions  $\frac{4\pi}{T}$  et  $\frac{4\pi}{T'}$  c'est-à-dire aux deux périodes des tubes interne et externe. Comme dans le cas des nanotubes mono-parois, les positions et intensités des oscillations de l'intensité pour  $Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$  sont très sensibles aux positions précises des atomes dans le nanotube et elles permettront donc d'en analyser la structure.

## 4.4 Structure atomique

Nous présentons dans ce paragraphe les diagrammes de diffusion X obtenus sur des suspensions de nanotubes AlSi naturels, AlSi synthétiques, AlGe SW et DW, des petits aux grands angles. Le signal de l'eau est soustrait (cf chapitre 2). Nous déduisons de la partie "petits angles" ( $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ ) du diagramme et de la position du pic asymétrique les rayons interne et externe des nanotubes ainsi que la période le long de leur axe respectivement. Nous utilisons le formalisme présenté au paragraphe 4.2.4 pour calculer la valeur de  $L$  qui, dans cette approche de minimisation géométrique des distances interatomiques et des angles entre liaisons, conduit à un minimum de  $\Delta$  (eq. (4.4)). Nous calculons aussi les positions atomiques optimisées pour différentes valeurs de  $L$  autour de ce minimum. Pour chaque jeu de positions, nous calculons un diagramme de diffusion X à partir du formalisme présenté au paragraphe 4.3. Nous comparons diagrammes expérimentaux et calculés pour en déduire la structure atomique du nanotube



**Fig. 4.7** – Courbe DRX calculée pour une poudre de nanotubes double-parois, d’après l’eq. (4.17). La flèche pointe vers les oscillations à petits vecteurs d’onde caractéristiques d’un nanotube double-parois. Les traits pointillés repèrent les positions des pics asymétriques à  $\frac{4\pi}{T}$  et  $\frac{4\pi}{T'}$ .

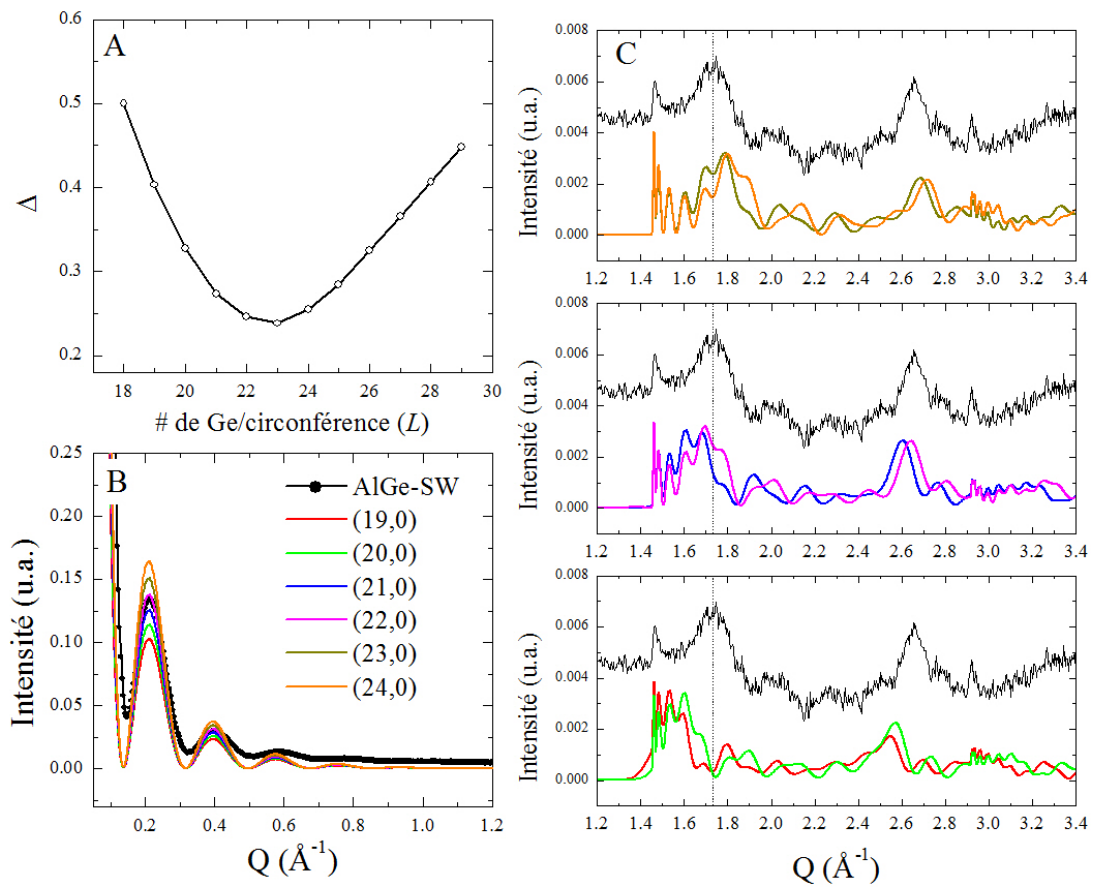
considéré. Notons que les courbes DRX calculées sont convoluées avec la résolution instrumentale ( $w = 0.007 \text{ \AA}$ ) ce qui a pour effet de rendre moins abrupte la montée des ”pics”  $00l$  (1 pair) associés à la périodicité selon l’axe du tube. Aucune correction de polarisation ou géométrique, ni non plus les effets de désordre type Debye-Waller, n’est prise en compte car il ne s’agit pas ici d’ajuster quantitativement les intensités.

#### 4.4.1 Nanotubes AlGe mono-parois

Le diagramme de diffusion obtenu expérimentalement pour une suspension de nanotubes AlGe SW est présenté sur les Fig. 4.8(B) et (C). Nous en déduisons que  $R_i$  et  $R_e$  valent 14.35 et 19.55  $\text{\AA}$  respectivement, et que la période  $T$  est égale à 8.6  $\text{\AA}$ .

La Fig. 4.8(A) montre que le minimum de  $\Delta$  (eq. (4.4)) est obtenu pour un nombre  $L$  d’unités d’imogolite AlGe SW par circonférence de 23. Les Fig. 4.8(B) et (C) présentent la courbe DRX expérimentale et celles calculées pour  $L = 19 - 24$ . Aux petits  $Q$ , toutes les courbes calculées présentent les mêmes minima, puisque nous avons fixé les valeurs des rayons interne et externe. L’intensité diffusée augmente avec  $L$  car  $I(Q) \propto L^2$ . La Fig. 4.9 présente la contribution des plans  $l = 0, 1$  et  $2$  pour les différentes valeurs de  $L$  considérées. La Fig. 4.9(B) montre en particulier que la position du premier maximum de diffusion correspondant aux plans  $l = \pm 1$  se décale vers les grands  $Q$  quand  $L$  augmente. Pour  $L = 22$  et  $23$ , le maximum de diffusion correspondant est situé autour de  $1.74 \text{ \AA}^{-1}$ , en bon accord avec l’expérience. Sur les courbes de simulation complètes (Fig. 4.8(C)), le meilleur accord entre positions des pics de diffraction, et surtout la forme des courbes expérience/simulation (intensités relatives de deux modulations de diffusion autour de  $2.1 \text{ \AA}^{-1}$  par exemple) est obtenu pour  $L = 23$ .

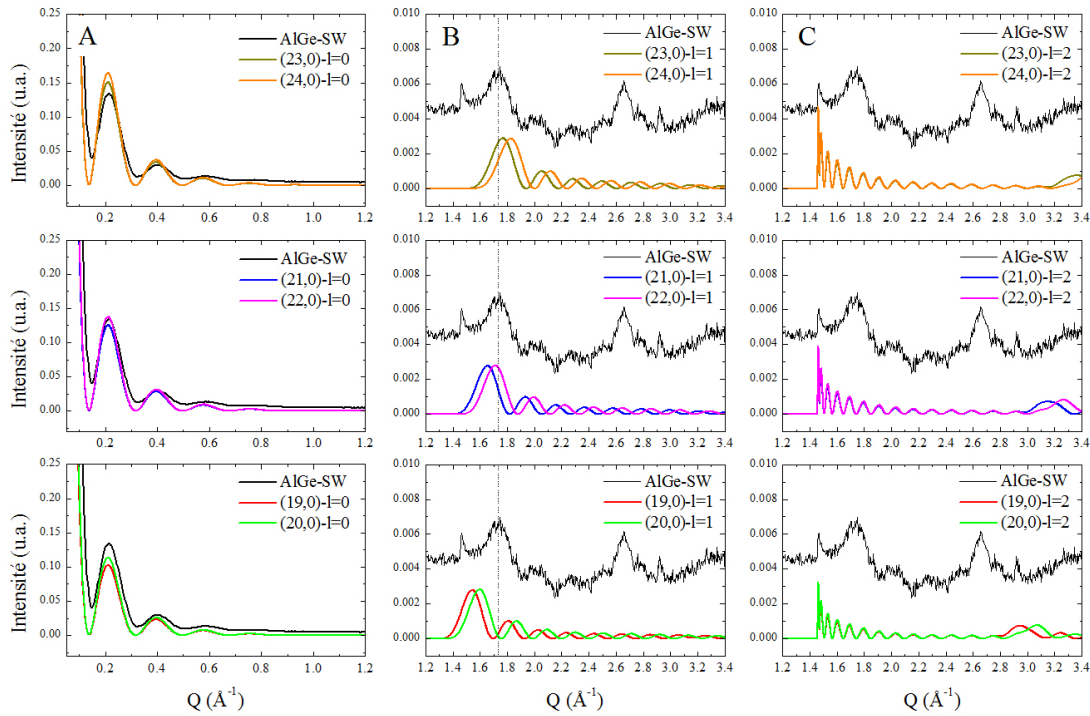
Nous en déduisons que les imogolites AlGe SW sont des nanotubes (23,0). La liste des coordonnées atomiques, ainsi que les valeurs des distances atomiques et angles entre liaisons dans les tétraèdre de germanium et octaèdre d’aluminium sont résumées dans les deux tableaux 4.3 et 4.4 respectivement.



**Fig. 4.8** – (A) Variation de  $\Delta$  en fonction du nombre  $L$  d'unités d'imogolite AlGe SW par circonférence en utilisant la méthode de calcul de structure géométrique minimisée. (B) Diagrammes DRX expérimental et calculés dans la zone  $Q \leq 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $L = 19$ – $24$ . (C) idem pour  $1.2 \leq Q \leq 3.4 \text{ \AA}^{-1}$ . Les lignes verticales en pointillés repèrent la position du maximum de diffusion large autour de  $1.74 \text{ \AA}^{-1}$ .

Atome	$R(\text{\AA})$	$\psi$ (rad)	$Z(\text{\AA})$
$OH(-Ge)$	14.35	0	0
$Ge$	16.32	0	0
$O_1$	17.12	0.094	0
$O_2$	17.12	0.230	1.433
$Al$	18.32	0.137	1.433
$(OH)_1$	19.55	0.177	0
$(OH)_2$	19.55	0.047	1.433

**Tab. 4.3** – Coordonnées cylindriques réduites des atomes appartenant à la maille élémentaire d'imogolite AlGe SW, obtenues après une minimisation géométrique en utilisant  $L = 23$  (voir tableau 4.2), pour  $T = 8.6 \text{ \AA}$ . Les coordonnées des autres atomes s'obtiennent par symétrie.



**Fig. 4.9** – (A) Contribution  $l = 0$  dans l'eq. (4.16) pour des structures d'imogolite minimisées pour  $L = 19 - 24$ . (B) et (C) Contributions  $l = 1$  et  $l = 2$  respectivement. Les lignes verticales en pointillés repèrent la position de la bosse à  $1.74 \text{ \AA}^{-1}$ .

A : Valeurs minimisées dans le tétraèdre de germanium

Longueur de liaison (Å)				Angle dans tétraèdre (°)					
$GeO_0$	$GeO_1$	$GeO'_2$	$GeO''_2$	$\widehat{O_0GeO_1}$	$\widehat{O_0GeO'_2}$	$\widehat{O_0GeO''_2}$	$\widehat{O_1GeO'_2}$	$\widehat{O_0GeO''_2}$	$\widehat{O'_2GeO''_2}$
1.97	1.77	1.79	1.79	114.16	115.94	115.94	101.33	101.33	106.19

B : Valeurs minimisées dans un octaèdre d'aluminium

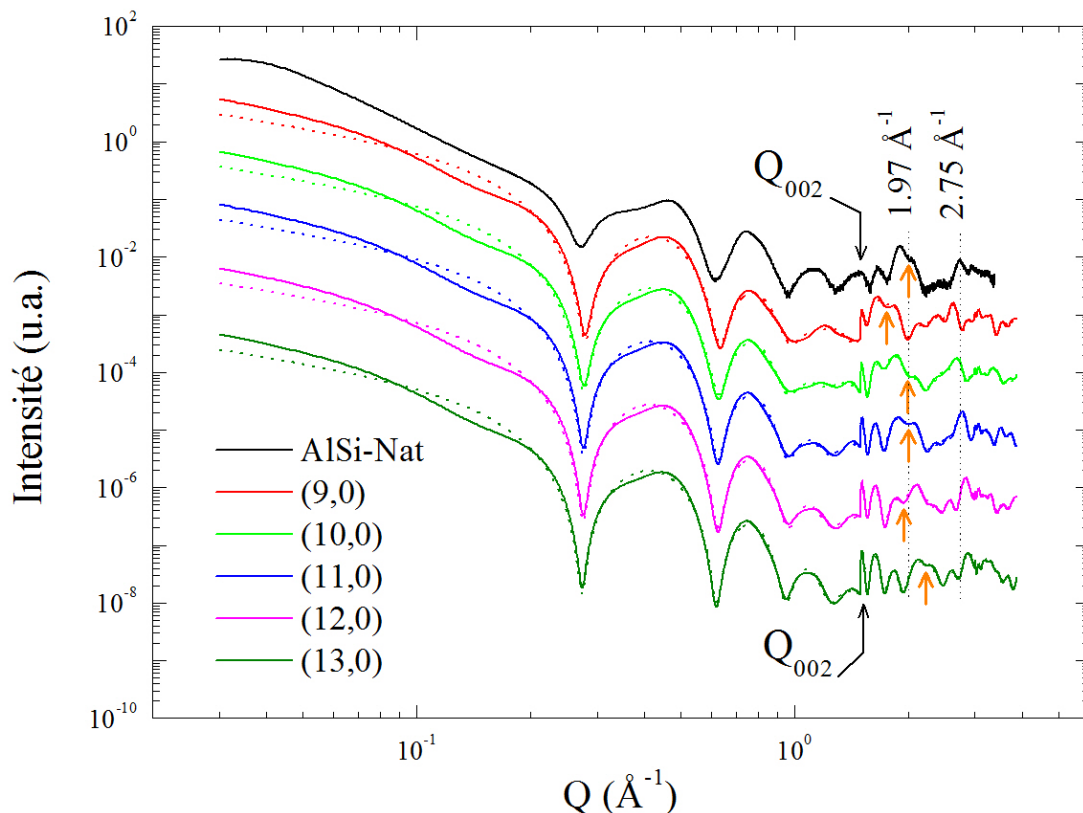
Longueur de liaison (Å)						Angle dans octaèdre (°)					
$AlO_1$	$AlO_2$	$AlO_3$	$AlO_5$	$AlO_4$	$AlO_6$	$\widehat{O_1AlO_2}$	$\widehat{O_1AlO_3}$	$\widehat{O_1AlO_5}$	$\widehat{O_1AlO_4}$	$\widehat{O_2AlO_3}$	$\widehat{O_2AlO_4}$
2.01	2.04	2.02	2.09	2.04	2.09	84.49	90.62	91.90	89.88	84.84	93.93
						$\widehat{O_2AlO_6}$	$\widehat{O_3AlO_5}$	$\widehat{O_3AlO_6}$	$\widehat{O_5AlO_4}$	$\widehat{O_5AlO_6}$	$\widehat{O_4AlO_6}$
						90.88	91.54	91.29	89.73	92.86	88.11

**Tab. 4.4** – (A) Distances interatomiques et angles au sein du tétraèdre de germanium appartenant à la structure imogolite AlGe SW, obtenues après la procédure de minimisation géométrique de la structure pour  $L = 23$ . (B) idem pour l'octaèdre d'aluminium.

## 4.4.2 Nanotubes d'imogolite naturels à base de silicium

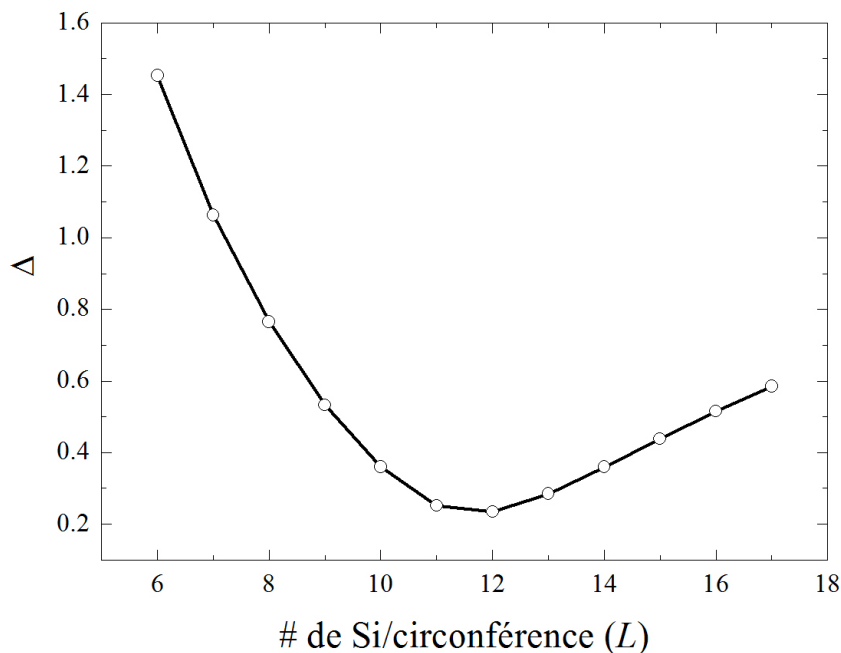
L'échantillon d'imogolite AlSi naturelle utilisé dans ces mesures est une suspension d'imogolite ayant un aspect cotonneux, qui provient du Japon.

La position du pic asymétrique  $Q_{002}$  est d'environ  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$  sur le diagramme de diffraction expérimental (on le devine sur la courbe noire dans la Fig. 4.10). La période  $T$  est donc prise égale à  $8.38 \text{ \AA}$ , en accord avec les données de la littérature. Les minima de la courbe DRX aux petits  $Q$  correspondent à des rayons interne  $R_i$  et externe  $R_e$  du tube de  $5.8$  et  $10.6 \text{ \AA}$  respectivement. En utilisant ces paramètres dans le programme de minimisation géométrique de la structure d'une imogolite AlSi naturelle, le minimum de  $\Delta$  est obtenu pour  $L = 11 - 12$ , comme montré sur la Fig. 4.11.



**Fig. 4.10** – Diagrammes DRX expérimental et calculés, en échelle log-log, pour un nombre  $L$  d'unités d'imogolite AlSi naturelle par circonférence égal à 9-13. Les diagrammes DRX calculés et représentés par des points correspondent à un calcul de poudre utilisant des tubes isolés, et ceux en traits pleins à des tubes agrégés en paires avec une distance inter-tubes  $a = 27 \text{ \AA}$ .

Les courbes DRX calculées pour les structures minimisées correspondant à  $L = 9 - 13$  sont représentées sur la Fig. 4.10. Sur la courbe DRX expérimentale (courbe noire), la position de la diffusion intense après le pic 002, autour de  $1.74 \text{ \AA}^{-1}$  dans le cas des imogolites AlGe SW, est égale à  $1.97 \text{ \AA}^{-1}$  pour les imogolites AlSi naturelles (ligne verticale en pointillés sur la figure). Expérimentalement, entre cette modulation intense, qui présente deux maxima, et le pic 002, on observe une seule oscillation. Dans les calculs de l'intensité diffusée pour  $L = 9$  et  $13$ , cette modulation intense, pointée par une flèche orange, est nettement décalée par rapport à celle de l'expérience (vers les petits  $Q$  pour  $L = 9$  et vers les grands  $Q$  pour  $L = 13$ ). De plus, entre cette modulation et le pic 002, il n'y a pas d'oscillations dans le cas  $L = 9$ , et il y en a deux pour



**Fig. 4.11** – Variation de  $\Delta$  en fonction du nombre  $L$  d'unités d'imogolite AlSi naturelle par circonférence.

Atome	R(Å)	$\psi$ (rad)	Z(Å)
$OH(-Si)$	5.8	0	0
$Si$	7.505	0	0
$O_1$	8.205	0.195	0
$O_2$	8.205	0.488	1.397
$Al$	9.305	0.298	1.397
$(OH)_1$	10.6	0.366	0
$(OH)_2$	10.6	0.122	1.397

**Tab. 4.5** – Coordonnées cylindriques réduites des atomes appartenant à la maille élémentaire d'imogolite AlSi naturels, obtenues après une minimisation géométrique en utilisant  $L = 11$ , pour  $T = 8.38 \text{ \AA}$  (voir tableau 4.2).

A : Valeurs minimisées dans le tétraèdre de silicium

Longueur de liaison (Å)				Angle dans tétraèdre (°)					
$SiO_0$	$SiO_1$	$SiO'_2$	$SiO''_2$	$\widehat{O_0SiO_1}$	$\widehat{O_0SiO'_2}$	$\widehat{O_0SiO''_2}$	$\widehat{O_1SiO'_2}$	$\widehat{O_0SiO''_2}$	$\widehat{O'_2SiO''_2}$
1.71	1.68	1.69	1.69	108.89	113.36	113.36	104.68	104.68	111.10

B : Valeurs minimisées dans un octaèdre d'aluminium

Longueur de liaison (Å)						Angle dans octaèdre (°)					
$AlO_1$	$AlO_2$	$AlO_3$	$AlO_5$	$AlO_4$	$AlO_6$	$\widehat{O_1AlO_2}$	$\widehat{O_1AlO_3}$	$\widehat{O_1AlO_5}$	$\widehat{O_1AlO_4}$	$\widehat{O_2AlO_3}$	$\widehat{O_2AlO_4}$
1.99	1.99	1.96	2.17	2.02	2.19	88.22	89.88	86.48	91.54	86.98	96.68
						$\widehat{O_2AlO_6}$	$\widehat{O_3AlO_5}$	$\widehat{O_3AlO_6}$	$\widehat{O_5AlO_4}$	$\widehat{O_5AlO_6}$	$\widehat{O_4AlO_6}$
						86.54	87.78	94.78	88.68	99.17	84.17

**Tab. 4.6** – (A) Valeurs des distances interatomiques et des angles au sein du tétraèdre de silicium appartenant à la structure d'un nanotube AlSi naturel, obtenues après la procédure de minimisation géométrique de la structure pour  $L = 11$ . (B) idem pour l'octaèdre d'aluminium.

$L = 13$ . Ces deux arguments montrent que les tubes AlSi naturels ne sont pas des nanotubes (9,0) ni (13,0).

La courbe calculée relative à la structure géométrique minimisée pour  $L = 12$  répond aux deux critères précédents. Cependant, les intensités relatives entre les deux pics diffus constituant la modulation intense à  $1.97 \text{ \AA}^{-1}$  (flèche orange) sont inversées par rapport à l'expérience. Nous écartons donc aussi le cas  $L = 12$ .

Les trois critères considérés ci-dessus sont satisfaits pour  $L = 10$  et  $L = 11$ , avec toutefois un meilleur accord avec l'expérience autour de  $1.97 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $L = 11$  que pour  $L = 10$ . De plus, la position du maximum de diffusion à  $2.75 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $L = 11$  est la plus proche de l'expérience, tandis qu'un décalage est noté pour  $L = 10$ .

Le meilleur accord entre diagrammes de diffusion mesurés et calculés est clairement obtenu pour  $L = 11$ , qui correspondrait donc à la structure des nanotubes AlSi naturels d'après notre analyse. Les tableaux 4.5 et 4.6 présentent les paramètres structuraux correspondants.

Nous montrons aussi sur la Fig. 4.10 des courbes calculées en utilisant des tubes individuels (courbes tracées avec des points), et des tubes agrégés par paires (courbes en traits pleins) en utilisant une distance centre-centre de tubes de  $a \simeq 27 \text{ \AA}$ . Le calcul de ce dernier est effectué en multipliant l'eq. (4.16) par le facteur de structure d'un agrégat, défini dans le chapitre 3 par le terme  $S_{agrégat}$ , et qui s'écrit simplement dans l'étude présente comme :

$$S_{agrégat}(Q) = 1 + J_0(Qa) \quad (4.24)$$

où  $J_0$  est la fonction de Bessel cylindrique d'ordre 0. Dans la solution d'aspect cotonneux que nous avons étudiée, les nanotubes ne sont donc pas parfaitement dispersés.

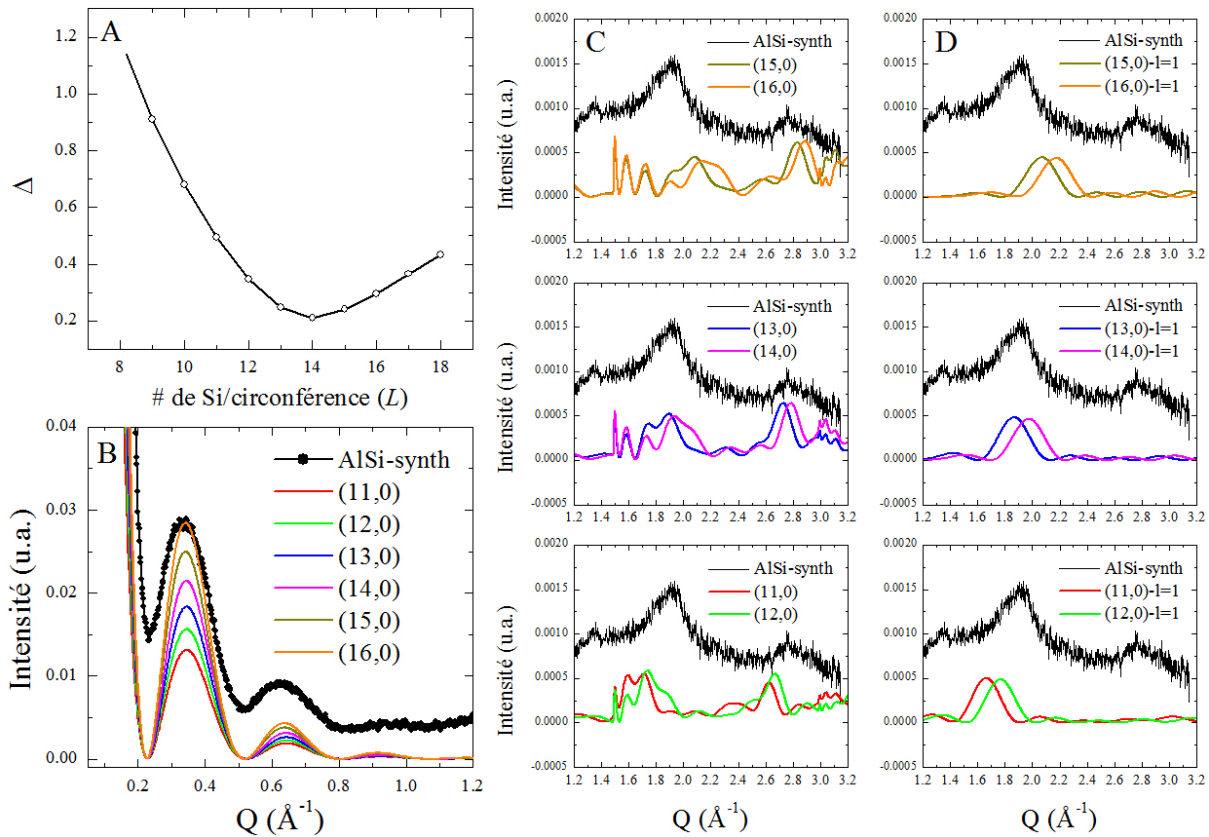
#### 4.4.3 Nanotubes d'imogolite synthétiques à base de silicium

La concentration des imogolites AlSi synthétiques dans la suspension obtenue à l'issue de la synthèse étant trop faible (synthèse en concentration millimolaire), une étape post-synthèse de concentration est nécessaire afin d'obtenir un signal DRX avec la suspension. Nous avons obtenu une dispersion concentrée à  $0.02 \text{ mol.L}^{-1}$  en silicium.

L'accord entre les positions des minima aux petits Q sur les diagrammes DRX expérimental et calculés (Fig. 4.12) est obtenu pour  $R_i = 7.6 \text{ \AA}$  et  $R_e = 12.4 \text{ \AA}$ . Le pic asymétrique caractéristique de la périodicité du nanotube est difficilement discernable, ce qui peut être attribué à un facteur de Debye-Waller important suivant l'axe du tube et/ou à des défauts. La période selon l'axe du tube est prise égale à  $T = 8.4 \text{ \AA}$ , en accord avec la littérature. La Fig. 4.12(A) montre que la minimisation géométrique de la structure imogolite des nanotubes AlSi synthétiques correspond à un minimum de  $\Delta$  pour  $L = 14$ . Les résultats des calculs DRX pour les structures minimisées correspondant à des valeurs de  $L = 11 - 16$  sont représentés sur la Fig. 4.12. La position du pic diffus intense après le pic  $Q_{002}$  est de  $1.92 \text{ \AA}^{-1}$ . Ce pic provient des plans  $l = \pm 1$ . La Fig. 4.12(D) montre que les cas  $L = 13 - 14$  permettent le mieux de rendre compte de cette position. Un accord est aussi observé avec  $L = 13 - 14$  entre les positions expérimentale et calculées de la diffusion à  $2.75 \text{ \AA}^{-1}$  comme illustré sur la Fig. 4.12(C). Nous présentons aussi sur la Fig. 4.13 un calcul avec 50% de nanotubes (13,0) et 50% de nanotube (14,0) dans la suspension, où les maxima de diffusion sont situés au niveau de ceux expérimentaux. Enfin, les tableaux 4.7



et 4.8 donnent la liste des paramètres obtenus pour une structure d'imogolite AlSi synthétique (14,0).



**Fig. 4.12** – (A) Variation de  $\Delta$  en fonction du nombre  $L$  d'unités d'imogolite AlSi synthétique par circonférence. (B) Diagrammes DRX expérimental et calculés pour un nombre  $L$  d'unités d'imogolite AlSi synthétique par circonférence égal à 11-16 dans la zone  $Q \leq 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ . (C) idem pour la zone  $1.2 \leq Q \leq 3.2 \text{ \AA}^{-1}$ . (D) Contributions  $l = 1$  pour  $L = 11 - 16$ .

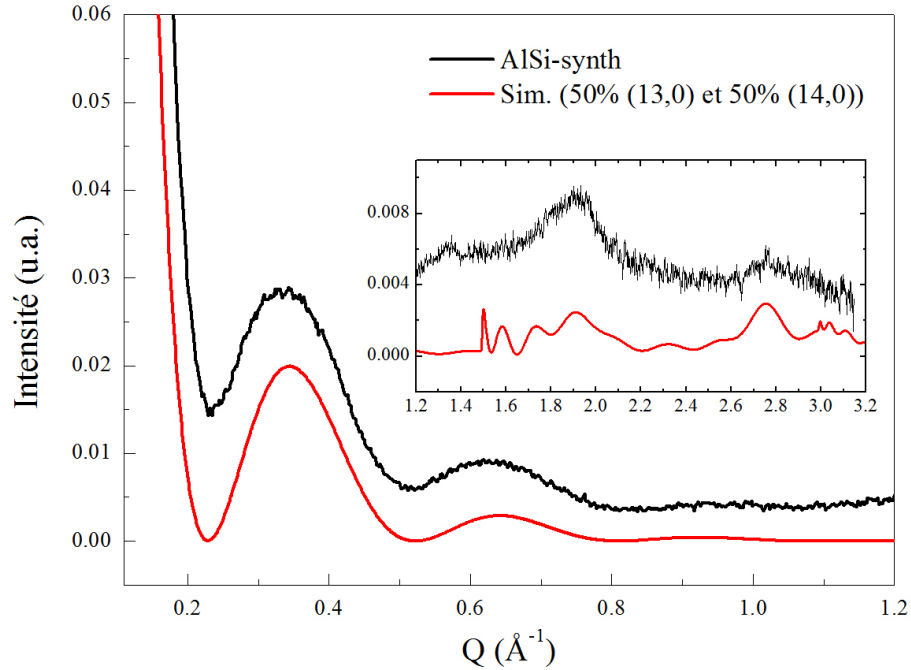
#### 4.4.4 Nanotubes d'imogolite AlGe double-parois

Nous étudierons ici d'abord en détail les valeurs des périodes des tubes interne et externe, pour ensuite déterminer les valeurs de  $L$  et  $L'$  correspondant au diagramme de diffusion X d'une suspension de nanotubes d'imogolite AlGe DW.

##### 4.4.4.1 Deux périodes incommensurables

L'échantillon d'imogolite AlGe DW étudié est issu du nouveau protocole de synthèse de Amara *et coll.* [127], qui permet d'obtenir des nanotubes longs.

En séchant la suspension correspondante dans une boîte de Petri, sous hotte et à température ambiante, un "film d'imogolites", de quelques centaines de microns d'épaisseur, peut être obtenu. Les nanotubes sont préférentiellement orientés dans le plan du film. Nous présentons sur la Fig. 4.14 le cliché de diffraction par un film rectangulaire de dimensions  $\sim 10 \times 2 \text{ mm}^2$ , placé parallèlement au faisceau des rayons X. Ce dernier traverse la largeur du film 2D d'imogolite et est fortement absorbé dans la direction horizontale comme on peut le noter sur la figure. Ce cliché est, à notre connaissance, le premier obtenu sur un film d'imogolites double-parois. Nous



**Fig. 4.13** – Diagrammes DRX expérimental et calculé pour un mélange 50-50 de tubes AlSi synthétique d'hélicités  $L = 13$  et  $14$ . En insert : zone  $1.2 \leq Q \leq 3.2 \text{ \AA}^{-1}$ .

Atome	R(Å)	$\psi$ (rad)	Z(Å)
$OH(-Si)$	7.6	0	0
$Si$	9.305	0	0
$O_1$	10.005	0.150	0
$O_2$	10.005	0.380	1.400
$Al$	11.105	0.224	1.400
$(OH)_1$	12.4	0.290	0
$(OH)_2$	12.4	0.080	1.400

**Tab. 4.7** – Coordonnées cylindriques réduites des atomes appartenant à la maille élémentaire d'imogolite AlSi synthétique, obtenues après une minimisation géométrique en utilisant  $L = 14$  et  $T = 8.4 \text{ \AA}$  (voir tableau 4.2).

A : Valeurs minimisées dans le tétraèdre de silicium

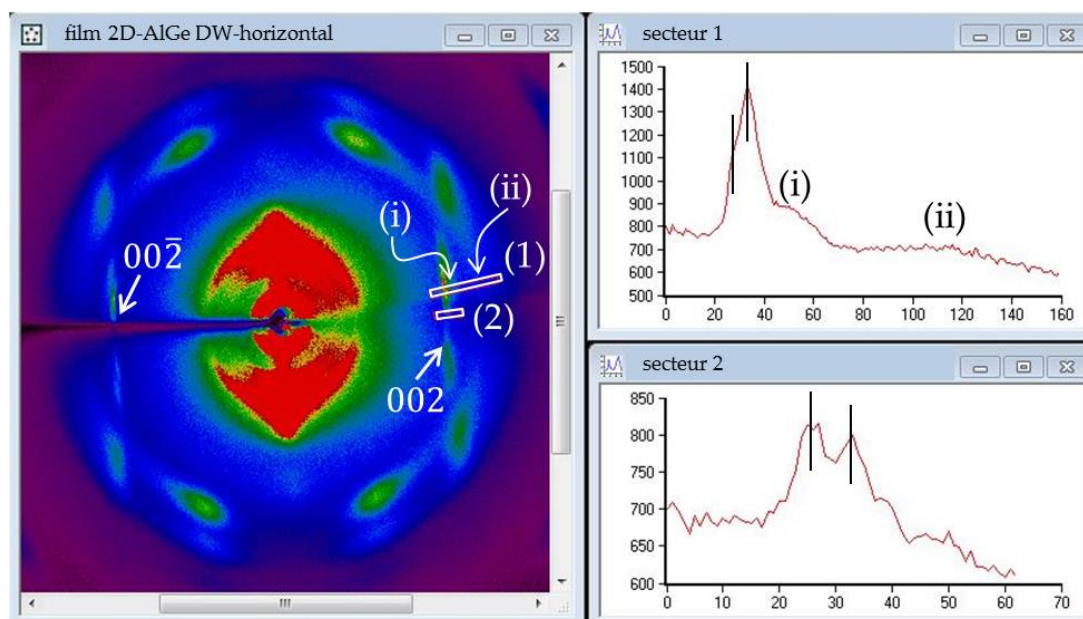
Longueur de liaison (Å)				Angle dans tétraèdre (°)					
$SiO_0$	$SiO_1$	$SiO'_2$	$SiO''_2$	$\widehat{O_0SiO_1}$	$\widehat{O_0SiO'_2}$	$\widehat{O_0SiO''_2}$	$\widehat{O_1SiO'_2}$	$\widehat{O_0SiO''_2}$	$\widehat{O'_2SiO''_2}$
1.71	1.61	1.70	1.70	111.46	113.44	113.44	103.36	103.36	110.87

B : Valeurs minimisées dans un octaèdre d'aluminium

Longueur de liaison (Å)						Angle dans octaèdre (°)					
$AlO_1$	$AlO_2$	$AlO_3$	$AlO_5$	$AlO_4$	$AlO_6$	$\widehat{O_1AlO_2}$	$\widehat{O_1AlO_3}$	$\widehat{O_1AlO_5}$	$\widehat{O_1AlO_4}$	$\widehat{O_2AlO_3}$	$\widehat{O_2AlO_4}$
1.95	1.97	1.92	2.13	2.06	2.13	86.66	92.78	89.83	91.07	85.38	94.07
						$\widehat{O_2AlO_6}$	$\widehat{O_3AlO_5}$	$\widehat{O_3AlO_6}$	$\widehat{O_5AlO_4}$	$\widehat{O_5AlO_6}$	$\widehat{O_4AlO_6}$
						89.95	91.16	91.85	89.63	93.85	84.25

**Tab. 4.8** – (A) Valeurs des distances interatomiques et des angles au sein du tétraèdre de silicium appartenant à la structure imogolite AlSi synthétique, obtenues après la procédure de minimisation géométrique de la structure pour  $L = 14$ . (B) idem pour l'octaèdre d'aluminium.

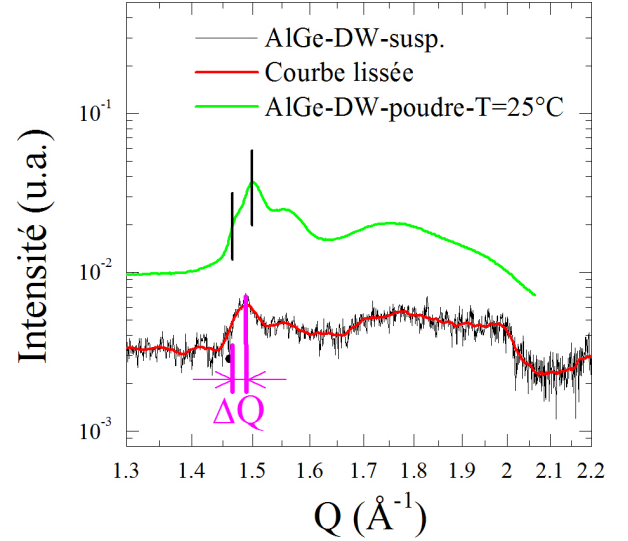
ne l'avons pas étudié en détail mais nous le présentons ici car il montre clairement l'existence de deux périodes. Nous pointons avec les flèches sur la Fig. 4.14 vers les "réflexions"  $00\bar{2}$  et  $002$ . Les profils d'intensité tracés sur la partie droite de la figure, intégrés sur des portions rectangulaires du cliché, montrent l'existence de deux plans de diffusion  $l = 2$  distincts. Les tubes interne et externe ont donc des périodes légèrement différentes. *Stricto sensu*, les valeurs des périodes sont obtenues selon la direction horizontale mais nous avons dû considérer des secteurs légèrement inclinés -marqués en blanc sur le cliché- compte-tenu de l'absorption du faisceau X dans cette direction.



**Fig. 4.14** – Cliché DRX d'un film de nanotubes d'imogolite AlGe DW longs, monté parallèlement au faisceau des rayons X. Les profils de diffraction  $I = f(\text{numéro de pixel})$  de droite représentent les regroupements suivant les secteurs rectangulaires 1 et 2.

Les valeurs des périodes sont obtenues grâce aux diagrammes de diffusion à grands vecteurs d'angle, à température ambiante, de la suspension correspondante ainsi que d'un échantillon séché en poudre. Ils sont présentés sur la Fig. 4.15. Les expériences sur film et sous poudre ont été réalisées sur une anode au cuivre mais celle sur la suspension l'a été sur une anode au molybdène, jusqu'à de plus grands vecteurs d'onde. Notons  $T_1$  et  $T_2$  les deux périodes des parois. Sur la Fig. 4.15, les positions des pics DRX de la double périodicité ( $Q_1, Q_2$ ) associées à la "réflexions"  $002$ , sont repérées par des traits verticaux. Le tableau 4.9 présente les valeurs déduites des deux mesures. Le point important ici est que les périodes sont légèrement différentes : ces résultats constituent la première mise en évidence de la double périodicité des imogolites AlGe DW et de l'incommensurabilité entre les deux périodes des parois du tube à la température ambiante. Soulignons, même si cela va au-delà de notre travail de thèse, que cette incommensurabilité a sans doute des implications intéressantes en termes de dynamique d'une paroi par rapport à l'autre ou des propriétés de l'eau confinée entre les deux parois. Notons aussi que les calculs structuraux et énergétiques réalisés à ce jour [150] supposent à tort que les deux périodes sont commensurables.

**Fig. 4.15** – Courbes DRX expérimentales aux grands angles d’une suspension d’imogolite AlGe DW et d’une poudre obtenue en séchant par évaporation la suspension à la température ambiante. La mesure DRX de la poudre est également effectuée à température ambiante.



	$Q_1$	$Q_2$
Suspension	8.56	8.45
Poudre Tamb	8.56	8.38

	$T_1$	$T_2$
Suspension	1.47	1.49
Poudre Tamb	1.47	1.50

**Tab. 4.9** – Tableau résumant les positions  $Q_i$  (en  $\text{\AA}^{-1}$ ) des pics DRX associées à la double périodicité des nanotubes d’imogolite AlGe DW, et les valeurs des périodes  $T_i$  (en  $\text{\AA}$ ) déduites.  $T_i = 4\pi/Q_i$ .

#### 4.4.4.2 Positions atomiques dans chaque paroi

On se propose maintenant de déterminer la structure atomique de chaque paroi du nanotube d’imogolite AlGe DW, en utilisant la même méthode de minimisation géométrique de la structure utilisée précédemment. Les périodes des tubes interne et externe étant incommensurables, nous minimiserons les positions atomiques sur chaque paroi indépendamment.

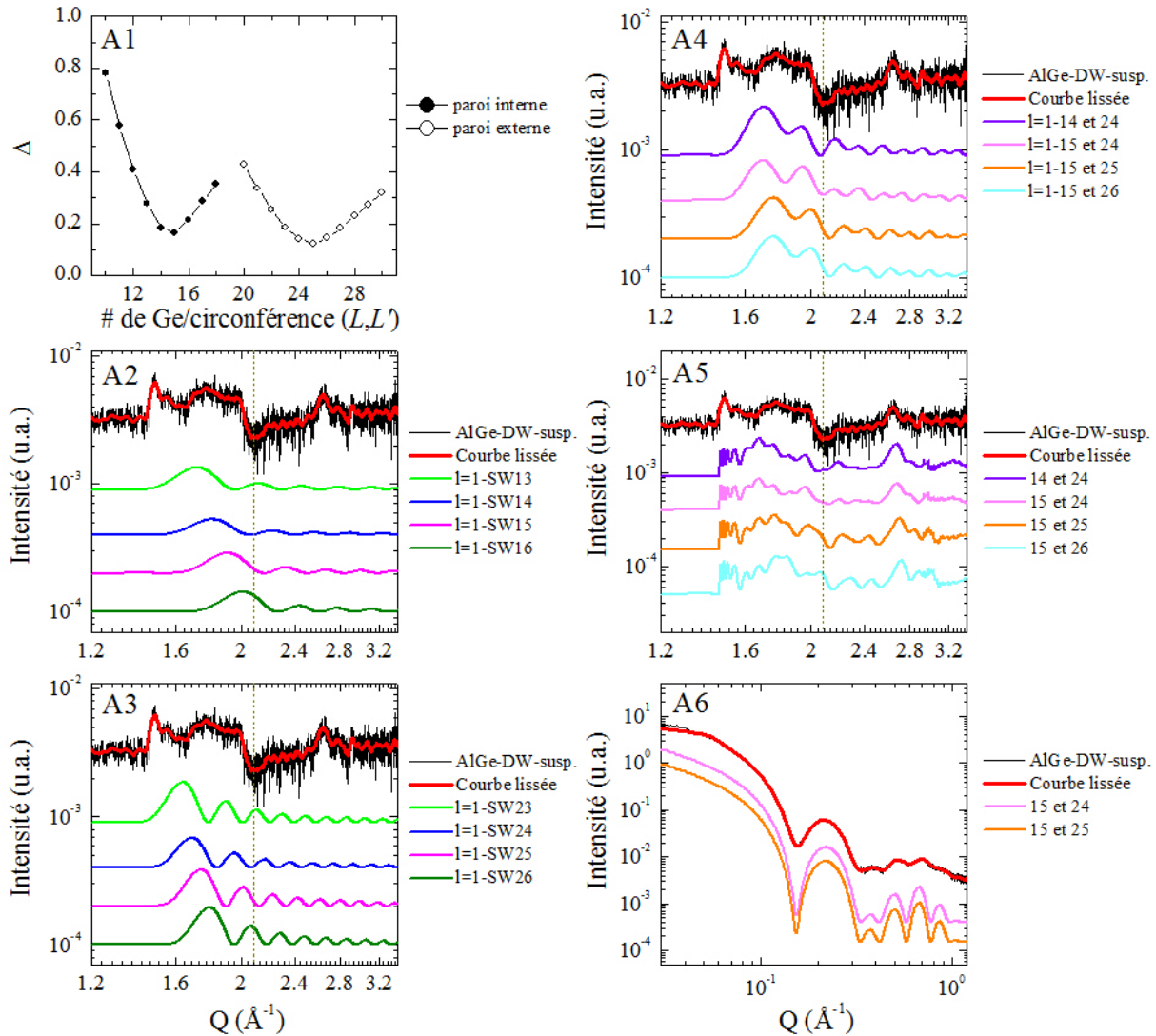
L’intensité diffusée en  $Q_2$  est plus intense que celle en  $Q_1$  (Fig. 4.15). Nous supposons donc par la suite que la période  $T_2$  est celle du tube externe, qui comporte le plus grand nombre d’atomes sur une période et donne la plus grande intensité. Nous considérons donc  $T = 8.56 \text{ \AA}$  et  $T' = 8.45 \text{ \AA}$ .

Les valeurs des rayons des parois interne et externe sont déduites de la courbe de diffusion aux vecteurs d’onde  $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$  (Fig. 4.16(A6)). Pour le tube interne, les rayons interne  $R_i$  et externe  $R_e$  sont pris égaux à 8.3 et 13.1  $\text{\AA}$  respectivement. Pour la paroi externe,  $R'_i = 16.3 \text{ \AA}$  et  $R'_e = 21.1 \text{ \AA}$ .

D’après la Fig. 4.16(A1), les minima de  $\Delta$  sont obtenus pour des valeurs  $L = 15$  pour le tube interne et  $L' = 25$  pour le tube externe. Le minimum local de l’intensité à  $Q=2.08 \text{ \AA}^{-1}$  sur le diagramme expérimental, repéré par une ligne verticale en pointillée, est bien rendu pour  $L = 14 - 15$  et  $L' = 24 - 25$  (cf contributions  $l = 1$  sur les Fig. 4.16(A2), (A3) et (A4), voir aussi

la Fig. 4.16(A5) avec l'intensité calculée totale).

Finalement, la comparaison de l'ensemble des diagrammes calculés pour  $L = 14 - 15$  et  $L' = 24 - 25$  avec celui expérimental montre que le meilleur accord est obtenu pour un nanotube DW (15,0)@(25,0). Les tableaux 4.10 et 4.11 donnent la liste complète des paramètres optimaux relatifs aux deux parois interne et externe du nanotube d'imogolite AlGe DW.



**Fig. 4.16** – (A1) Variation des  $\Delta$  en fonction des nombres d'unités d'imogolite AlGe par circonférence  $L$  et  $L'$  des parois interne et externe d'un tube AlGe DW respectivement. (A2) Contributions du plan  $l = 1$  pour un nanotube AlGe SW d'hélicité  $L = 13 - 16$ . (A3) idem pour  $L = 23 - 26$ . (A4) Contributions du plan  $l = 1$  pour un nanotube AlGe DW avec deux indices  $L$  et  $L'$  donnés. (A5) Courbes DRX expérimentale et de simulations pour un tube AlGe DW avec les hélicités  $L$  et  $L'$  indiqués dans la légende et ceci dans la zone  $1.2 \leq Q \leq 3.2 \text{\AA}^{-1}$ . (A6) idem pour la zone  $Q \leq 1.2 \text{\AA}^{-1}$ . La ligne verticale en pointillés repère la position  $Q = 2.08 \text{\AA}^{-1}$  discutée dans le texte.

A : Paroi interne ( $L = 15$ )				B : Paroi externe ( $L' = 25$ )			
Atome	R(Å)	$\psi$ (rad)	Z(Å)	Atome	R(Å)	$\psi$ (rad)	Z(Å)
$OH(-Ge)$	8.3	0	0	$OH(-Ge)$	16.3	0	0
$Ge$	10.07	0	0	$Ge$	18.07	0	0
$O_1$	10.77	0.150	0	$O_1$	18.77	0.086	0
$O_2$	10.77	0.355	1.427	$O_2$	18.77	0.209	1.408
$Al$	11.87	0.219	1.427	$Al$	19.87	0.126	1.408
$(OH)_1$	13.1	0.280	0	$(OH)_1$	21.1	0.166	0
$(OH)_2$	13.1	0.084	1.427	$(OH)_2$	21.1	0.043	1.408

**Tab. 4.10** – Coordonnées cylindriques réduites des atomes appartenant à la maille élémentaire pour les deux parois interne et externe du tube AlGe DW, avec respectivement les périodes  $T = 8.56$  Å et  $T' = 8.45$  Å (voir tableau 4.2).

A1 : Valeurs minimisées dans le tétraèdre de germanium de la paroi interne									
Longueur de liaison (Å)				Angle dans tétraèdre (°)					
$GeO_0$	$GeO_1$	$GeO'_2$	$GeO''_2$	$\widehat{O_0GeO_1}$	$\widehat{O_0GeO'_2}$	$\widehat{O_0GeO''_2}$	$\widehat{O_1GeO'_2}$	$\widehat{O_0GeO''_2}$	$\widehat{O'_2GeO''_2}$
1.77	1.71	1.72	1.72	109.87	113.19	113.19	103.93	103.93	111.87

A2 : Valeurs minimisées dans le tétraèdre de germanium de la paroi externe									
Longueur de liaison (Å)				Angle dans tétraèdre (°)					
$GeO_0$	$GeO_1$	$GeO'_2$	$GeO''_2$	$\widehat{O_0GeO_1}$	$\widehat{O_0GeO'_2}$	$\widehat{O_0GeO''_2}$	$\widehat{O_1GeO'_2}$	$\widehat{O_0GeO''_2}$	$\widehat{O'_2GeO''_2}$
1.77	1.72	1.76	1.76	111.48	112.84	112.84	106.40	106.40	106.39

B1 : Valeurs minimisées dans un octaèdre d'aluminium de la paroi interne											
Longueur de liaison (Å)						Angle dans octaèdre (°)					
$AlO_1$	$AlO_2$	$AlO_3$	$AlO_5$	$AlO_4$	$AlO_6$	$\widehat{O_1AlO_2}$	$\widehat{O_1AlO_3}$	$\widehat{O_1AlO_5}$	$\widehat{O_1AlO_4}$	$\widehat{O_2AlO_3}$	$\widehat{O_2AlO_4}$
1.96	1.89	1.98	2.08	2.03	2.10	85.99	92.63	89.16	88.89	86.90	93.96
						$\widehat{O_2AlO_6}$	$\widehat{O_3AlO_5}$	$\widehat{O_3AlO_6}$	$\widehat{O_5AlO_4}$	$\widehat{O_5AlO_6}$	$\widehat{O_4AlO_6}$
						89.99	88.21	91.12	91.07	95.18	87.43

B2 : Valeurs minimisées dans un octaèdre d'aluminium de la paroi externe											
Longueur de liaison (Å)						Angle dans octaèdre (°)					
$AlO_1$	$AlO_2$	$AlO_3$	$AlO_5$	$AlO_4$	$AlO_6$	$\widehat{O_1AlO_2}$	$\widehat{O_1AlO_3}$	$\widehat{O_1AlO_5}$	$\widehat{O_1AlO_4}$	$\widehat{O_2AlO_3}$	$\widehat{O_2AlO_4}$
1.95	1.94	1.97	2.10	2.04	2.06	88.05	92.00	89.67	90.09	89.20	91.41
						$\widehat{O_2AlO_6}$	$\widehat{O_3AlO_5}$	$\widehat{O_3AlO_6}$	$\widehat{O_5AlO_4}$	$\widehat{O_5AlO_6}$	$\widehat{O_4AlO_6}$
						90.11	88.49	91.32	90.99	92.32	86.62

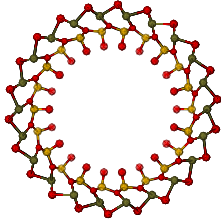
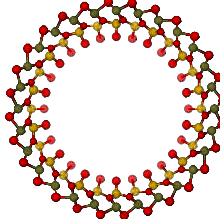
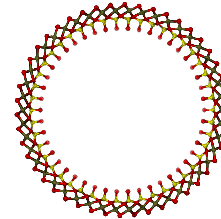
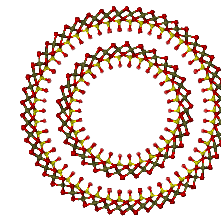
**Tab. 4.11** – (A1) Valeurs des distances atomiques et des angles au sein du tétraèdre de germanium de la paroi interne de la structure imogolite AlGe DW, obtenues après la procédure de minimisation géométrique de la structure pour  $L = 15$ . (B1) Idem pour l'octaèdre d'aluminium de la paroi interne. (A2) Tétraèdre de germanium de la paroi externe avec  $L' = 25$ . (B2) Octaèdre d'aluminium de la paroi externe.

## 4.5 Conclusion

Pour conclure ce chapitre, nous résumons les résultats obtenus et nous les discutons au regard de la littérature.

### 4.5.1 Résumé des résultats obtenus

L'analyse DRX détaillée des échantillons d'imogolite AlSi et AlGe a permis la détermination exacte de leurs dimensions, et du nombre d'atomes  $Si$  et  $Ge$  par circonférence. Le tableau 4.12 résume les résultats trouvés en utilisant la méthode de minimisation géométrique de la structure.

Échantillon	AlSi-Nat	AlSi-synth	AlGe-SW	AlGe-DW
$(L,0)$	(11,0)	(13,0) et/ou (14,0)	(23,0)	(15,0)@(25,0)
Période	$\sim 8.4 \text{ \AA}$	$\sim 8.4 \text{ \AA}$	$8.6 \text{ \AA}$	$T = 8.56 \text{ \AA}$ , $T' = 8.45 \text{ \AA}$
Positions atomiques	Tableaux 4.5 et 4.6	Tableaux 4.7 et 4.8 pour $L = 14$	Tableaux 4.3 et 4.4	Tableaux 4.10 et 4.11
				

**Tab. 4.12** – Tableau récapitulatif de la structure atomique des nanotubes d'imogolite AlSi-Nat, AlSi-synth, AlGe-SW et AlGe-DW.

### 4.5.2 Minimisation énergétique ?

Ces données structurales, obtenues pour les nanotubes AlSi naturels et synthétiques et pour ceux AlGe SW et DW, constituent nous semble-t-il une avancée au regard de la littérature, où les valeurs proposées pour le nombre  $L$  d'entités  $Si_xGe_{1-x}O_3Al_2(OH)_4$  sur la circonférence apparaissent assez dispersées (tableau 4.1). Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour expliquer cette dispersion :

- (i) dans le cas des calculs énergétiques, les modèles de potentiel utilisés peuvent différer
- (ii) dans le cas des données tirées des expériences : elles ne sont pas basées sur une analyse détaillée des données à grands angles mais sur celle de données aux petits angles, qui ne donnent pas directement accès aux positions atomiques.

De plus, pour les nanotubes AlSi par exemple, les résultats des minimisations énergétiques s'appliquent-ils au cas des imogolites synthétiques ou des imogolites naturelles ? Dans le même ordre d'idée, rappelons les différences de diamètres entre imogolites synthétisées à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  ou à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant sept ans [48]... Ceci pose la question plus générale de savoir si la structure des imogolites (synthétiques et naturelles, à base de silicium ou de germanium) correspond au minimum d'énergie à  $T = 0 \text{ K}$  ou si l'on obtient une structure métastable dépendante des

conditions de formation ou de synthèse. Nous ne comparerons donc pas en détail nos résultats expérimentaux aux prédictions des modélisations énergétiques.

À ce stade de la discussion, on peut s'étonner que les valeurs de  $L$  qui minimisent les distances interatomiques et les angles entre liaisons, c'est-à-dire le paramètre  $\Delta$ , soient celles qui nous ont permis d'obtenir le meilleur accord entre diagrammes de diffusion calculés et mesurés. La raison est la suivante : la minimisation des distances interatomiques et des angles entre liaisons que nous avons réalisée a été menée à rayons interne et externe, et période, fixés sur la base des données petits angles et de la position mesurée pour le pic asymétrique 002. Il ne s'agit donc pas d'une minimisation énergétique en laissant varier tous les paramètres structuraux mais d'une optimisation en ayant fixé ceux d'accès le plus facile. Le bon accord entre "théorie" et expérience dans ce cas montre néanmoins que la démarche proposée est pertinente.

### 4.5.3 Géométrie optimisée et structure dépliée

Revenons maintenant sur la notion d'enroulement et de structure déroulée introduite au début de ce chapitre.

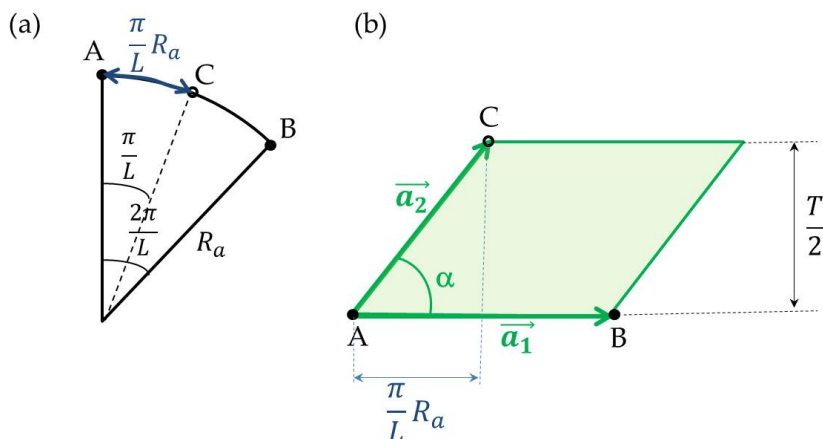
Soit un nanotube d'imogolite qui vérifie les opérations de symétrie proposées par Cradwick [25]. Les atomes  $a = H_i, H_e, O_i, O_c, O_e, Si(Ge), Al$  sont répartis sur des cylindres concentriques de rayons  $R_a$ . Les indices "i", "e" et "c" se réfèrent aux couches internes, externes, ou "centrale" (entre celles interne et externe pour les oxygènes). On peut "déplier" chaque cylindre sur une surface plane et ainsi recalculer la maille élémentaire équivalente à celle représentée en vert sur la Fig. 4.1. Un atome à la position A à l'origine de cette maille sera transformé en B, à l'extrémité du vecteur  $\vec{a}_1$ , par rotation de  $2\pi/L$ . La rotation d'ordre  $n = 2L$  autour de l'axe du cylindre combinée à la translation de  $\frac{T}{2}$ ,  $T$  étant la période le long de l'axe du nanotube, transforme A en C, à l'extrémité du vecteur  $\vec{a}_2$  (Fig. 4.17(b)). Dans un repère orthonormé défini par l'axe horizontal et l'axe vertical sur la Fig. 4.17(b), le vecteur  $\vec{a}_2$  a pour coordonnées  $(\frac{\pi}{L}R_a, \frac{T}{2})$ . L'angle  $\alpha$  entre les vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  vérifie donc :

$$\tan(\alpha) = \frac{LT}{2\pi R_a} \quad (4.25)$$

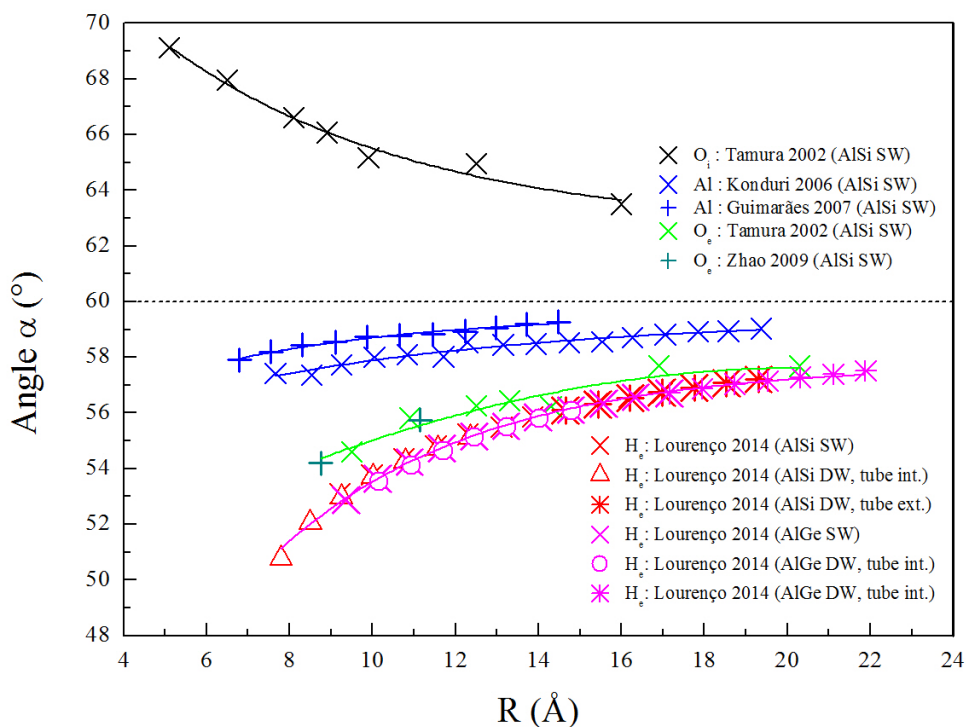
Plusieurs articles dans la littérature [76, 82, 83, 135] déterminent, sur la base de minimisations énergétiques, les valeurs des rayons des cylindres emboîtés pour les nanotubes d'imogolites SW ou DW à base de silicium et de germanium. Nous avons repris l'ensemble de ces valeurs, pour toutes les valeurs de  $L$  considérées dans chaque article (y compris celles qui ne correspondent pas au minimum absolu de l'énergie du nanotube). Ceci nous a permis de calculer l'angle  $\alpha$  correspondant à la maille dépliée pour différentes valeurs des rayons, comme représenté sur la Fig. 4.18. Lorsque les rayons augmentent, les valeurs des angles se rapprochent de  $60^\circ$ , valeur de référence dans le feuillet de gibbsite plan. L'ensemble des données issues des références [76, 82, 83, 135] permet de tracer des courbes maîtresses représentant l'angle  $\alpha$  en fonction du rayon, pour les cylindres d'hydrogènes externes, d'oxygènes internes et externes et d'aluminiums.

Les valeurs des rayons déduites de notre travail sont reportées sur la Fig. 4.19, pour les nanotubes AlSi SW naturels et synthétiques comme pour ceux AlGe SW et DW. Elles se situent





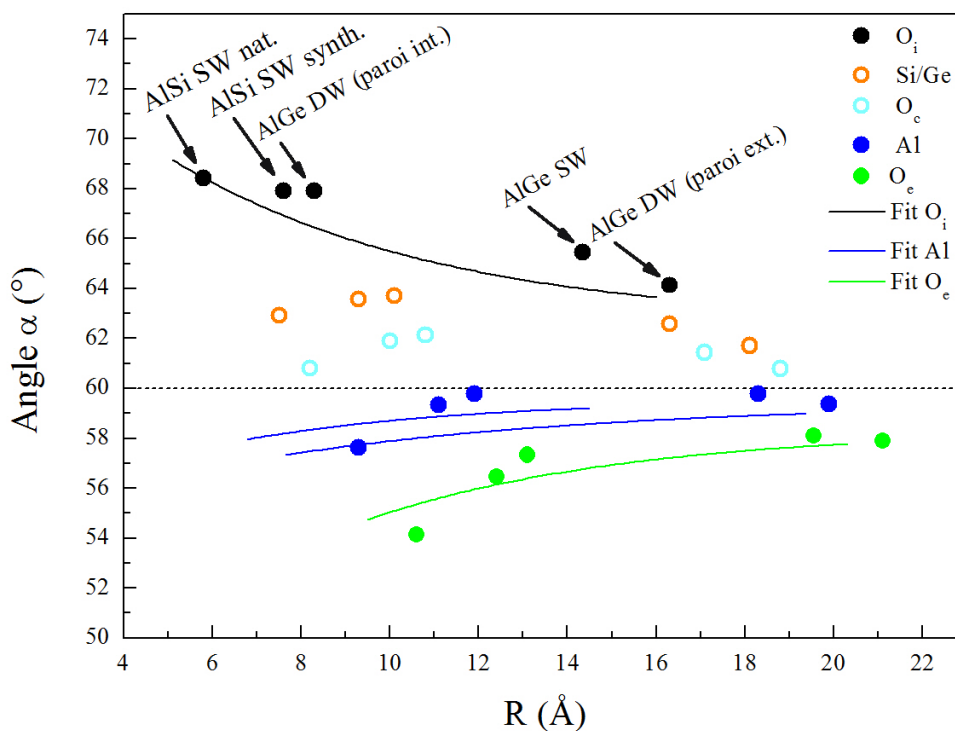
**Fig. 4.17** – (a) Représentation schématique d’un cylindre d’atomes, reliés par les opérations de symétrie du nanotube d’imogolite, (b) structure plane correspondante ; pour plus de détails, se référer au texte.



**Fig. 4.18** – Angle aigu de la maille ”dépliée” pour différentes valeurs de rayons, d’après les calculs de minimisation structurale effectués sur une base énergétique dans la littérature ; en traits pleins, les courbes maîtresses que l’on peut en déduire.

au niveau des courbes maîtresses déduites des calculs énergétiques quand celles-ci existent *i.e.* pour les cylindres d'hydrogènes internes, d'oxygènes internes et externes et d'aluminiums.

Ceci confirme le fait que notre approche simple de minimisation géométrique conduit à des structures raisonnables en termes énergétiques (même si les nanotubes formés ne sont pas nécessairement ceux correspondant à l'énergie minimale à 0 K, comme discuté au paragraphe précédent). Notons enfin que Maillet *et coll.* [61] supposent, pour calculer le nombre  $L$  d'entités  $GeO_3Al_2(OH)_4$  sur les circonférences des nanotubes AlGe SW et DW, que l'angle déplié  $\alpha$  pour les cylindres de  $Ge$  vaut  $60^\circ$ . Nous montrons sur la Fig. 4.19 qu'il est plus grand (typiquement de l'ordre de  $63^\circ$ ). En revanche, l'utilisation des courbes maîtresses que nous présentons ici permet d'obtenir une valeur raisonnable du nombre  $L$  d'entités  $Si_xGe_{1-x}O_3Al_2(OH)_4$  sur la circonférence, sur la base d'expériences de diffusion aux petits angles.



**Fig. 4.19** – Angle aigu de la maille "dépliée" pour différentes valeurs de rayons : (i) pour les courbes en traits pleins, se référer à la Fig. 4.18, (ii) symboles : résultats de l'analyse des diagrammes de diffusion des rayons X et de l'optimisation géométrique de la structure (notre étude).

### 4.6 Résumé

Nous avons étudié dans ce chapitre la structure atomique des nanotubes d'imogolite AlSi et AlGe, ceci pour les imogolites naturelles et synthétiques à base de silicium et pour les deux types de nanotubes, mono- et double-parois, dans le cas des imogolites à base de germanium. Les mesures ont été réalisées sur des nanotubes synthétisés au LIONS ou sur des imogolites naturelles provenant du Japon ; l'ensemble de l'analyse a été menée au LPS.

Nous présentons ici les premières mesures exhaustives des diagrammes de diffusion X des suspensions formées de ces nanotubes, des petits aux grands angles.

Un point original de notre étude est l'élaboration d'une stratégie qui nous a permis de rendre compte à la fois des données de diffusion aux petits et aux grands angles, en imposant les rayons interne et externe des nanotubes déterminés aux petits angles avant l'analyse des données aux grands angles. Nous avons donc réalisé un programme de minimisation des distances interatomiques et des angles entre les liaisons au sein des tétraèdres de silicium (germanium) et des octaèdres d'aluminium, qui nous a permis alors de proposer des positions atomiques raisonnables en termes énergétique.

Sur ces bases, nous présentons la première étude détaillée de la diffusion aux grands angles par des nanotubes d'imogolite (ceci plus de cinquante ans après leur découverte!). Nous en déduisons pour chaque type de nanotube la valeur du nombre  $L$  d'entités  $Si_xGe_{1-x}O_3Al_2(OH)_4$  sur la circonférence et les coordonnées atomiques des atomes qui forment le nanotube.

Soulignons enfin que dans le cas des nanotubes AlGe double-parois, nous avons mis en évidence, pour la première fois, l'existence de deux périodes légèrement différentes pour les parois interne et externe. Cette incommensurabilité aura sans nul doute des conséquences sur les propriétés dynamiques des nanotubes DW ou sur celle de l'eau confinée entre les deux parois.





# 5

## Assemblage des nanotubes d'imogolite et étude de leur déformation

### Sommaire :

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>126</b>
<b>5.2</b>	<b>Contrôle de l'organisation des nanotubes à l'état solide</b>	<b>126</b>
5.2.1	Des organisations diverses	126
5.2.2	Charges de surfaces des imogolites	127
5.2.3	Influence de la salinité	128
5.2.3.1	Échantillons préparés après des dialyses successives	128
5.2.3.2	Échantillons préparés à partir des suspensions non-dialysées	131
<b>5.3</b>	<b>Déformation des nanotubes d'imogolite à l'état solide</b>	<b>132</b>
5.3.1	Prédictions théoriques	132
5.3.2	Cas de poudres de nanotubes "individuels"	132
5.3.3	Cas de poudres de nanotubes organisés en fagots	136
<b>5.4</b>	<b>Résumé</b>	<b>144</b>

### 5.1 Introduction

Contrôler la morphologie et l'assemblage de nanoparticules à l'état solide constitue un objectif majeur pour des scientifiques du monde entier. De part leur morphologie, les imogolites représentent un système prometteur de nanobriques pour de potentielles utilisations industrielles, telles que les matériaux polymères, le stockage de gaz, la séparation moléculaire ou la catalyse. Toutefois, ces applications sont fortement dépendantes du type d'organisation du matériau final. Ainsi, une utilisation de ces nanotubes comme renforts dans des polymères nécessitera un maintien de l'état dispersé des imogolites. À l'inverse, l'organisation des nanotubes est fondamentale pour la réalisation de membranes nanostructurées.

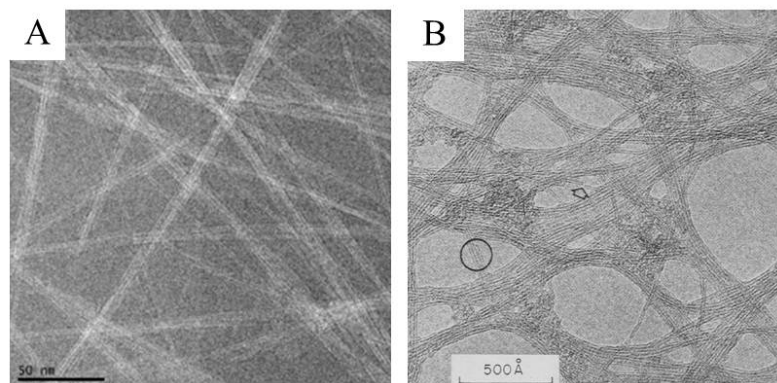
Nous avons vu dans le chapitre 3 qu'il était possible d'obtenir des nanotubes d'imogolite mono- ou bi-parois, parfaitement dispersés en suspension. *A contrario*, la majorité des études réalisées sur des poudres d'imogolite a révélé que ces derniers s'assemblaient en fagots, de taille variable néanmoins, à l'état solide. Actuellement, il n'existe pas d'étude systématique des paramètres pertinents permettant de contrôler la qualité de l'association des nanotubes en fagots et l'impact de cette association sur leurs propriétés. Il a été envisagé que la présence d'une charge de surface positive pouvait être à l'origine de cet auto-assemblage en fagots [102]. Dans ce contexte, nous montrerons dans ce chapitre comment, en contrôlant la préparation post-synthèse, les poudres d'imogolite peuvent être constituées préférentiellement (*i*) de tubes que nous dirons "individuels" en ce sens que, comme les baguettes que l'on jette d'un jeu de mikado, ils ne sont pas organisés les uns par rapport aux autres ou (*ii*) de tubes bien organisés en fagots sur un réseau hexagonal bidimensionnel. Nous nous intéresserons ensuite dans la deuxième partie de ce chapitre au changement de forme des nanotubes d'imogolite, et plus particulièrement pour les tubes mono-parois, connus dans la littérature comme étant des objets cylindriques, mais facilement déformables. En particulier, nous montrerons pour la première fois l'hexagonalisation de la base des ces nanotubes quand ils sont assemblés en gros fagots.

### 5.2 Contrôle de l'organisation des nanotubes à l'état solide

#### 5.2.1 Des organisations diverses

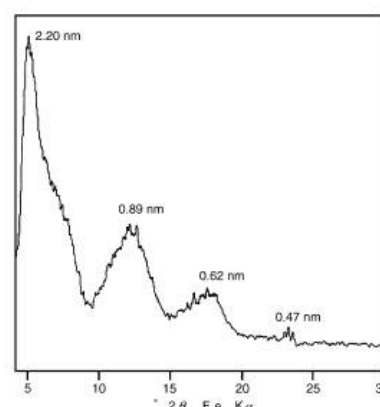
Dans la littérature, l'organisation en phase solide des nanotubes d'imogolite, principalement pour des AlSi, a été explorée en couplant microscopie électronique à transmission et diffraction électronique ou des rayons X, donnant des résultats très variables d'une étude à l'autre. La Fig. 5.1 présente ainsi deux exemples typiques d'images TEM sur des poudres d'imogolite AlSi. Les échantillons apparaissent constitués de nanotubes qui forment, soit des petits agrégats de 3-4 tubes (Fig. 5.1(A)) [91, 137, 151], soit de gros fagots de plus d'une trentaine de nanotubes (Fig. 5.1(B)) [38, 39, 97, 152]. Les mesures de diffraction des rayons X (Fig. 5.2) révèlent des réflexions plus ou moins larges. Certains auteurs proposent que les tubes sont assemblés sur un réseau hexagonal bidimensionnel caractérisé par un angle  $\alpha = 60^\circ$  [101, 131]. D'autres auteurs suggèrent plutôt une organisation des nanotubes sur un réseau non hexagonal ( $\alpha \neq 60^\circ$ ) [137, 153]. Avec des protocoles de synthèse identiques, cette variabilité dans l'organisation des nanotubes à l'état solide pourrait être liée à la méthode de purification post-synthèse : une augmentation du *pH* ou de la salinité est souvent introduite [32, 45] afin de séparer les nanotubes de

la suspension. Cela conduit à la formation de gels floconneux d'imogolite [32], qui sont ensuite séchés ou lyophilisés. L'existence de ces gels suggère une interaction non négligeable entre les tubes, conduisant à la formation de structures plus ou moins agrégées. Les effets d'interactions entre les nanotubes sont, au moins en partie, à l'origine du mécanisme d'organisation en fagots.



**Fig. 5.1** – Images TEM de nanotubes AlSi structurés en fagots de tailles différentes. (A) Imogolite synthétique d'après Kang *et coll.* [137]. (B) Imogolite naturelle d'après Wada *et coll.* [38].

**Fig. 5.2** – Exemple de diagramme de diffraction obtenue pour une poudre de fagots de nanotubes d'imogolite AlSi. D'après Tanni *et coll.* [101].



### 5.2.2 Charges de surfaces des imogolites

La formation de fagots de nanotubes dans les échantillons naturels et synthétiques a conduit les scientifiques à s'intéresser aux propriétés de surface des imogolites par des mesures de titration et de mobilité électrophorétique. L'imogolite synthétique AlSi présente ainsi une capacité d'échange importante pour les ions  $Cl^-$  à  $pH$  acide ( $50 \text{ cmol.kg}^{-1}$ ,  $pH = 3.5$ ) qui diminue lorsque le  $pH$  devient basique ( $30 \text{ cmol.kg}^{-1}$ ,  $pH = 8$ ) [154–156]. Il apparaît également que la capacité d'échange anionique dépend de la nature de l'anion. Ainsi, à  $pH$  équivalent, la quantité d'ions  $ClO_4^-$  est inférieure à celle des ions  $Cl^-$  [154]. Cette même étude fait l'hypothèse d'une intercalation des anions entre les tubes d'imogolite. Les mesures de mobilité électrophorétique sont globalement identiques quelle que soit l'étude (tableau 5.1) et montrent que l'imogolite est chargée positivement jusqu'à des  $pH > 10$  ( $3.10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$  à  $pH = 4$ ). Cette valeur de mobilité est d'autre part dépendante de la force ionique, *i.e.* de la concentration en sel, et augmente lorsque la force ionique diminue [157]. Les fagots de nanotubes d'imogolite, chargés positivement, se formeraient grâce aux effets d'écrantage par les anions.



Nature de l'imogolite	Point de Charge Nulle (PCN)	Mobilité $\times 10^{-4}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ )	Référence
AlSi synth	pH > 10	3	[157]
AlSi nat	pH = 9	3.5	[158]
AlSi synth	non observé	3.2	[159]
AlSi nat	non observé	3	[160]
AlSi synth	10.5	-	[161]

**Tab. 5.1** – Données bibliographiques sur le point de charge nulle (PCN) et la mobilité électrophorétique prise à  $pH = 4$ .

La valeur exacte du point de charge nulle (PCN) varie quant à elle entre les différentes études (tableau 5.1). Une explication pourrait venir de la présence plus ou moins importante de proto-imogolites dans les échantillons, altérant ainsi la valeur du PCN. En effet, Arancibia-Miranda *et coll.* [161] en mesurant la mobilité électrophorétique à différents moments de la synthèse, ont révélé que le PCN des nanoobjets présents en début de synthèse était à  $pH = 7$  puis évoluait jusqu'à  $pH = 10.5$  lors de la croissance des nanotubes AlSi. Les auteurs de cette étude interprètent ce résultat par la présence de proto-imogolites, initialement présentes dans la suspension, dont la surface est recouverte de groupements  $-SiOH$ . Au fur et à mesure de la formation des nanotubes, la contribution de ces groupements à la mobilité électrophorétique est de plus en plus réduite, décalant ainsi le PCN vers les  $pH$  basiques.

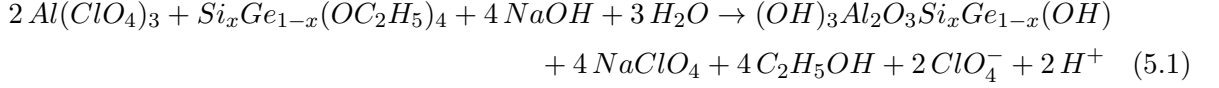
Afin d'identifier l'origine de la charge structurale dans les imogolites, Gustafsson [102] a proposé en 2001 un modèle permettant de reproduire le comportement de la mobilité électrophorétique de l'imogolite AlSi en fonction du  $pH$ . Il fait l'hypothèse d'une charge positive sur la surface externe des tubes d'imogolite AlSi et d'une charge négative sur leur surface interne. L'explication de l'affinité des hydroxyles externes pour les anions est basée sur la modification de la valence des liaisons  $Al - O$  du fait de la courbure de la couche octaédrique. Ainsi les distances  $Al - OH - Al$  sont légèrement plus courtes que les liaisons  $Al - O - Al$  du côté des tétraèdres de silicium. Selon ce modèle, chaque groupe  $Al_2OH$  porterait une charge partielle positive (+0.033) pour une structure d'imogolite contenant 10 unités structurales. Theng *et coll.* [155] ont trouvé une charge positive de +0.038 /  $Al_2OH$ , ce qui est en assez bon accord avec le modèle de Gustafsson.

Contrairement aux imogolites AlSi, il n'existe actuellement aucune étude expérimentale sur la charge de surface ou la mobilité électrophorétique pour les analogues AlGe. Lourenço *et coll.* [83] ont conclu récemment, sur la base de calculs SCC-DFT (Self-Consistent Charge Density-Functional Theory), que les nanotubes d'imogolite mono- et double-parois à base de germanium présentaient eux aussi des charges positives sur leur surface externe et négatives sur celle interne. Nous montrerons dans la suite de ce chapitre que la charge de surface positive des nanotubes d'imogolite est effectivement un paramètre important pour discuter de leur organisation.

### 5.2.3 Influence de la salinité

#### 5.2.3.1 Échantillons préparés après des dialyses successives

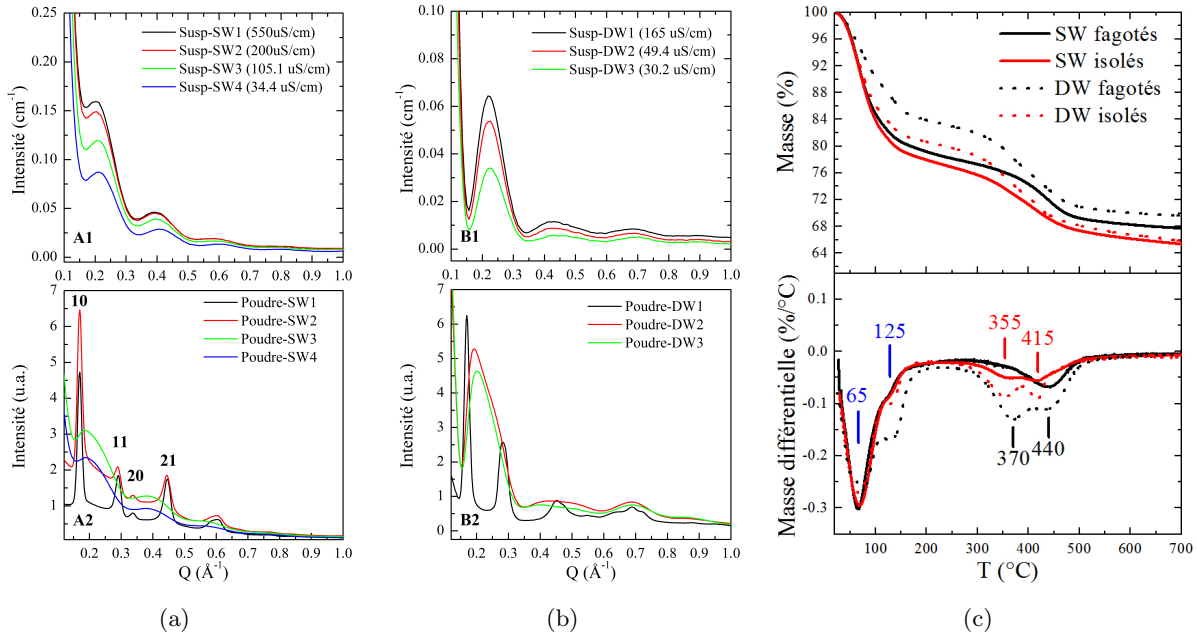
La synthèse des nanotubes d'imogolite a été décrite dans le chapitre 3. L'équation bilan de la réaction pour des nanotubes  $Si(Ge)$  peut s'écrire (voir Fig. 3.1 dans chapitre 3) :



avec  $x = Si/(Si + Ge)$ , le taux de substitution dans la couche tétraédrique. Cette équation bilan, bien que simpliste, masque les mécanismes complexes de formation des imogolites abordés dans le chapitre 1. Elle permet néanmoins de constater qu'une partie du perchlorate d'aluminium se retrouve sous forme d'un excès de  $NaClO_4$  et d'ions perchlorates  $ClO_4^-$ . Nous nous focaliserons dans cette partie sur la préparation post-synthèse des suspensions d'imogolite. Nous avons vu dans le chapitre 2 qu'après la synthèse, les suspensions de nanotubes sont dialysées avec des membranes ayant un seuil de coupure de 8-10 kDa afin d'éliminer les traces d'alcool, le sel et les résidus des espèces chimiques qui n'ont pas réagi. Ainsi, en ajustant le nombre de dialyses, on parvient à contrôler la quantité d'ions  $ClO_4^-$  (et donc la force ionique) dans la suspension. La mesure de la conductivité ionique de la suspension dialysée permet de suivre, qualitativement, l'évolution de la force ionique.

Pour cette étude, nous avons utilisé des suspensions de nanotubes d'imogolite mono- ( $C_{Al} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et double-parois ( $C_{Al} = 0.25 \text{ mol.L}^{-1}$ ) synthétisés avec un rapport d'hydrolyse  $R = 2$  [90]. À la fin de la synthèse, chaque solution mère est répartie dans plusieurs boudins de dialyse. Afin d'obtenir des taux de salinité décroissants, nous avons fait varier le nombre de dialyses de ces sous-quantités. Les mesures de diffusion des rayons X ont été effectuées sur l'ensemble des échantillons issus des deux batchs de synthèse (SW et DW). Les Fig. 5.3(a) et 5.3(b) représentent respectivement les diagrammes de diffusion X mesurés sur les suspensions et les poudres, ces dernières étant obtenues après séchage à température ambiante. Les conductivités ioniques des différentes suspensions sont indiquées dans les légendes des Fig. 5.3(a)(A1) et 5.3(b)(B1).

Les positions des minima des diagrammes de diffusion des suspensions à base de nanotubes mono- et double-parois restent inchangées quelle que soit la conductivité de la suspension. Par contre, l'intensité absolue de diffusion diminue d'environ un facteur 2 avec la diminution de la conductivité. Cela s'explique simplement par le fait que la quantité de matière dans la suspension est moins importante pour les échantillons ayant la conductivité la plus faible. En effet, lors de la dialyse, l'équilibre osmotique conduit à une dilution de l'échantillon. À l'inverse, les diagrammes de diffusion des rayons X des poudres apparaissent fortement dépendants de la quantité d'ions perchlorate dans la suspension de départ. Pour des salinités élevées, les diagrammes présentent des pics de diffraction à  $Q = 0.169, 0.291, 0.337$  et  $0.445 \text{ \AA}^{-1}$ . Les positions relatives de ces pics sont cohérentes avec un arrangement des nanotubes en fagots sur un réseau hexagonal bidimensionnel, le premier pic correspondant à la réflexion  $hk = 10$ . Pour ce type d'arrangement à assez longue portée, le paramètre de maille  $a$  peut être déterminé en utilisant l'eq. (2.15), présentée dans le chapitre 2. Pour l'échantillon SW1, il vaut ainsi  $43 \text{ \AA}$ . Nous avons également discuté dans le chapitre 2 la variation de la position des pics  $Q_{hk}$  calculés par rapport à celle théorique et montré que les pics sont d'autant plus larges que le fagot contient peu de tubes. La largeur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) nous permet de déterminer le nombre moyen de tubes dans ces fagots (Fig. 2.9 du chapitre 2). Pour SW1 et SW2, cette largeur  $FWHM$  est de  $0.015 \text{ \AA}^{-1}$  ce qui équivaut à  $\sim 50$  tubes par fagot ; pour DW1, la largeur  $FWHM$  est de  $0.019 \text{ \AA}^{-1}$ . En revanche, pour les plus faibles conductivités, les courbes sont quasi-similaires à celles des suspensions, montrant que les nanotubes sont "individuels" (*i.e.* ne sont pas corrélés) dans la poudre. Ces résultats nous



**Fig. 5.3** – Diagrammes de diffusion X des suspensions (A1-B1) et poudres (A2-B2) de nanotubes d'imogolite AlGe (a) mono-parois et (b) double-parois. (c) Exemples de courbes ATG et DTG obtenues sur des poudres contenant des nanotubes individuels (courbes rouges) ou en fagots (courbes noires) pour des nanotubes mono- (courbes en traits pleins) et bi-parois (courbes en traits pointillés).

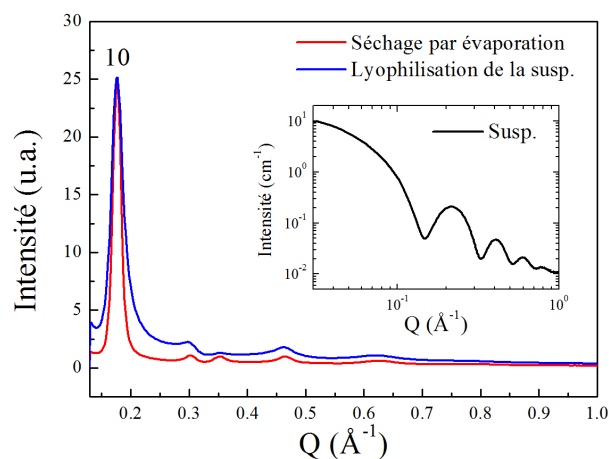
permettent de mettre en évidence que le contrôle de l'auto-assemblage des nanotubes dans la poudre est contrôlé par la force ionique des suspensions initiales. Ceci est à relier à la charge positive de la surface externe des nanotubes, compensée par les ions perchlorates  $ClO_4^-$  présents dans tous les échantillons (Fig. 3.7 du chapitre 3). À faible force ionique, les nanotubes se repoussent électrostatiquement, ne permettant pas la formation des fagots, tandis que pour des forces ioniques plus élevées, la charge de surface des tubes est écrantée par les ions perchlorates  $ClO_4^-$  et les nanotubes d'imogolite s'auto-organisent sur un réseau bi-dimensionnel.

Le suivi thermique de la perte de masse des poudres de nanotubes d'imogolite mono- et double-parois, individuels et fagotés, est effectué de la même manière sur tous les échantillons (sous atmosphère d'azote, avec une rampe en température de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Le résultat de ce traitement est présenté dans la Fig. 5.3(c). Les courbes DTG montrent que tous les échantillons présentent deux pics endothermiques autour de  $65$  et  $125\text{ }^\circ\text{C}$ , attribués au départ de l'eau (voir chapitre 6 pour plus d'informations). La déshydratation ne dépend pas de la nature mono- ou double-parois des nanotubes d'imogolite AlGe. Les deux pertes de masse suivantes, à plus haute température, correspondent pour la première à la déshydroxylation des tubes et pour la seconde à la libération des molécules d'oxygène due à la décomposition des ions perchlorates en ions chlorures [162]. Elles ont lieu à des températures plus basses pour les tubes individuels ( $355$  et  $415\text{ }^\circ\text{C}$ ) que pour ceux fagotés ( $370$  et  $440\text{ }^\circ\text{C}$ ). L'assemblage en fagots protégerait donc de l'endommagement les nanotubes et les contre-ions emprisonnés entre eux.

Le mode de séchage des suspensions de nanotubes a également un impact sur la structure finale des nanotubes dans la poudre. Deux modes sont utilisés fréquemment pour déshydrater les imogolites : (i) le séchage standard à température ambiante ou dans une étuve, (ii) la lyophilisation. Pour cette deuxième approche, la suspension est brutalement congelée dans l'azote

liquide. L'échantillon est ensuite placé dans une enceinte sous vide à  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  afin de conduire à la sublimation de la glace. Afin d'étudier le rôle du mode de séchage sur la structure des poudres, deux poudres issues d'une même suspension de nanotubes d'imogolite mono-parois de salinité importante ont été préparées par séchage par évaporation et par lyophilisation. La Fig. 5.4 présente les diagrammes de diffusion X de ces deux poudres, normalisés à l'intensité du pic 10.

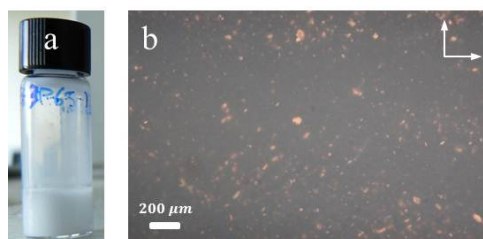
**Fig. 5.4** – Diagrammes de diffusion X de poudres préparées en évaporant et en lyophilisant une suspension de nanotubes d'imogolite mono-parois de salinité importante. En insert : diagramme de diffusion de la suspension en échelle log-log.



La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est plus importante dans le cas de la préparation par lyophilisation. L'ajustement par une gaussienne de la largeur des pics nous permet d'obtenir des valeurs de  $FWHM$  égales à  $0.013\text{ }\text{Å}^{-1}$  (pour le séchage par évaporation) et  $0.017\text{ }\text{Å}^{-1}$  (préparation par lyophilisation) du pic 10. La poudre obtenue par séchage par évaporation contient 50-60 tubes/fagot, alors que celle obtenue par lyophilisation contient 30-40 tubes/fagot environ (voir Fig. 2.9 du chapitre 2). Les deux modes de séchage conduisent donc à la formation de fagots mais de tailles différentes. À noter que le changement de la vitesse de séchage par évaporation (augmentation de la température) donnent des tailles de fagots équivalentes (voir section 5.3.3).

### 5.2.3.2 Échantillons préparés à partir des suspensions non-dialysées

La synthèse des nanotubes d'imogolite en fortes concentrations conduit à la formation d'une phase fluide blanchâtre dans le récipient de synthèse. Les observations au microscope optique polarisant révèlent la présence de larges agrégats biréfringents, au sein desquels les nanotubes présentent une orientation préférentielle (Fig. 5.5).



**Fig. 5.5** – Suspension non dialysée d'imogolite AlGe mono-paroi ( $C_{Al} = 1\text{ mol.L}^{-1}$ ) observée (a) macroscopiquement et (b) sous microscope optique polarisant entre polariseurs croisés. La suspension est contenue dans un capillaire plat ( $0.2 \times 2\text{ mm}^2$ ).

La conductivité ionique de cette phase est particulièrement grande, de l'ordre de la dizaine

de  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Deux échantillons ont été préparés dans de telles conditions de synthèse. Les deux échantillons 1 et 2 ont été synthétisés en utilisant la même concentration en aluminium égale à  $C_{Al} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , mais des rapports  $R' = Al/Ge$  égaux à 2 et 2.3 respectivement. Les suspensions obtenues ont été analysées en détail par diffusion des rayons X. Deux mesures ont été effectuées sur chaque échantillon, la première dans la phase liquide blanchâtre non dialysée et la seconde dans la suspension après dialyse. L'échantillon obtenu à  $R' = 2$  contient uniquement des tubes mono-parois (échantillon 1 : SW) alors que la synthèse effectuée à  $R' = 2.3$  a donné un mélange de tubes mono- et double-parois (échantillon 2 : SW/DW).

Les diagrammes de diffusion X des liquides blanchâtres (Fig. 5.6) montrent la formation *dans la phase liquide* de fagots de grandes tailles là encore sur un réseau hexagonal bidimensionnel. Comme précédemment (Fig. 5.3), l'indexation des pics de diffraction de l'échantillon 1 donne un paramètre de maille de 51 Å. Pour l'échantillon 2 par contre, les pics de diffraction du liquide blanc correspondent à deux paramètres de maille distincts ( $a = 50$  et  $56$  Å). La présence dans cet échantillon de deux populations de nanotubes (SW et DW) explique ces deux valeurs de  $a$  et nous avons donc la formation distincte de fagots de tubes mono- ou bi-parois. Soulignons qu'il ne s'agit pas ici d'une phase de type cristal-liquide, où la distance tube-tube est de quelques centaines de nanomètres mais plutôt d'agrégats où la distance inter-tubes est comparable à leur diamètre (SW =  $40.6 \text{ \AA}^{-1}$ ; DW =  $43.4 \text{ \AA}^{-1}$ ), ceci étant probablement dû à l'écrantage très important des effets de répulsion électrostatique entre tubes à forte salinité.

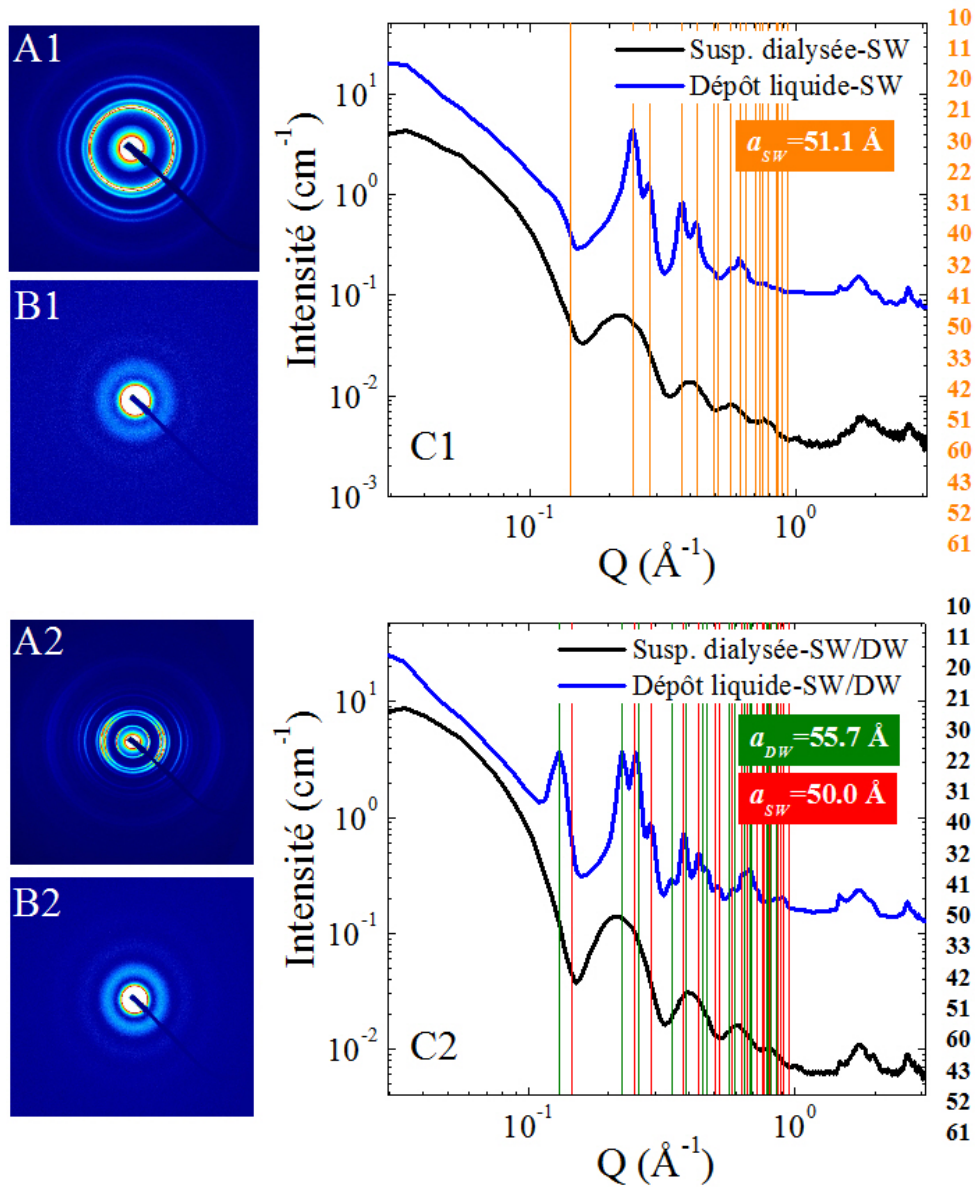
### 5.3 Déformation des nanotubes d'imogolite à l'état solide

#### 5.3.1 Prédictions théoriques

Des études de dynamique moléculaire effectuées sur des imogolites AlSi hydratées ou sèches prédisent que, malgré le fait qu'un nanotube soit formé par "plusieurs couches" d'atomes, sa structure tubulaire est facilement déformable [135, 163, 164]. Ces modélisations, réalisées pour des nanotubes individuels ou assemblés en petits fagots, montrent une ovalisation de leur base. De plus, les calculs énergétiques de Guimarães et co-auteurs [76] et de Konduri et co-auteurs [80, 81] indiquent des fréquences de respiration radiale de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$  seulement, soit au maximum une centaine de degrés Kelvin. Enfin, selon Konduri *et coll.* [81], la constante de raideur associée à la liaison  $GeO$  serait environ deux fois plus faible de celle associée à la liaison  $SiO$ . Cela rendrait les nanotubes AlGe mono-parois plus déformables que ceux à base de silicium. À notre connaissance, la déformation des nanotubes d'imogolite n'a pas été reportée expérimentalement, ni pour ceux à base de silicium ni pour ceux à base de germanium. Nous avons entrepris de réaliser une étude expérimentale poussée des diagrammes de diffusion X des nanotubes mono- et bi-parois AlGe, pour étudier leur déformation éventuelle. Nous tirerons ici partie de la maîtrise que nous avons développée de leur organisation (ou non) en fagots.

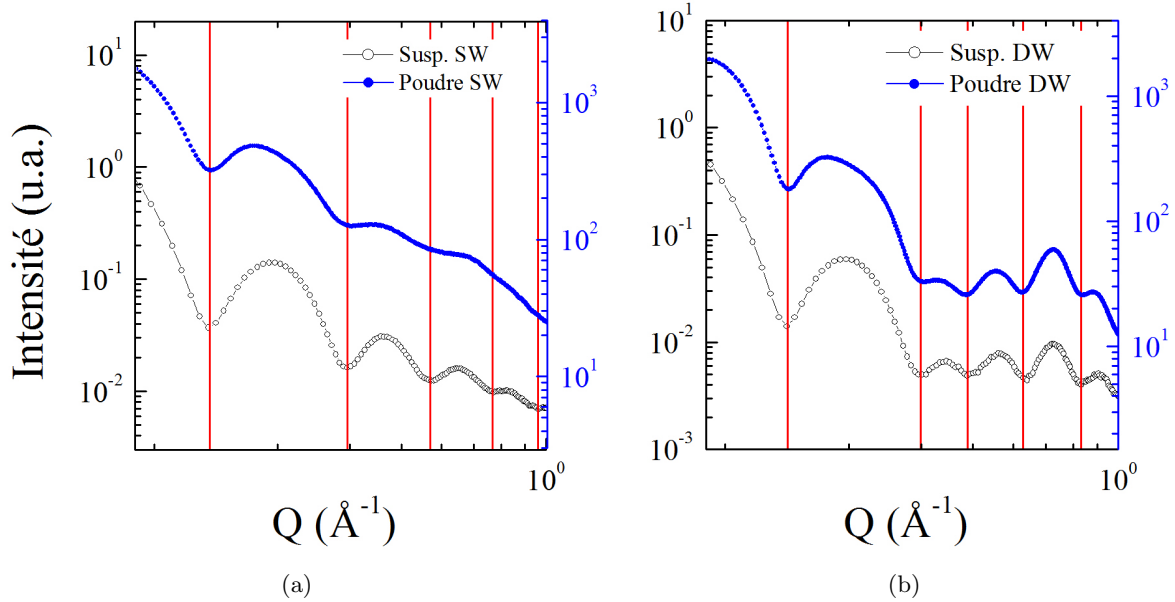
#### 5.3.2 Cas de poudres de nanotubes "individuels"

La Fig. 5.7 présente une comparaison des courbes de diffusion des rayons X des suspensions et des poudres où les tubes sont dits "individuels" *i.e.* ne sont pas corrélés au sein de fagots (poudres obtenues à partir des solutions de faible salinité). Les positions des minima (indiquées par des lignes verticales sur la Fig. 5.7) sont inchangées dans les cas des nanotubes mono-parois



**Fig. 5.6** – Clichés et diagrammes de diffusion des rayons X de deux échantillons : l'échantillon 1 correspond à des nanotubes AlGe SW et l'échantillon 2 à un mélange SW et DW ( $C_{Al} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $R' = Al/Ge = 2$  et  $2.3$  respectivement). Clichés DRX de la suspension (A1) avant dialyse (liquide blanchâtre) et (B1) après dialyse de l'échantillon 1. (C1) Regroupements radiaux des clichés A1 et A2. Idem pour l'échantillon 2 en A2, B2 et C2. Les traits verticaux sur les graphes C1 et C2 se réfèrent, de gauche à droite, aux positions  $hk$  théoriques des pics de diffraction, correspondant, du haut vers le bas, aux doublets d'entiers figurant sur une colonne verticale à la droite des courbes DRX ;  $a_{SW}$  et  $a_{DW}$  sont les paramètres de maille du réseau hexagonal 2D formé par les nanotubes SW et DW respectivement.

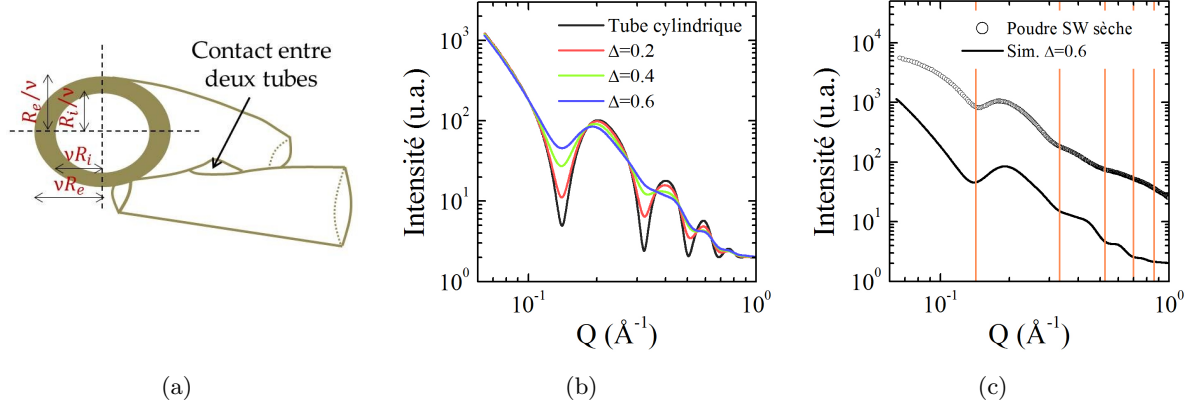
comme de ceux bi-parois. Par contre, ces minima sont nettement moins creusés pour la poudre que pour la suspension dans le cas des nanotubes mono-parois (Fig. 5.7(a)), alors qu'ils restent bien creusés pour la poudre de nanotubes double-parois (Fig. 5.7(b)). Nous allons montrer que l'atténuation des minima dans le cas des tubes mono-parois résulte d'effets de déformation de ces tubes lorsqu'ils sont "au contact" dans la poudre. Dans le cas des nanotubes double-parois, cette atténuation n'est pas observée : ils apparaissent donc moins déformables.



**Fig. 5.7** – Diagrammes de diffusion X des suspensions de nanotubes d'imogolite AlGe et des poudres correspondantes, pour des nanotubes "individuels" au sein de la poudre. (a) Nanotubes mono-parois ; (b) Nanotubes double-parois. Les traits rouges repèrent les positions des minima.

Nous proposons dans la suite de cette section d'étudier en détail la déformation des tubes mono-parois en proposant un modèle de diffusion des rayons X par des nanotubes ovalisés. Après séchage par évaporation à température ambiante, les tubes d'imogolite s'aggrègent en poudre. La salinité de la suspension étant faible, les tubes présentent un désordre tridimensionnel. Une comparaison simple serait de les visualiser comme les bâtonnets d'un jeu de mikado, enchevêtrés de façon aléatoire. Sous l'effet des interactions intertubes, les tubes "en contact" peuvent s'ovaliser, comme illustré sur la Fig. 5.8(a).

Nous imaginons donc que la section d'un tube sera plus ou moins ovalisée, localement, s'il "intersecte" un autre tube. Pour discuter les diagrammes de diffusion des rayons X expérimentaux, nous utiliserons un modèle simplifié où chaque tube est ovalisé de manière uniforme sur toute sa longueur mais où l'ovalisation peut varier d'un tube à l'autre. Le calcul de l'intensité diffusée est effectué dans le cadre de l'approximation homogène, valable pour  $Q \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour un nanotube cylindrique de référence de rayons interne et externe  $R_i$  et  $R_e$ , on considèrera des nanotubes elliptiques dont les dimensions sont  $(\frac{R_i}{\nu}, \frac{R_e}{\nu})$  dans une direction et  $(\nu R_i, \nu R_e)$  dans la direction orthogonale, comme indiqué sur la Fig. 5.8(a). La surface de la base reste ainsi constante (la surface d'une ellipse de demi-axes  $a$  et  $b$  vaut  $S = \pi ab$ ).  $R_i = 13.8 \text{ \AA}$  et  $R_e = 20.3 \text{ \AA}$  sont les rayons interne et externe d'un tube AlGe mono-paroi au sein de la suspension. Le calcul détaillé de la diffraction par des nanotubes à base elliptique est présenté dans l'annexe C. On obtient



**Fig. 5.8** – (a) Forme elliptique due au contact des nanotubes d'imogolite mono-parois quasi-individuels au sein d'une poudre. (b) Diagrammes de diffusion des rayons X montrant l'effet de l'ovalisation des tubes selon la distribution Gaussienne de formes elliptiques considérée, caractérisée par sa largeur à mi-hauteur  $\Delta$ . (c) Courbes DRX expérimentale de la poudre sèche ( $T = 250$  °C) et calculée en utilisant  $\Delta = 0.6$ . Les traits orange verticaux repèrent les minima de la courbe DRX expérimentale.

l'expression suivante de l'intensité diffusée par une poudre de nanotubes individuels, supposés infiniment longs (au regard de la résolution expérimentale) et caractérisés par  $R_i$ ,  $R_e$  et  $\nu$  :

$$I(Q, \nu) \propto \frac{1}{Q} \times \tilde{\rho}_{imo}^2(Q) \times \int_0^{2\pi} d\varphi_{\vec{Q}} \left\{ \frac{R_e J_1(Q'_{\perp} R_e) - R_i J_1(Q'_{\perp} R_i)}{Q'_{\perp}} \right\}^2 \quad (5.2)$$

avec  $Q'_{\perp} = Q \cdot \sqrt{\nu^2 \cos^2 \varphi_{\vec{Q}} + \frac{1}{\nu^2} \sin^2 \varphi_{\vec{Q}}}$ .  $\tilde{\rho}_{imo}(Q)$  est le facteur de diffusion électronique dépendant de  $Q$  de l'imogolite, calculé comme la somme pondérée des facteurs de forme atomiques  $f_i(Q)$  de ses constituants, normalisé au nombre total d'électrons. Il s'écrit :

$$\tilde{\rho}_{imo}(Q) = \rho_{imo} \frac{f_{Ge}(Q) + 2f_{Al}(Q) + 7f_{O}(Q) + 4f_{H}(Q)}{118} \quad (5.3)$$

avec

$$\rho_{imo} = \frac{2 N_{Ge} \times \sum_k Z_k}{\pi T (R_e^2 - R_i^2)} \quad (5.4)$$

$Z_k$  étant le numéro atomique de l'atome  $k$ ,  $T$  la période le long de l'axe du nanotube et  $N_{Ge}$  le nombre d'atomes de germanium sur la hauteur  $T/2$ . Pour rendre compte des effets d'aplatissement variés de tubes, on utilisera une distribution Gaussienne  $G(\nu)$  centrée autour de  $\nu = 1$ , qui correspond au cas sans déformation, et caractérisée par sa largeur totale à mi-hauteur  $\Delta$  :

$$G(\nu) = \frac{2}{\Delta} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left\{ \frac{-4 \ln 2}{\Delta^2} (\nu - 1)^2 \right\}$$

L'intensité diffusée par une poudre formée par de tels tubes, non corrélés les uns par rapport aux autres, s'écrit :

$$I(Q) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu I(Q, \nu) G(\nu) \quad (5.5)$$



En pratique, l'intégration numérique sur  $\nu$  pourra être effectuée entre  $(1 - 2\Delta)$  et  $(1 + 2\Delta)$ <sup>1</sup>.

Nous avons jusqu'ici, compte-tenu des similitudes entre les diagrammes de diffusion X dans la phase solide et en solution, considéré les tubes comme individuels dans la phase solide. En réalité, la première oscillation du diagramme de diffusion X, autour de  $0.18 \text{ \AA}^{-1}$ , est légèrement asymétrique (Fig. 5.7). Comme discuté en détail dans le chapitre 3, ceci correspond à la formation de petits agrégats de nanotubes. Les tubes agrégés sont considérés indépendants pour leur orientation et leur position relative le long de leur axe : on multiplie donc simplement l'intensité par une fonction de structure  $S(Q)$  :

$$S(Q) = 0.3 + 0.7 \times (1. + J_0(Q.a))$$

La distance entre deux tubes appariés est choisie égale à  $a = 2 \times R_e + 1 = 41.6 \text{ \AA}$  dans les simulations. Un bon accord avec l'expérience est obtenu pour 30 % de tubes individuels et 70 % de tubes assemblés par paire. Notons que pour ces tubes, l'hypothèse simplificatrice que nous avons considérée d'une ovalisation sur toute la longueur est tout à fait justifiée.

Finalement, l'intensité calculée est convoluée à la résolution (Gaussienne de largeur totale à mi-hauteur  $\omega = 0.0135 \text{ \AA}^{-1}$ ) :

$$\tilde{I}(Q) = (I(Q) \times S(Q)) * R_G(Q) \quad (5.6)$$

avec

$$R_G(Q) = \frac{2}{\omega} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left\{ \frac{-4 \ln 2}{\omega^2} (Q - Q_0)^2 \right\}$$

La Fig. 5.8(b) montre l'évolution des diagrammes de diffusion X calculés en utilisant l'eq. (6.12) en fonction de la largeur à mi-hauteur  $\Delta$  caractéristique de la distribution de taille des ellipses. Quand  $\Delta$  augmente, donc la déformation des tubes s'accroît, les minima des courbes DRX sont de moins en moins creusés. En accord avec les simulations, le fait que les minima du diagramme de diffusion de la poudre des nanotubes AlGe SW soient moins creusés par rapport à ceux de la suspension dans la Fig. 5.7(a) montre que ces derniers se sont bien déformés suite au séchage. La Fig. 5.8(c) donne la courbe DRX expérimentale associée à la poudre sèche ( $T = 250 \text{ °C}$ ) et la simulation correspondante avec  $\Delta = 0.6$  rend compte de la courbe expérimentale. Notons néanmoins que le degré d'ovalisation, donné par la largeur totale à mi-hauteur  $\Delta$ , est surestimé. En effet, la déformation a lieu autour des zones de contact des nanotubes et est donc localisée. Il faudrait donc considérer dans le calcul des portions de tubes plus courtes, ce qui aurait pour effet d'atténuer les oscillations et permettrait donc de rendre compte de l'expérience avec une valeur plus faible de  $\Delta$ .

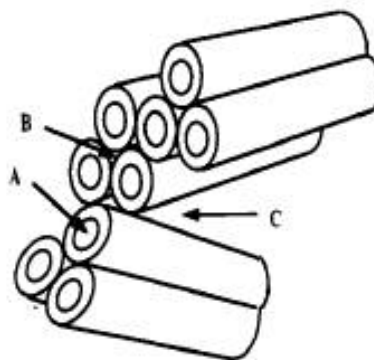
### 5.3.3 Cas de poudres de nanotubes organisés en fagots

Nous avons vu dans la section 5.2.3.1 que pour des salinités élevées, les nanotubes s'arrangent en fagots de grand diamètre ( $> 30$  tubes/fagot). Dans cette partie, nous nous intéresserons à la déformation des nanotubes d'imogolite AlGe mono-parois quand ils sont assemblés dans ces larges structures.

1.  $G(\nu)$  est inférieur à  $10^{-5}G(0)$  à l'extérieur de cet intervalle.

Les imogolites sont des nanoobjets hydrophiles du fait de la présence des groupements hydroxyles à l'intérieur comme à l'extérieur du nanotube. Lorsqu'ils sont assemblés en fagots, trois sites sont ainsi accessibles aux molécules d'eau : *i*) dans la cavité interne des tubes, *ii*) entre les nanotubes au sein du fagot et *iii*) à l'extérieur du fagot (Fig. 5.9) [152]. Ces différents sites sont donc susceptibles de contenir des molécules d'eau (voir chapitre 6).

**Fig. 5.9** – Sites potentiels pour l'adsorption de molécules dans un fagot de nanotubes. (A) Intra-tubes, (B) Inter-tubes, (C) Inter-fagots. D'après Ackerman *et coll.* [152].

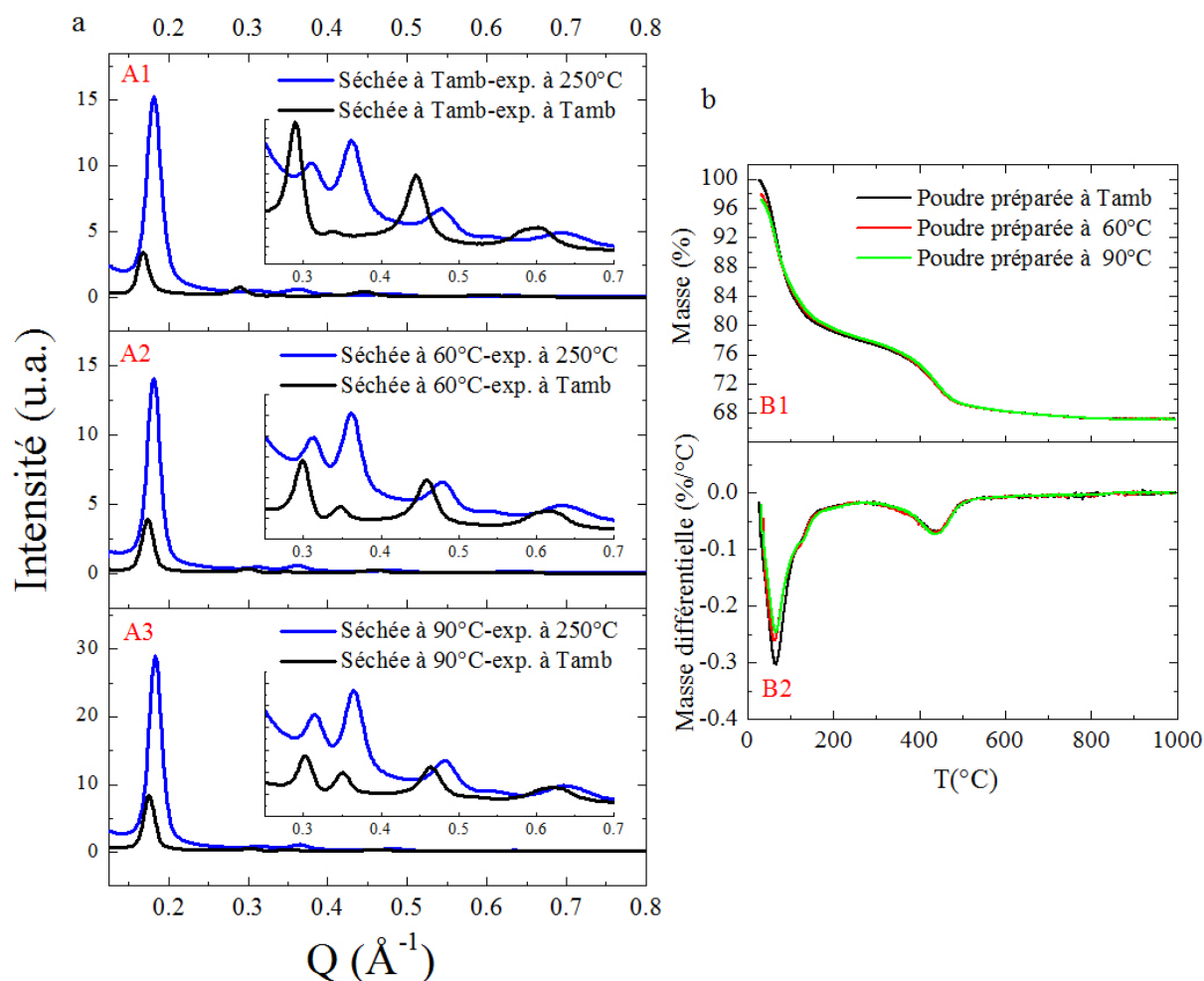


Pour illustrer l'effet de la présence de l'eau sur les courbes DRX, nous avons préparé 3 échantillons, issus de la même suspension ( $C_{Al} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $R(OH/Al) = 2$ ), en les séchant par évaporation à des températures différentes égales à  $T_{amb}$ ,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les mesures DRX réalisées à température ambiante (courbes noires de la Fig. 5.10(a)) sur les trois échantillons montrent des différences notables au niveau des positions de pics de diffraction et de leurs intensités relatives. Les mesures ATG et DTG (Fig. 5.10(b)) montrent que ces différences sont liées aux taux d'hydratation différents des échantillons : en normalisant les courbes ATG à la masse finale des échantillons, on observe des différences de masse à la température ambiante, qui se retrouvent au niveau du premier pic endothermique vers  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  sur les courbes DTG. Les mesures DRX effectuées à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  sur les trois échantillons (courbes bleues de la Fig. 5.10(a)) sont identiques. Elles correspondent à l'échantillon complètement déshydraté. Nous étudierons ici le diffractogramme obtenu à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , représentatif des nanotubes secs, sans eau additionnelle.

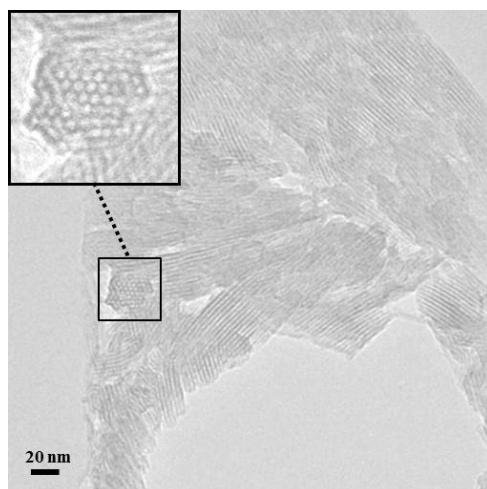
Le diffractogramme obtenu à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  présente plusieurs pics de diffraction à  $Q_{hk} = 0.184, 0.315, 0.365$  et  $0.484 \text{ \AA}^{-1}$  attribués aux réflexions 10, 11, 20 et 21 provenant de l'arrangement des nanotubes sur un réseau hexagonal bidimensionnel. Cette organisation est en outre illustrée par des observations en microscopie électronique. Nous avons pu obtenir un cliché sur une coupe orthogonale à l'axe d'un fagot de nanotubes, révélant ainsi l'arrangement des nanotubes en réseau hexagonal (Fig. 5.11).

À partir des positions des pics  $Q_{hk}$ , le paramètre de maille associé à cette organisation est de  $39.7 \text{ \AA}$ . Théoriquement la distance entre les centres de deux nanotubes cylindriques adjacents au sein du même fagot doit être supérieure à deux fois leur rayon externe ( $2R_e = 40.6 \text{ \AA}$ ). De plus, un rayon effectif plus grand doit même être considéré si on prend en compte la taille des anions perchlorate intercalés entre les nanotubes. Or la valeur du paramètre de maille obtenu expérimentalement est nettement inférieure. Ce résultat indique donc que les nanotubes n'ont plus une forme cylindrique.

Le modèle utilisé pour rendre compte de la déformation des nanotubes perpendiculairement à leur axe dans le cas d'imogolites déshydratées et assemblées en gros fagots est présenté sur la Fig. 5.12(a). Nous avons supposé que la section de nanotubes au sein de la poudre consiste en une surface hexagonale arrondie, qui respecte la symétrie hexagonale du réseau 2D. Les parties

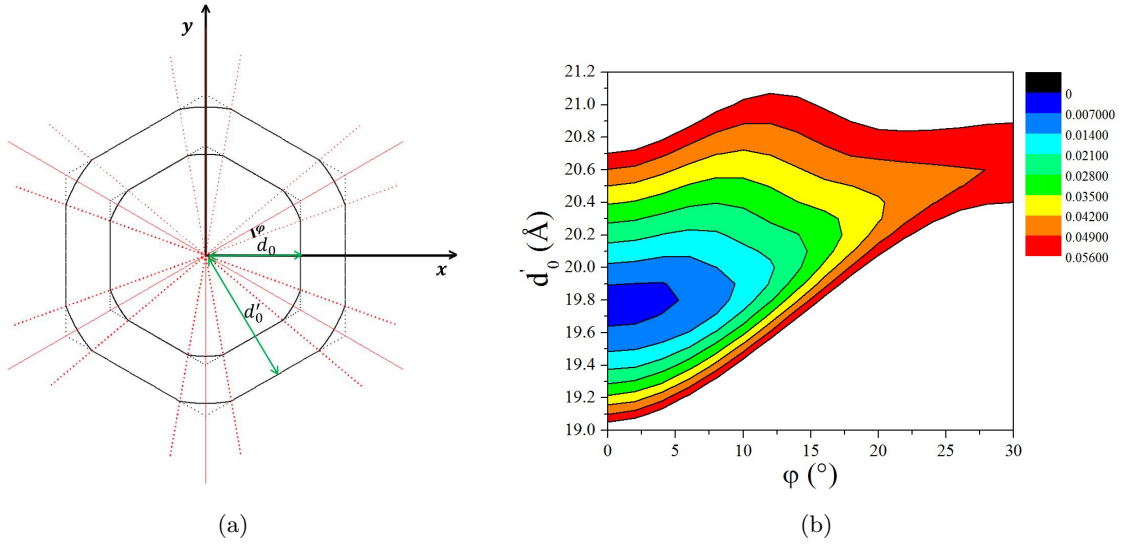


**Fig. 5.10** – (a) Courbes DRX des échantillons de nanotubes d'imogolite AlGe SW organisés en gros fagots, obtenus en séchant la suspension correspondante à (A1) Tamb, (A2) 60 °C et (A3) 90 °C par évaporation. Les courbes DRX en trait noir sont mesurées à Tamb et celles en bleu après séchage des poudres à 250 °C. (b) Courbes (B1) ATG et (B2) DTG correspondantes, normalisées à la masse finale des poudres de l'état complètement sec.



**Fig. 5.11** – Image TEM d'une poudre déshydratée de nanotubes d'imogolite AlGe mono-parois ( $C_{Al} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $R(OH/Al) = 2$ ) emprisonnée entre deux résines (voir détails de préparation dans chapitre 2). Le zoom montre une coupe orthogonale à l'axe d'un fagot de nanotubes.

arrondies ont un angle d'ouverture de  $2\varphi$  ( $\varphi \in [0, 30^\circ]$ ) et les parties plates intermédiaires sont caractérisées par les distances interne  $d_0$  et externe  $d'_0$ . Quand  $\varphi = 30^\circ$ , le nanotube est cylindrique ( $R_i = d_0$  et  $R_e = d'_0$ ), alors que le tube devient parfaitement hexagonal quand  $\varphi = 0$ . Une déformation de la base du nanotube qui ne respecterait pas la symétrie hexagonale est à exclure. En effet, une telle déformation impliquerait soit une distorsion du réseau par rapport au cas hexagonal bidimensionnel déterminé expérimentalement (par l'indexation des pics de diffraction), soit l'introduction d'un désordre orientationnel des tubes dans le plan perpendiculaire à leur axe, conduisant à l'augmentation du paramètre de maille, en contradiction avec la détermination d'une valeur plus petite que celle prévue pour les nanotubes cylindriques.



**Fig. 5.12** – (a) Modélisation d'un nanotube d'imogolite mono-paroi déformé dans le cadre de l'approximation homogène. (b) Variation de l'écart type  $\Delta'$  en fonction de  $d'_0$  et  $\varphi$  pour une surface constante  $S = 830 \text{ \AA}^2$ .

Les pics de diffraction de la courbe expérimentale de la poudre sèche sont ajustés par des fonctions Gaussiennes. Les intensités maximales  $I_{exp}$  des pics 10, 11, 20, 21 et 22/31 (qui se recouvrent car très proches) sont notées par des nombres entiers allant de 0 à 4. Pour  $i = 1$  à 4 (correspondant à  $hk = 11, 20, 21, 22/31$ ), on définit  $r_{exp}[i] = \frac{I_{exp}[i]}{I_{exp}[0]}$ . Les intensités sont renormalisées à l'intensité du pic le plus intense ( $hk = 10$ ) afin de minimiser la contribution du bruit de fond. Le formalisme que nous avons développé pour le calcul des courbes DRX est similaire à celui utilisé dans la ref. [165]. Brièvement, pour une poudre de fagots de tubes, l'intensité diffractée s'écrit :

$$I(Q) \propto \frac{\tilde{\rho}_{imo}^2(Q)}{Q} \int_0^{2\pi} d\varphi_{\vec{Q}} \left[ \left| F_{\varphi, d_0, d'_0}(\vec{Q}_{\perp}) \right|^2 \cdot \sum_{i,j \in \text{fagot}} \cos(\vec{Q}_{\perp} \cdot \vec{R}_{ij}) \right] \quad (5.7)$$

Dans cette équation, le terme de somme correspond au facteur de structure, où les vecteurs  $\vec{R}_{ij}$  joignent les centres de tubes  $i$  et  $j$  au sein du même fagot dans le plan perpendiculaire à son axe,  $Q$  est le module du vecteur d'onde  $\vec{Q}$ ,  $\vec{Q}_{\perp}$  est sa composante dans le plan perpendiculaire à l'axe du fagot et  $\varphi_{\vec{Q}}$  est l'angle entre  $\vec{Q}_{\perp}$  et l'axe  $x$  de l'espace réciproque. Le facteur de forme  $F_{\varphi, d_0, d'_0}(\vec{Q}_{\perp})$  est la transformée de Fourier géométrique de la surface de l'hexagone arrondi (cal-

cul détaillé dans l'annexe D) et  $\tilde{\rho}_{imo}(Q)$  est définie par l'eq. (5.3). Les intensités DRX calculées dépendent de trois paramètres  $\varphi$ ,  $d_0$  et  $d'_0$  ou, de manière équivalente  $\varphi$ ,  $d'_0$  et  $S$ , où

$$S = 6 \left( d_0'^2 - d_0^2 \right) \left[ \frac{\varphi}{\cos^2 \left( \frac{\pi}{6} - \varphi \right)} + \tan \left( \frac{\pi}{6} - \varphi \right) \right] \quad (5.8)$$

est la surface du nanotube de la Fig. 5.12(a), avec  $\varphi$  en radians.

Nous proposons une méthode systématique pour déterminer la forme des nanotubes, permettant le meilleur ajustement des données expérimentales. Pour chaque valeur du triplet des paramètres  $\varphi$ ,  $d'_0$  et  $S$ , nous calculons l'intensité DRX numériquement à l'aide d'un programme que nous avons développé, et qui nous donne les intensités maximales calculées  $I_{calc}[i]$  ( $i = 0 - 4$ ) autour des positions des pics de diffraction 10, 11, 20, 21 et 22/31. Le paramètre de maille du réseau hexagonal est fixé à la valeur déduite de la mesure expérimentale  $a = 39.7 \text{ \AA}$ . Les calculs sont effectués pour  $\sim 60$  tubes par fagot qui donnent des largeurs de pics similaires à celles expérimentales, comme illustré sur la Fig. 5.14.

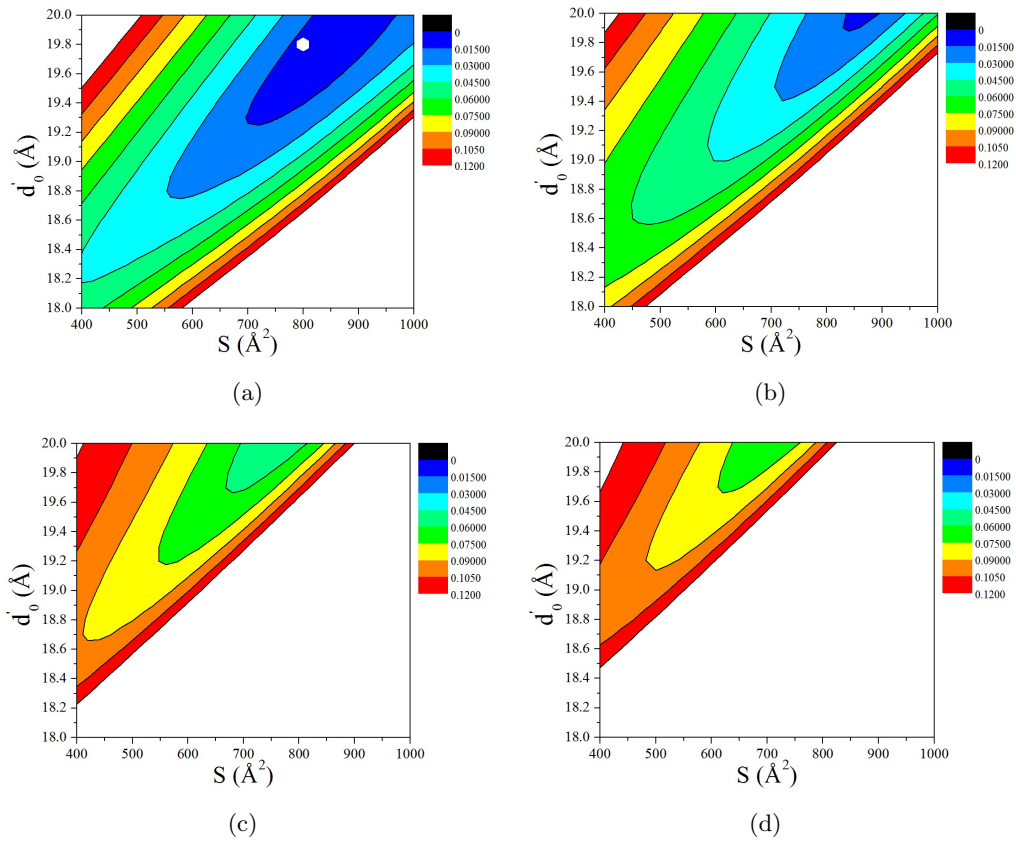
On définit pour  $i = 1 - 4$ ,  $r_{calc}[i] = \frac{I_{calc}[i]}{I_{calc}[0]}$ . La comparaison entre les données expérimentales et calculées est évaluée en utilisant l'écart type  $\Delta'(\varphi, d'_0, S) = \sqrt{\sum_{i=1}^4 (r_{exp}[i] - r_{calc}[i])^2}$ . La variation de cette quantité en fonction de la dimension externe  $d'_0$  de l'hexagone arrondi et de sa surface  $S$  est montrée dans la Fig. 5.13. On a choisi de montrer les cartographies correspondant aux cas limites relatifs aux demi-angles d'ouverture  $\varphi = 0$  (section hexagonale du nanotube : Fig. 5.13(a)) et  $\varphi = 30^\circ$  (section circulaire du nanotube : Fig. 5.13(d)), et les cas des sections intermédiaires de l'hexagone arrondi relatifs aux  $\varphi = 10$  (Fig. 5.13(b)) et  $20^\circ$  (Fig. 5.13(c)).

La valeur de l'écart type  $\Delta'$  augmente avec l'angle  $\varphi$ ; son minimum absolu est obtenu pour  $\varphi = 0$ , *i.e.* pour des nanotubes à base hexagonale. La surface du nanotube perpendiculairement à son axe se trouve égale à  $S \sim 800 \text{ \AA}^2$ . Cette surface effective est plus grande que celle d'un nanotube cylindrique individuel en solution  $S_0 = \pi (R_e^2 - R_i^2) \approx 700 \text{ \AA}^2$ . Cet excès est attribué à la présence des ions perchlorate à la surface des nanotubes dans la poudre sèche, qui correspondent, dans l'approximation homogène, à une couche extérieure de densité électronique autour du tube. La variation de  $\Delta'$  pour une surface constante  $S = 830 \text{ \AA}^2$  du nanotube<sup>2</sup>, en fonction de  $d'_0$  et de l'angle  $\varphi$ , est représentée par la Fig. 5.12(b). Le minimum absolu de  $\Delta'$  correspond à  $d'_0 = 19.8 \text{ \AA}$ , valeur compatible avec le paramètre de maille mesuré ( $a = 2 d'_0$ ).

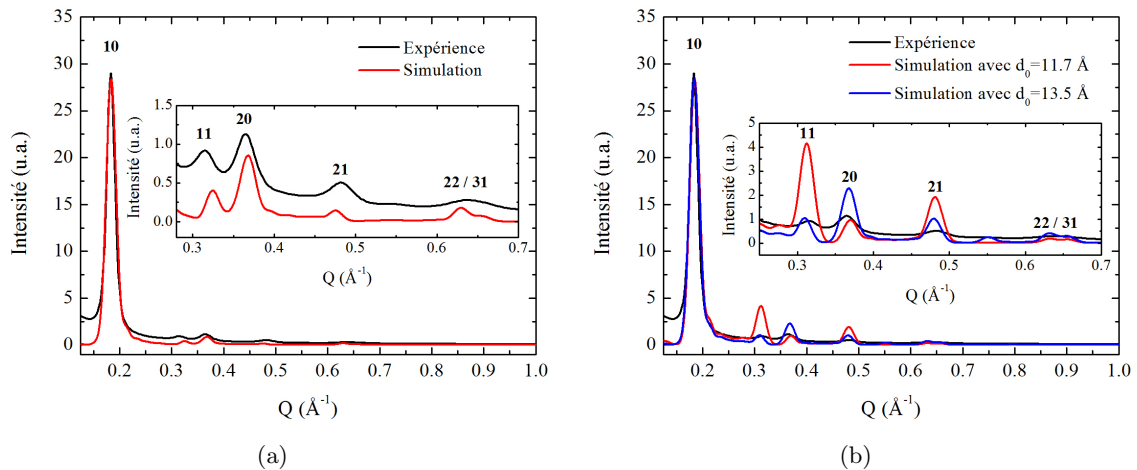
Pour illustrer la qualité de l'accord entre calcul et expérience, nous comparons sur la Fig. 5.14(a) les courbes DRX expérimentale et calculée, pour les nanotubes hexagonalisés. Des calculs similaires utilisant des nanotubes cylindriques sont représentés dans la Fig. 5.14(b). Deux cas sont particulièrement considérés : (i) surface constante, ce qui donne un rayon interne  $R_i = d_0 = 11.7 \text{ \AA}$  et (ii) minimum absolu de  $\Delta'$ , qui donne  $R_i = d_0 = 13.5 \text{ \AA}$ . Notons que ce dernier ne peut pas être un cas physique, en effet il donne une surface  $S = 660 \text{ \AA}^2$  même plus faible que  $S_0$  des tubes "non-habillés" par les ions perchlorates. Comme déjà illustré avec la fig. 5.13(a), la forme cylindrique ne permet pas de reproduire les intensités expérimentales.

En résumé, la comparaison entre les courbes DRX expérimentale et calculées montre sans ambiguïté que les nanotubes d'imogolite mono-parois assemblés en gros fagots sur un réseau

2. Cette surface correspond à un rayon externe  $R_e$  augmenté de  $1 \text{ \AA}$ . En effet, un ion perchlorate, dont la taille typique égale à  $\sim 2 \text{ \AA}$ , est emprisonné entre les nanotubes au sein du fagot, participant ainsi à l'augmentation de la densité électronique sur la paroi externe de chaque tube.



**Fig. 5.13** – Évolution de l'écart type  $\Delta'$  en fonction de  $d'_0$  et de la surface  $S$  pour (a)  $\varphi = 0^\circ$  (section hexagonale du nanotube), (b)  $\varphi = 10^\circ$ , (c)  $\varphi = 20^\circ$  et (d)  $\varphi = 30^\circ$  (section circulaire du nanotube).



**Fig. 5.14** – Courbes DRX expérimentale et calculées d'une poudre complètement déshydratée de nanotubes d'imogolite mono-parois assemblés en fagots formés par  $\sim 60$  tubes. (a) Le calcul est effectué pour  $\varphi = 0^\circ$  (forme hexagonale de la base de tube),  $d_0 = 12.7 \text{ \AA}$ , et  $d'_0 = 19.8 \text{ \AA}$  ( $S \approx 830 \text{ \AA}^2$ ), correspondant au symbole hexagonal blanc sur la Fig. 5.13(a). (b) Le calcul est effectué en utilisant  $\varphi = 30^\circ$  (forme circulaire de la base de tube),  $d'_0 = 19.8 \text{ \AA}$  et ceci pour deux valeurs de  $d_0$  :  $11.7 \text{ \AA}$  et  $13.5 \text{ \AA}$ .

hexagonal bidimensionnel sont fortement déformés, passant d'une forme cylindrique initiale (en suspension) à une forme hexagonale. À notre connaissance, notre étude fournit la première preuve expérimentale d'une telle déformation d'un nanotube d'imogolite. Cette étude a donné lieu à une publication à J. Phys. Chem. C [136].

Comme indiqué dans le chapitre 1, les nanotubes de carbone et d'imogolite peuvent être considérés comme des archétypes des nanotubes organiques et inorganiques, respectivement. La déformation des NTCs a été bien décrite dans la littérature [166, 167]. La déformation des NTCs dans le plan perpendiculaire à leur axe dépend de leur diamètre, de la pression externe appliquée et de la façon dont ils sont organisés. En particulier, à pression atmosphérique, les NTCs organisés sur un réseau hexagonal peuvent adopter une forme hexagonale arrondie pour un diamètre de 17 Å [168], alors qu'ils sont parfaitement circulaires pour un diamètre de 14 Å [169]. Au-delà d'un diamètre de quelques nm, les nanotubes collapsent [170]. Un riche diagramme de phase a été proposé par Sluiter et Kawazoe sur la déformation des NTCs [171]. Les déformations des NTCs résultent à la fois des interactions inter-tubes et de l'élasticité intra-tube. Dans le cas des nanotubes d'imogolite, les interactions entre les tubes ne sont pas encore suffisamment comprises dans la littérature pour permettre une telle analyse. En particulier, bien que le rôle des contre-ions dans le phénomène de fagotisation ait été souligné par Gustaffson [102], l'effet des sels n'a pas été pris en compte dans les simulations [135, 163]. On peut néanmoins noter que les modes de respiration radiale calculés pour des nanotubes d'imogolite sont des modes à assez basse fréquence, de quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$  [76, 81]. Nous montrons en effet expérimentalement, par diffusion des rayons X, que les nanotubes d'imogolites AlGe à paroi simple sont facilement déformables, de l'ovalisation de leur base pour des tubes isolés à leur hexagonalisation lorsqu'ils sont assemblés en gros fagots. En outre, comme noté dans la ref. [172] pour les imogolites AlSi, les parois des nanotubes peuvent contenir différents types de défauts de structures résultant de lacunes atomiques. Ces défauts/lacunes, s'ils sont présents dans les analogues AlGe, pourraient jouer un rôle dans la déformation des nanotubes. Des simulations atomistiques seraient utiles pour comprendre les distorsions locales associées à l'hexagonalisation de tubes.

La déformation des nanotubes AlGe mono-parois a été étudiée de manière détaillée dans ce chapitre. Une étude complémentaire sur la forme des imogolites AlSi isolés et en fagots serait intéressante. La Fig. 5.7(b) montre que les nanotubes AlGe double-parois ne se déforment pas quand ils sont en contact au sein de la poudre de tubes isolés. Se déformeront-ils quand ils sont assemblés en de gros fagots (Fig. 5.3(b)) ? Ces points pourraient faire l'objet d'études intéressantes à venir.

Il faut enfin souligner les conséquences possibles de l'hexagonalisation sur les propriétés des nanotubes d'imogolite. Du point de vue mécanique, la compressibilité des fagots d'imogolites dans le plan perpendiculaire à leur axe pourrait être considérablement réduite par l'hexagonalisation, comme déjà prédit pour les nanotubes de carbone [166, 168]. En outre, cette hexagonalisation pourrait induire des modifications des propriétés des imogolites en termes de séparation moléculaire [173, 174], stockage moléculaire [70, 72, 97], ou catalyse [175], comme on peut le déduire de quelques articles de dynamique moléculaire et Monte Carlo publiés dans la littérature. En effet, dans le cas des imogolites AlSi, Creton *et coll.* ont montré que la forme des nanotubes influence leur potentiel électrostatique et détermine ainsi les sites d'adsorption favorables [163]. Il a été en particulier suggéré que des molécules d'eau confinées dans les nanotubes s'orientent différemment sur les parties courbes (l'oxygène de l'eau pointant vers la surface interne de la

paroi) et plates (atomes d'hydrogène qui pointent vers la surface) d'un nanotube à base elliptique [163, 164]. Un tel effet, prédit sur les nanotubes ovalisés, devrait être encore plus important pour ceux entièrement hexagonalisés. Dans le même contexte, on peut se référer à l'étude de Zang *et coll.* [174]. En effet, l'hexagonalisation des imogolites AlGe devrait modifier les propriétés des groupements hydroxyles, et ces auteurs ont démontré que la flexibilité de ces derniers sur la surface interne des nanotubes AlSi est critique pour l'adsorption des molécules *via* des liaisons hydrogène.



### 5.4 Résumé

L'assemblage des nanotubes d'imogolite mono- et double-parois en phase solide est réalisé, pour la première fois, en contrôlant l'étape de dialyse post-synthèse des suspensions. Ce travail expérimental met en évidence le rôle clé de la salinité de la suspension dans l'auto-organisation des nanotubes en fagots, sur un réseau hexagonal bidimensionnel à l'état solide. Des agrégats de ce type ont même pu être observés en suspension pour de très fortes salinités.

Le contrôle de l'assemblage des nanotubes nous a permis de réaliser des poudres composées de nanotubes isolés ou bien organisés en fagots et d'étudier la déformation des nanotubes dans chacun des cas :

- Dans le cas des nanotubes AlGe mono-parois individuels, un modèle simple de déformation elliptique de la base des nanotubes nous a permis de rendre compte des diagrammes de diffraction mesurés. Les tubes d'imogolite AlGe double-parois n'ont pas subi une telle ovalisation : ils sont plus rigides.

- Lorsque les nanotubes d'imogolite AlGe mono-parois sont organisés en gros fagots, à l'état sec, ils possèdent alors une section hexagonale au lieu d'une circulaire quand ils sont dispersés en suspension. Ce résultat, basé sur des expériences de diffraction X et sur leur modélisation, constitue la première mise en évidence de l'hexagonalisation des nanotubes d'imogolite. Un tel effet n'avait auparavant pas été discuté dans la littérature, ni sur une base expérimentale ni sur une base théorique.

Il serait intéressant de réaliser des analyses similaires à celles présentées dans ce chapitre sur des nanotubes AlGe double-parois assemblés en fagots, sur des nanotubes à base de silicium, et sur des nanotubes d'imogolite  $\text{AlSi}_x\text{Ge}_{1-x}$ , pour mieux appréhender les interactions intra- et inter-tubes mises en jeu.

Des matériaux composés de fagots de nanotubes parfaitement hexagonalisés devraient présenter des propriétés mécaniques et physico-chimiques nouvelles. En particulier, en termes d'adsorption ou de catalyse, les propriétés physico-chimiques des nanotubes hexagonalisés devraient être sensiblement différentes de celles des nanotubes circulaires. Il est très probable que ce "nouveau-né" de la famille imogolite, le nanotube à base hexagonale, motivera des nouvelles études expérimentales et théoriques.





# 6

## Structure et dynamique de l'eau dans les nanotubes d'imogolite

### Sommaire :

---

<b>6.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>148</b>
<b>6.2</b>	<b>Étude <i>in situ</i> de la déshydratation des nanotubes d'imogolite AlGe mono-parois</b>	<b>148</b>
6.2.1	Résultats expérimentaux	148
6.2.2	Modèle et simulations de diffusion des rayons X	153
6.2.3	Discussion	156
<b>6.3</b>	<b>Dynamique de l'eau confinée dans les imogolites : étude par diffusion inélastique des neutrons</b>	<b>159</b>
<b>6.4</b>	<b>Résumé</b>	<b>164</b>

### 6.1 Introduction

Le contexte de l'eau confinée dans des nanocanaux a été introduit au paragraphe 1.5 du chapitre 1. Nous n'y reviendrons donc pas ici. On propose dans ce chapitre une étude expérimentale des propriétés de confinement de l'eau dans les nanotubes d'imogolite mono-parois AlGe, allant de la structure jusqu'à la dynamique. En particulier, on montrera par des mesures DRX, couplées à des mesures ATG, qu'on a trois régimes différents en fonction de la température. L'étude de la dynamique de la structure intermoléculaire de l'eau à 10 K constitue la première expérience de ce type sur l'eau confinée dans les nanotubes d'imogolite. Nous présenterons l'analyse qualitative des spectres de diffusion inélastique des neutrons.

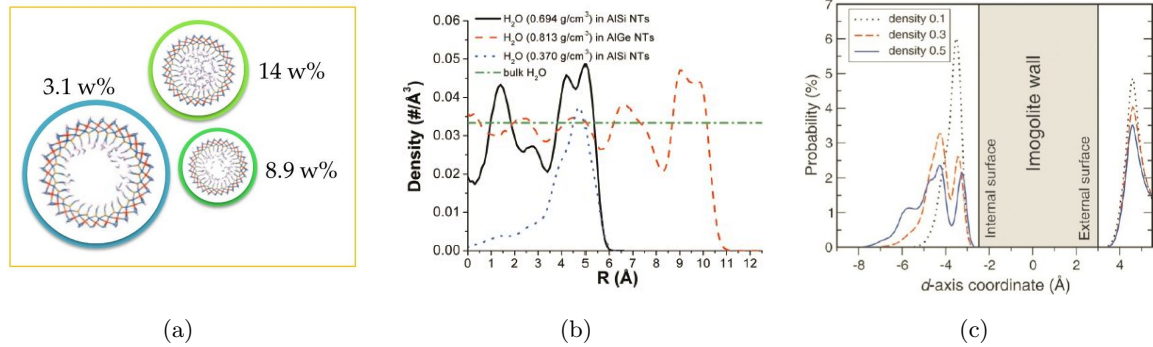
### 6.2 Étude *in situ* de la déshydratation des nanotubes d'imogolite AlGe mono-parois

Du fait de la déformation de leur base (voir chapitre 5), l'analyse quantitative des diagrammes DRX obtenus sur des poudres de nanotubes d'imogolite SW hydratés est relativement complexe. Elle l'est encore plus si cette déformation s'accroît avec le départ de l'eau, une hypothèse probable. Des études expérimentales de la déshydratation des nanotubes d'imogolite AlSi ont été effectuées par diffusion des rayons X [32, 36] et spectroscopie IR [104], mais leur discussion est restée à un niveau qualitatif. Une étude DRX plus quantitative a été publiée par Kang *et coll.* [137]. Les prédictions théoriques soulèvent la question de la localisation précise de l'eau quand elle est confinée dans les imogolites. En effet, des calculs théoriques suggèrent que les molécules d'eau se condensent, à bas taux d'humidité, sur les parois des tubes (Fig. 6.1) : d'une part l'étude théorique du remplissage des nanotubes d'imogolite AlSi à l'aide de calculs de type Monte-Carlo [137] et de dynamique moléculaire [164] (Fig. 6.1(a)) ainsi que pour des imogolites AlSi/AlGe [173] (Fig. 6.1(b)) indiquent que l'eau commence par former une couche adsorbée sur la paroi interne à basse densité pour remplir progressivement le nanopore sous forme de couches d'eau concentriques quand la densité d'eau absorbée augmente. Creton *et coll.* [163] montrent que l'eau se structure aussi à l'extérieur des tubes pour former une couche adsorbée à la surface aluminol  $AlOH$  (Fig. 6.1(c)).

Dans cette partie, on se propose d'étudier la déshydratation des nanotubes d'imogolite AlGe. Notre étude, la première effectuée expérimentalement sur des analogues à base de germanium, consiste à suivre *in situ* l'évolution des courbes DRX des échantillons d'imogolite en fonction de la température. L'on s'appuie en parallèle sur des mesures ATG. Nous étudions ici le cas des nanotubes AlGe mono-parois bien dispersés dans la poudre (ils ne sont pas organisés en grands fagots, avec l'effet d'hexagonalisation discuté au chapitre 5 quand ils sont entièrement déshydratés).

#### 6.2.1 Résultats expérimentaux

Les courbes DRX d'une poudre d'imogolite AlGe SW chauffée à l'air dans une papillote d'aluminium, de la température ambiante jusqu'à  $T = 450$  °C sont présentées dans la Fig. 6.2(a). Pour chaque mesure, la courbe DRX obtenue a été normalisée à la transmission de l'échantillon,



**Fig. 6.1** – Résultats de simulations Monte-Carlo et de dynamique moléculaire de (a) la distribution géométrique de l'eau dans les nanopores d'imogolite AlSi en fonction du taux d'hydratation [137], (b) distribution de la densité de molécules d'eau à l'intérieur des nanotubes d'imogolite AlSi et AlGe, en comparaison avec celle de l'eau *bulk* [173], (c) distribution de l'eau à l'intérieur et à l'extérieur de tubes AlSi [163].

celle-ci étant mesurée à l'aide d'une photodiode placée sur le beam stop devant le détecteur en  $Q = 0$ .

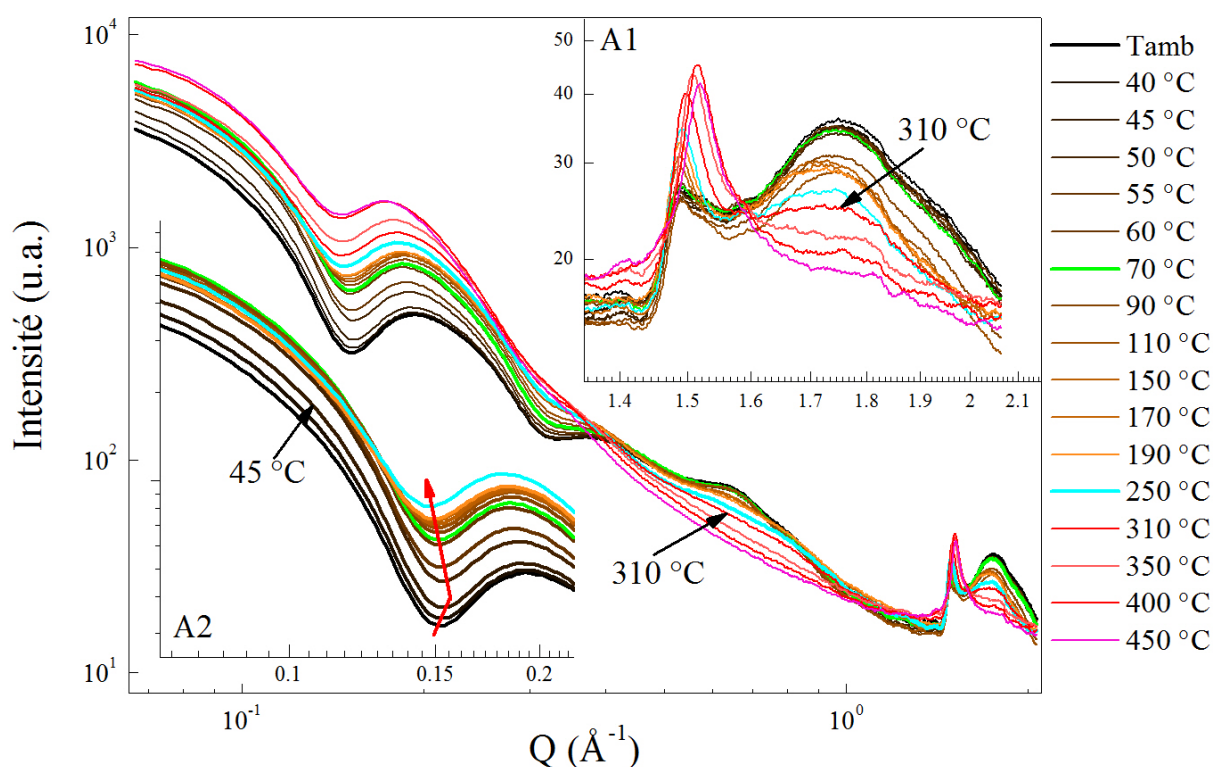
Le zoom sur la zone des grands vecteurs de diffusion ( $Q \geq 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) montre que l'intensité de la "bosse" située à  $Q \simeq 1.75 \text{ \AA}^{-1}$ -relative à la structure atomique de l'imogolite- est très sensible à la température : elle diminue en chauffant et disparaît pratiquement pour des température  $T > 310 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ce résultat indique que la structure des nanotubes est fortement modifiée à partir de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  environ.

Le suivi thermique de la masse de l'échantillon, représenté dans la Fig. 6.2(c), montre que la courbe ATG différentielle (notée DTG) présente 4 pics endothermiques de perte de masse :

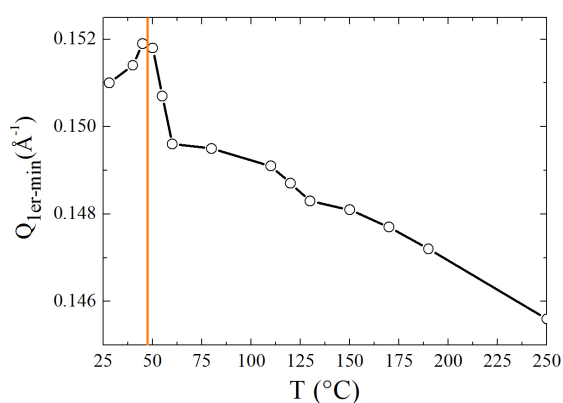
- Une première importante perte en eau vers  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Une deuxième perte en eau vers  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  révélée par le léger épaulement observé à cette température.
- Les deux autres pertes de masse observées à  $350$  et  $415 \text{ }^\circ\text{C}$ , sont attribuées respectivement à la déshydroxylation des parois de tubes et la libération des molécules d'oxygène  $O_2$  dues à la décomposition des ions perchlorates et leur transformation en ions chlorures [162].

En accord avec les résultats DRX, les mesures ATG montrent que la déshydroxylation des tubes commence à partir d'une température proche de  $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ , repérée par la ligne verticale sur la Fig. 6.2(c). Des mesures ATG effectuées sur des échantillons d'imogolite AlSi pointent vers le même type d'effet [32, 63, 70, 106, 137].

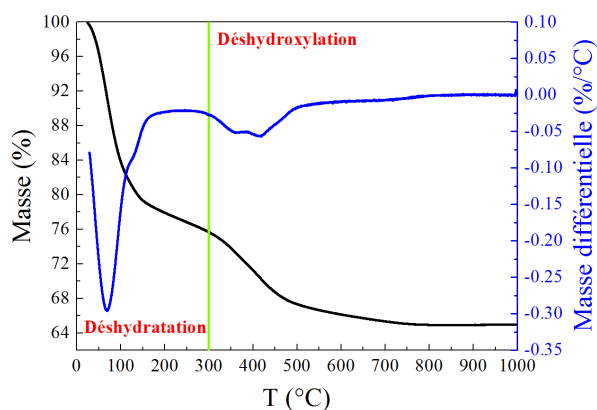
Dans la suite de cette partie, on s'intéresse à l'étude DRX *in situ* de la déshydratation de cet échantillon : on chauffe donc l'échantillon hydraté de la température ambiante jusqu'à  $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ , *i.e.* jusqu'au séchage total de la poudre d'imogolite [136, 137] en gardant la structure de tubes intacte. Un calcul simple à partir de la courbe ATG montre que l'échantillon contient environ 30 w% en eau à la température ambiante ; une valeur comparable aux 25 w% trouvés sur des imogolites AlSi [106, 134], mais qui reste beaucoup plus grande que celle de 15 w% obtenue par Kang *et coll.* [137]. Ces différences sont sans doute à attribuer à l'état d'hydratation initial



(a)



(b)



(c)

**Fig. 6.2** – (a) Courbes DRX d'une poudre de nanotubes d'imogolite AlGe SW quasi-isolés, de la température ambiante à  $T = 450$  °C. En insert (A1) : zoom sur la zone  $1.35 \leq Q \leq 2.15$  Å<sup>-1</sup>. En insert (A2) : zoom sur la zone  $0.07 \leq Q \leq 0.22$  Å<sup>-1</sup> de la température ambiante à  $T = 250$  °C. La flèche rouge dans l'insert (A2) indique la variation en température de la position du premier minimum. (b) Positions du premier minimum des courbes DRX de l'insert (A2). La ligne orange verticale indique le changement du sens de variation. (c) Courbes ATG et DTG du même échantillon, où la ligne verte verticale indique le début de la déshydroxylation des parois de tubes.

## 6.2 Étude *in situ* de la déshydratation des nanotubes d'imogolite AlGe mono-parois

des poudres analysées et donc à leur mode de préparation.

Lors de l'expérience de DRX *in situ* dont nous allons discuter les résultats, il était important que nous puissions suivre la quantité d'eau désorbée entre deux acquisitions successives. Cela a été rendu possible par la mesure de la transmission de l'échantillon, dont le principe est détaillé ci-après.

La papillote d'aluminium contenant l'échantillon possède une forme parallélépipédique, dont l'arrête principale est perpendiculaire au faisceau incident. Les rayons X incidents traversent l'échantillon et 4 couches d'aluminium d'environ 0.01 mm d'épaisseur chacune. La mesure en continu du flux transmis en  $Q = 0$  sur un échantillon hydraté porté à une température donnée, sur un échantillon sec et sur un enroulement de 4 feuilles d'aluminium vide permet ainsi le calcul du pourcentage d'eau contenu dans l'échantillon : notons  $\phi_h$ ,  $\phi_s$  et  $\phi_{Al}$  les flux transmis à travers l'échantillon hydraté, à travers l'échantillon sec ( $T = 250$  °C) et à travers les couches d'aluminium seules, respectivement. À la température ambiante, ces quantités valent  $\phi_h = 1.40$ ,  $\phi_s = 2.24$  et  $\phi_{Al} = 115.35$  (unités arbitraires). Soit  $\phi_0$  le flux incident. Les relations reliant les intensités transmises sont [107] :

$$\phi_s = \phi_0 \phi_{Al} e^{-\mu_{imo} m_{imo} e} \quad (6.1)$$

$$\phi_h = \phi_0 \phi_{Al} e^{-\mu_{imo} m_{imo} e} e^{-\mu_{eau} m_{eau} e} \quad (6.2)$$

où  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau,  $\mu_{imo}$  et  $\mu_{eau}$  sont les coefficients d'absorption massiques de l'imogolite et de l'eau à la longueur d'onde utilisée, respectivement et  $m_{imo}$  et  $m_{eau}$  sont les masses d'imogolite et d'eau traversées par le faisceau. On en déduit que le pourcentage massique d'eau ( $m_{eau}/m_{imo}$ ) est donné par la formule suivante :

$$\frac{m_{eau}}{m_{imo}} = \frac{\ln(\frac{\phi_s}{\phi_h})}{\ln(\frac{\phi_{Al}}{\phi_s})} \frac{\mu_{imo}}{\mu_{eau}} \quad (6.3)$$

Pour un composé donné, on rappelle que  $\mu = \sum_i \omega_i \mu_i$  où  $\omega_i$  est le pourcentage massique de l'élément  $i$ , et  $\mu_i$  son coefficient massique d'absorption.  $\omega_i = \frac{m_i}{m_T} = \frac{\alpha_i M_i}{M_T}$  avec  $\alpha_i$  le coefficient stœchiométrique de l'élément  $i$ , ( $m_i, M_i$ ) et ( $m_T, M_T$ ) sont les masses et les masses molaires de l'élément  $i$  et totale du composé respectivement. À  $\lambda_{K_\alpha}(Cu) = 1.542 \text{ \AA}$ , on trouve pour l'imogolite AlGe de formule chimique  $GeO_7Al_2H_4$  une valeur  $\mu_{imo} = 37.19 \text{ cm}^2/g$ , et pour l'eau  $\mu_{eau} = 10.37 \text{ cm}^2/g$ . Le calcul du pourcentage d'hydratation à la température ambiante en utilisant l'eq. (6.3) donne 42.6 w%. Cette valeur est plus grande que celle trouvée par ATG. Nous supposons que cet écart est dû au fait que l'échantillon contient, outre les nanotubes, des proto-imogolites et des résidus chimiques issus de la synthèse (perchlorate d'aluminium, ...), dont on n'a pas tenu compte dans le calcul de la transmission. De plus, la quantité d'aluminium peut

---

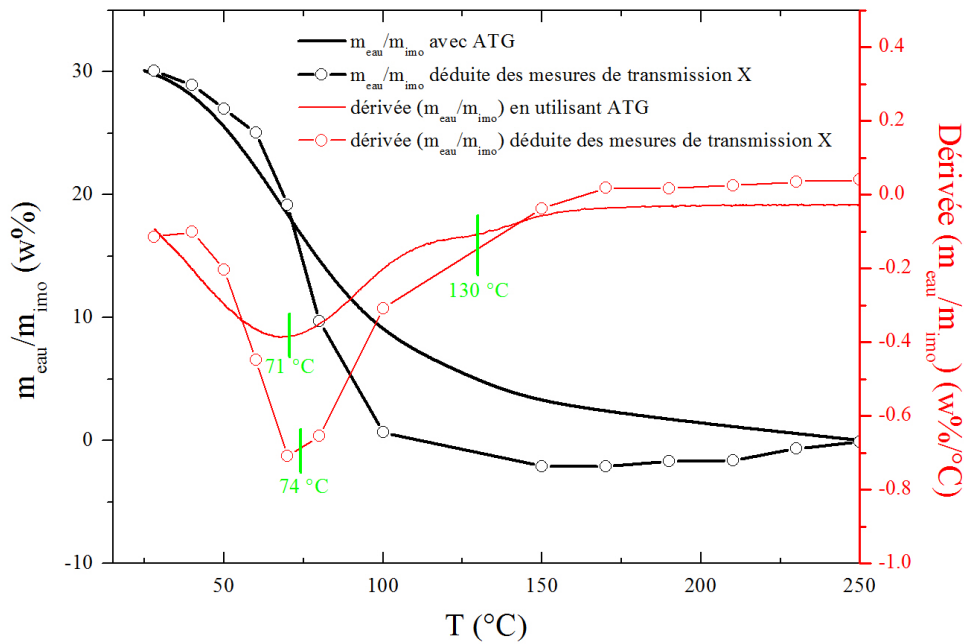
1. La longueur d'onde  $K_\alpha(Cu)$  correspond à une énergie  $E = \frac{hc}{\lambda} = 8 \text{ keV}$ . Sur le site de NIST [176], les valeurs d'absorption massiques des éléments chimiques utilisés sont :  $\mu_O = 11.63 \text{ cm}^2/g$ ,  $\mu_{Ge} = 68.9 \text{ cm}^2/g$ ,  $\mu_{Al} = 50.33 \text{ cm}^2/g$ ,  $\mu_H = 0.39 \text{ cm}^2/g$ . Les masses molaires correspondantes sont :  $M_O = 16 \text{ g/cm}^3$ ,  $M_{Ge} = 72.59 \text{ g/cm}^3$ ,  $M_{Al} = 26.98 \text{ g/cm}^3$ ,  $M_H = 1.01 \text{ g/cm}^3$ .



être légèrement différente entre la mesure de l'échantillon hydraté et de l'enrobage vide. Pour s'affranchir de ces problèmes expérimentaux, on écrit l'eq. (6.3) de la manière suivante :

$$\frac{m_{eau}}{m_{imo}} = \frac{1}{\ln\left(\frac{\phi_{AI}}{\phi_s}\right)} \times \frac{\mu_{imo}}{\mu_{eau}} \times \ln\left(\frac{\phi_s}{\phi_h}\right) = A \times \ln\left(\frac{\phi_s}{\phi_h}\right) \quad (6.4)$$

$A$  est ainsi une constante qui tient compte des artéfacts de mesure et de la présence d'impuretés dans l'échantillon. En considérant le rapport expérimental  $m_{eau}/m_{imo}$  à la température ambiante déterminé par ATG, la mesure des flux des états sec et hydraté de l'échantillon à cette même température nous permet d'obtenir une valeur  $A = 0.644$ . La Fig. 6.3 compare les variations de  $m_{eau}/m_{imo}$  et de leurs dérivées en fonction de la température obtenues à partir des mesures ATG et de la transmission.



**Fig. 6.3** – Variation de  $m_{eau}/m_{imo}$  et de sa dérivée en fonction de la température, calculées à partir des mesures du flux transmis en  $Q = 0$  et de l'ATG.

Les courbes dérivées de la quantité  $m_{eau}/m_{imo}$  montrent que les pertes en eau les plus significatives interviennent, dans les courbes issues des mesures de transmission, quasiment aux mêmes températures ( $\sim 70$  et  $130$  °C) que les principales singularités observées dans les mesures ATG (repérées par des lignes verticales sur la Fig. 6.3). La cinétique différente entre les deux méthodes peut expliquer le léger décalage en température observé entre les courbes.

Au cours de la déshydratation ( $T \leq 250$  °C), la Fig. 6.2(a) montre que l'intensité du maximum de diffusion relatif à l'oscillation située à  $Q \sim 0.4$  Å $^{-1}$  ne varie pas en température, et que les intensités à  $Q \sim 0.65$  et  $0.9$  Å $^{-1}$  ne varient aussi que très peu. Par contre, le fond diffus de la zone en  $Q \leq 0.35$  Å $^{-1}$  dépend lui fortement de la température. Plus précisément, une observation de l'intensité des courbes DRX pour des  $Q \leq 0.1$  Å $^{-1}$  *i.e.* situés avant le premier minimum (voir insert A2 de la Fig. 6.2(a)), fait apparaître deux zones en température :

- De la température ambiante à  $T = 70$  °C : le fond diffus augmente en permanence.
- Au-delà de  $T = 70$  °C : le fond diffus commence à diminuer très légèrement. Cette dimi-

nution correspond *a priori* à de petites pertes d'eau.

L'ajustement de la position du premier minimum des courbes DRX (Fig. 6.2(b)) montre qu'on peut mettre en évidence un autre comportement en fonction de la température. En effet, pour des  $T \leq 45$  °C, la position du premier minimum se décale vers les grands  $Q$  quand  $T$  augmente, puis elle diminue avec  $T$  au-delà de cette température (c.à.d. quand  $T \geq 45$  °C).

En résumé, on peut définir au cours de la déshydratation des nanotubes d'imogolite trois zones en température, associées à trois évolutions différentes des principales caractéristiques des diagrammes DRX, comme résumé dans le tableau 6.1. Dans la suite de cette partie, notre objectif sera de comprendre ces sens de variations, et ceci en développant un modèle DRX adapté à notre système.

	45 °C	70 °C	250 °C
I ( $Q \leq 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ )	↗	↗	↘
$Q_{1er \text{ min}}$	↗	↘	↘

**Tab. 6.1** – Comportement du fond diffus des courbes DRX à  $Q \leq 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ , et de la position du premier minimum au cours de la déshydratation de l'échantillon de nanotubes d'imogolite AlGe SW quasi-isolés. Pour  $Q_{1er \text{ min}}$ , la flèche ascendante (↗) signifie un décalage de la position vers les grands  $Q$ , et réciproquement.

### 6.2.2 Modèle et simulations de diffusion des rayons X

Pour expliquer les variations des courbes DRX expérimentales en fonction de la température, on utilise un modèle de tubes SW quasi-isolés ayant une base elliptique, dans lequel on intègre de l'eau, à l'intérieur et/ou à l'extérieur des tubes. D'après les réf. [164] et [163], les résultats de calculs de dynamique moléculaire montrent qu'il y a une différence entre les interactions de l'eau avec les surfaces interne et externe de l'imogolite. En particulier, il a été établi que l'eau interagit plus faiblement avec les  $-OH$  de la surface aluminol externe de l'imogolite. Les molécules d'eau externes se comporteraient donc comme de l'eau *bulk*. Par contre, les molécules d'eau internes interagissent fortement avec la surface silanol interne de l'imogolite en formant une couche d'eau physisorbée de faible mobilité.

Compte-tenu de ces prédictions, il est indispensable d'intégrer dans notre modèle, une structure interne d'eau formée par une couche d'eau adsorbée sur la paroi interne (son épaisseur  $r$  est considérée égale à 3 Å) ainsi que des molécules d'eau localisées au centre du pore. On considère dans notre modèle une distance  $r_{vdw} = 1 \text{ \AA}$  entre l'eau et les surfaces de tubes (Fig. 6.4).

Le modèle de calcul des diagrammes de diffusion X que nous proposons est basé sur l'utilisation de l'approximation homogène. Il repose sur la donnée de trois densités électroniques pour l'eau, notées de l'intérieur à l'extérieur :  $\tilde{\rho}_1(Q)$ ,  $\tilde{\rho}_1^{ads}(Q)$  et  $\tilde{\rho}_2(Q)$ , ainsi que celle de l'imogolite, notée  $\tilde{\rho}_{imo}(Q)$ . On définit par

$$\rho_{imo} = \frac{2 N_{Ge} \times \sum_k Z_k}{\pi T (R_e^2 - R_i^2)} \quad (6.5)$$

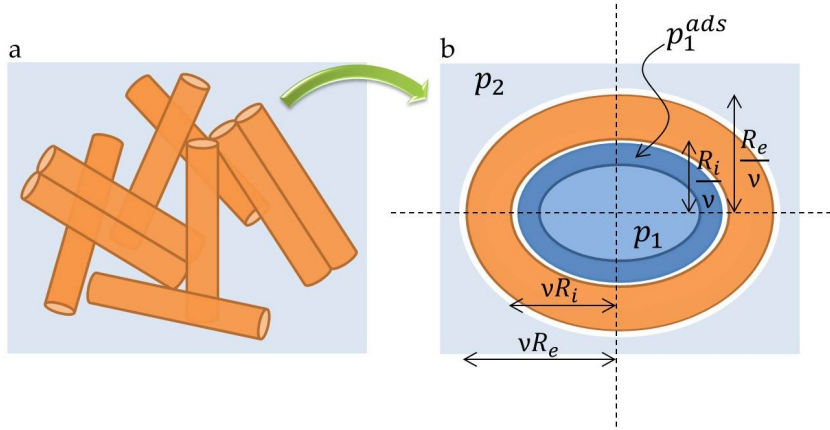
la densité homogène d'imogolite, où  $Z_k$  est le numéro atomique de l'atome  $k$ . En utilisant  $N_{Ge} = 23$  (valeur trouvée pour une imogolite AlGe SW, voir chapitre 4),  $R_i = 13.8 \text{ \AA}$ ,  $R_e = 20.3 \text{ \AA}$  et  $T = 8.5 \text{ \AA}$ , on trouve  $\rho_{imo} = 0.92 \text{ \AA}^{-3}$ . La densité électronique dépendant de  $Q$  de l'imogolite peut alors être calculée à partir de la somme pondérée des facteurs de forme atomiques  $f_i(Q)$ , normalisée au nombre total d'électrons :

$$\tilde{\rho}_{imo}(Q) = \rho_{imo} \frac{f_{Ge}(Q) + 2f_{Al}(Q) + 7f_O(Q) + 4f_H(Q)}{118} \quad (6.6)$$

De la même façon, la densité électronique dépendant de  $Q$  de l'eau sera donnée par :

$$\tilde{\rho}_{eau}(Q) = \rho_{eau} \frac{f_O(Q) + 2f_H(Q)}{10} \quad (6.7)$$

où  $\rho_{eau} = 0.334 \text{ \AA}^{-3}$ . Les densités électroniques dépendantes de  $Q$  de différents types d'eau sont définies par la donnée des taux de remplissage en eau de l'intérieur à l'extérieur  $p_1$ ,  $p_1^{ads}$  et  $p_2$  respectivement (Fig. 6.4). Désormais,  $\tilde{\rho}_1(Q) = p_1 \times \tilde{\rho}_{eau}(Q)$ ,  $\tilde{\rho}_1^{ads}(Q) = p_1^{ads} \times \tilde{\rho}_{eau}(Q)$  et  $\tilde{\rho}_2(Q) = p_2 \times \tilde{\rho}_{eau}(Q)$ .



**Fig. 6.4** – (a) Schéma d'une poudre de nanotubes d'imogolite SW quasi-individuels contenant de l'eau. (b) Zoom sur un tube de forme elliptique, où l'on a rapporté les différents paramètres utilisés dans le calcul. L'épaisseur de la couche d'eau physisorbée à la surface interne du tube est égale à  $r = 3 \text{ \AA}$ , et la distance qui sépare l'eau et les surfaces de tubes est  $r_{vdw} = 1 \text{ \AA}$ .  $R_i = 13.8 \text{ \AA}$  et  $R_e = 20.3 \text{ \AA}$ .

On rappelle que l'intensité diffusée d'une poudre de nanotubes d'imogolite isolés de longueur infinie s'écrit, sans tenir compte de l'eau (voir annexe C)<sup>2</sup> :

$$I_p^\infty(Q, \nu) \propto \frac{1}{Q} \times \int_0^{2\pi} d\varphi_{\vec{Q}} \tilde{\rho}_{imo}^2(Q) \times \left\{ \frac{R_e J_1(Q_\perp R_e) - R_i J_1(Q_\perp R_i)}{Q_\perp} \right\}^2 \quad (6.8)$$

avec  $Q_\perp = Q \cdot \sqrt{\nu^2 \cos^2 \varphi_{\vec{Q}} + \frac{1}{\nu^2} \sin^2 \varphi_{\vec{Q}}}$ . On définit la quantité  $P(Q_\perp, R)$  par :

$$P(R) = \frac{R J_1(Q_\perp R)}{Q_\perp} \quad (6.9)$$

2. Les hypothèses utilisés sont détaillées dans le chapitre 5 : approximation homogène et surface constante entre imogolite déformée et cylindrique.

L'intensité diffusée par le système hydraté de la Fig. 6.4 est donnée par l'équation suivante :

$$I_p(Q, \nu) \propto \frac{1}{Q} \times \int_0^{2\pi} d\varphi_{\vec{Q}} \left\{ (\tilde{\rho}_1 - \tilde{\rho}_1^{ads}) P(R_i - r - r_{vdw}) + \tilde{\rho}_1^{ads} P(R_i - r_{vdw}) \right. \\ \left. + \tilde{\rho}_{imo} (P(R_e) - P(R_i)) - \tilde{\rho}_2 P(R_e + r_{vdw}) \right\}^2 \quad (6.10)$$

Il vient :

$$I(Q) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu I_p(\vec{Q}, \nu) G(\nu) \quad (6.11)$$

où

$$G(\nu) = \frac{2}{\Delta} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left\{ \frac{-4 \ln 2}{\Delta^2} (\nu - 1)^2 \right\}$$

si on considère une distribution Gaussienne centrée autour de 1 pour rendre compte des effets de déformation de tubes,  $\Delta$  étant la largeur à mi-hauteur de la Gaussienne (voir chapitre 5).

L'expression finale de l'intensité s'écrit :

$$\tilde{I}(Q) = \left( I(\vec{Q}) \right) * R_G(Q) \quad (6.12)$$

où

$$R_G(Q) = \frac{2}{\omega} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left\{ \frac{-4 \ln 2}{\omega^2} (Q - Q_0)^2 \right\}$$

est la fonction de résolution (voir chapitre 5).

Des études théoriques de l'eau confinée dans des nanocavités de silice [177, 178] et de titane [179] montrent qu'un remplissage total du nanopore conduit à la formation d'une couche d'eau adsorbée à la surface et d'un centre de pore de densité uniforme mais avec une densité plus faible que celle de l'eau *bulk*. Dans le cas de la réf. [178], cette dernière est égale à  $0.9 \text{ g.cm}^{-3}$ . Dans le même contexte, Solveyra *et coll.* [179] montrent que la densité de l'eau confinée à l'intérieur de nanopores de titane diminue de 7 % par rapport à l'eau *bulk* pour un nanopore de diamètre 2.8 nm et 4 % pour un nanopore de 5.1 nm. La couche d'eau liée est de densité plus importante que celle du centre, allant de 1.1 [178] à  $1.5 \text{ g.cm}^{-3}$  [177] à l'intérieur d'un nanopore de silice, et pouvant atteindre  $2 \text{ g.cm}^{-3}$  dans un nanopore de titane de 2.8 nm de diamètre [179].

Pour un tube d'imogolite complètement rempli d'eau avec une densité homogène  $\rho_v = 1 \text{ g.cm}^{-3}$ , le rapport  $m_{eau}^{i,h}/m_{imo} = 23.6 \text{ w\%}$ . Cette valeur est obtenue avec une distance  $r_{vdw} = 1 \text{ \AA}$  entre l'eau et la paroi interne de nanotubes de rayon  $R_i = 13.8 \text{ \AA}$ . En effet, pour un nanotube ayant  $N_{Ge} = 23$  atomes de *Ge* par circonférence, la masse associée pour la demi-période  $T/2$  est donnée par :

$$m_{imo} = \frac{N_{Ge} M_{imo}}{\aleph_A} \quad (6.13)$$

où  $M_{imo} = 242.55 \text{ g.mol}^{-1}$  est la masse molaire de l'imogolite et  $\aleph_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  est le nombre d'Avogadro. Pour un remplissage homogène du nanopore, la masse d'eau  $m_{eau}^{i,h}$  correspondante à  $T/2$  est égale à :

$$m_{eau}^{i,h} = \rho_v^{eau} \times \pi \frac{T}{2} (R_i - r_{vdw})^2 \quad (6.14)$$

Si on considère à présent une couche d'eau adsorbée d'épaisseur  $r$  et de densité  $\rho_v^l$ , et un cylindre d'eau de rayon  $R_i - r_{vdw} - r$  avec une densité  $\rho_v^c$ , la masse d'eau interne associée à  $T/2$  est égale à :

$$m_{eau}^{i,inh} = m_{eau}^{i,l} + m_{eau}^{i,c} \quad (6.15)$$

avec

$$m_{eau}^{i,l} = \pi \frac{T}{2} \rho_v^l \times [(R_i - r_{vdw})^2 - (R_i - r_{vdw} - r)^2] \quad (6.16)$$

$$m_{eau}^{i,c} = \pi \frac{T}{2} \rho_v^c \times (R_i - r_{vdw} - r)^2 \quad (6.17)$$

qui sont respectivement les masses d'eau de la couche liée (eq. (6.16)) et du centre (eq. (6.17)). Pour  $\rho_v^l = 1.1 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\rho_v^c = 0.9 \text{ g.cm}^{-3}$ , on trouve  $m_{eau}^{i,inh}/m_{imo} = 23.2 \text{ w\%}$ . Ces deux calculs, pour un remplissage homogène ou avec le profil de distribution adapté, indiquent que le rapport  $m_{eau}^i/m_{imo}$  maximal est de l'ordre de 24 w%. Or, les mesures ATG montrent que l'échantillon d'imogolite contient 30 w% en eau ; le reste de la quantité en eau devrait être présente à l'extérieur de tubes.

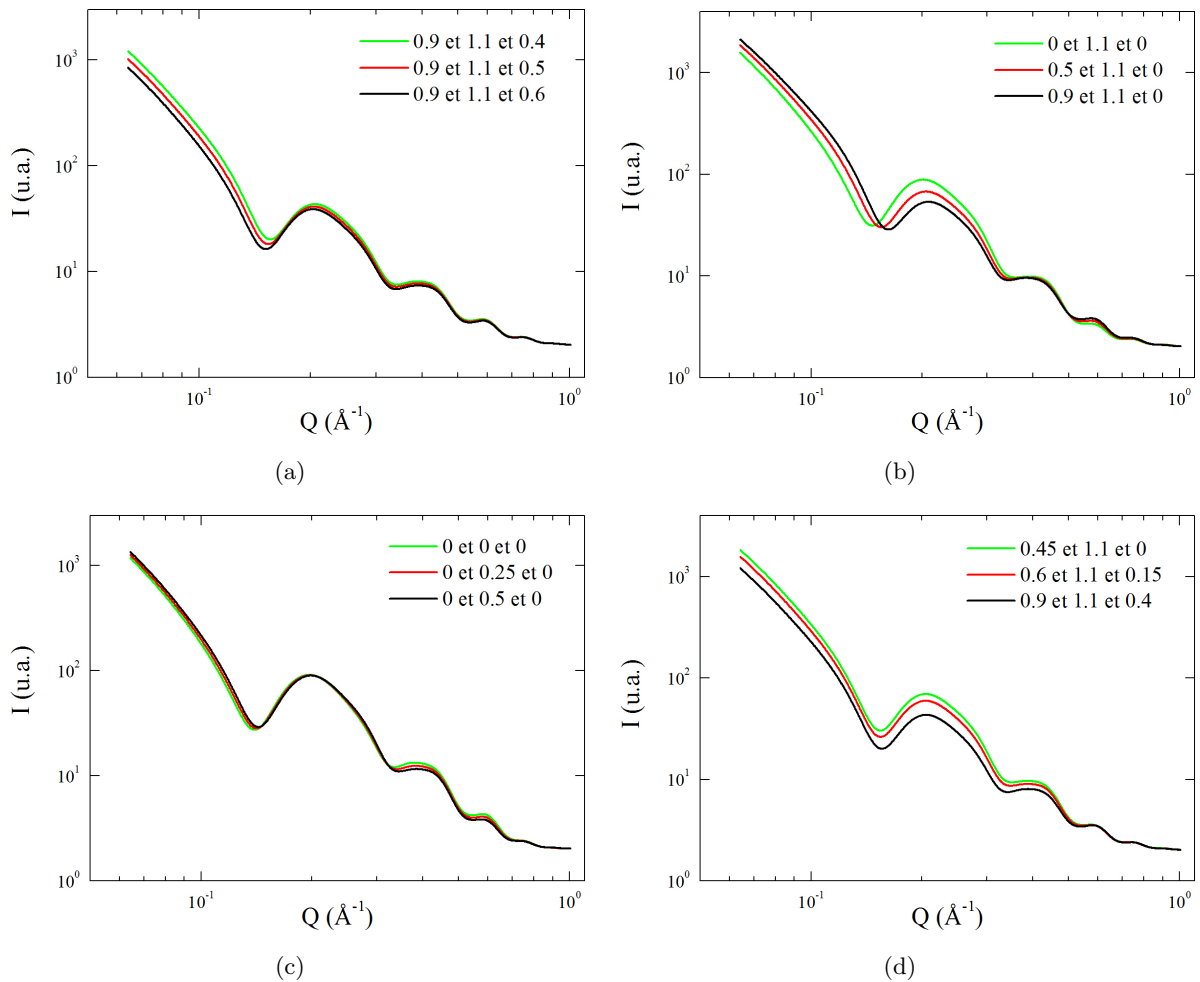
Les résultats DRX de simulation utilisant l'eq. (6.12) sont présentés dans la Fig. 6.5. Les courbes DRX des tubes hydratés obtenues à partir de ce calcul montrent que l'intensité du fond diffus à petits  $Q$  et la position du premier minimum dépendent de la présence de l'eau au sein de la poudre et de sa localisation (Fig. 6.4). Trois cas ont été simulés : (a) effet de la désorption de l'eau externe (Fig. 6.5(a)), (b) désorption de l'eau du centre des tubes (Fig. 6.5(b)) et (c) désorption de la couche d'eau adsorbée à la surface silanol interne, appelée dorénavant eau liée (Fig. 6.5(c)). Les variations du fond diffus à  $Q \leq 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  et la position du premier minimum des différents cas de figure sont résumées dans le tableau 6.2.

Désorption	eau externe	eau au centre	eau liée
$I(Q \leq 0.1 \text{ \AA}^{-1})$	↗	↘	↘
$Q_{1er \text{ min}}$	↗	↘	↘
Cas	(a)	(b)	(c)

**Tab. 6.2** – Variations du fond diffus pour  $Q \leq 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  et de la position du premier minimum des courbes DRX issues des simulations.

### 6.2.3 Discussion

Les résultats expérimentaux montrent que le fond diffus à  $Q \leq 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  ainsi que la position du premier minimum augmentent de la température ambiante jusqu'à la température  $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  (tableau 6.1). Ces évolutions sont en accord avec les variations du cas (a) du tableau 6.2 des simulations. Dans cette zone de température, on assiste donc à la désorption d'au moins une partie de l'eau externe résiduelle. Nous avons aussi montré, en effectuant une expérience DRX *in situ* en fonction de la température sur des nanotubes organisés en gros fagots, que le paramètre de maille  $a$  du réseau bidimensionnel associé est constante dans cette zone en température. L'eau résiduelle occupe dans ce cas l'espace entre les fagots. De même, dans le cas des NTCs, Kolesnikov *et coll.* chauffent l'échantillon, préalablement mis sous atmosphère de vapeur saturante d'eau, à  $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  afin d'évaporer l'eau adsorbée à l'extérieur des nanotubes [96].



**Fig. 6.5** – Courbes DRX de simulation utilisant l'eq. (6.12). Les légendes indiquent 3 nombres correspondant aux taux de remplissage en eau  $p_1$ ,  $p_1^{ads}$  et  $p_2$  respectivement (voir Fig. 6.4). (a) Variation de la quantité en eau externe (avec un tube rempli d'eau), (b) variation de la quantité d'eau au centre du tube (sans eau externe), (c) variation de l'eau sur la surface interne du tube (sans eau externe ni au centre de la cavité), (d) variation des quantités en eau externe et au centre du tube, avec  $p_1^{ads} = cste$ .

Au-delà de 70 °C ( $T \leq 250$  °C), l'intensité du fond diffus et la position du premier minimum diminuent en fonction de  $T$ . Ces variations correspondent à la désorption de l'eau interne. La discrimination entre les deux cas (b) et (c) du tableau 6.2 n'est donc pas possible par DRX. Les résultats de calculs Monte Carlo [137] et de dynamique moléculaire [163, 164] effectués sur des imogolites AlSi montrent que pour de faibles taux d'hydratation les molécules d'eau s'adsorbent sur la surface interne de tubes par l'intermédiaire des liaisons hydrogène. Sur la base de ces prédictions théoriques, nous concluons donc que la dernière quantité d'eau quittant l'échantillon devrait correspondre à la couche d'eau liée à la surface  $-OH$  interne du tube d'imogolite (cas (c)). À  $T = 70$  °C, la courbe DTG montre la plus grosse perte en eau. À cette température, on mesure à la fois par ATG et par la mesure de transmission des rayons X, un rapport  $m_{eau}/m_{imo} = 18.3$  w%. Par contre, à  $T = 90$  °C, on trouve 11.4 w% par ATG et 5.1 w% par transmission. Comme on l'a déjà discuté, nous pensons que ce décalage est dû à la vitesse de chauffage, qui est différente entre les deux méthodes. En utilisant l'éq. (6.17), le rapport entre la masse de la couche d'eau liée à la paroi interne avec une densité  $\rho_{eau}^l = 1.1$  g.cm<sup>-3</sup> et la masse de l'imogolite est égale à 10.75 w%. *A priori*, à partir de 90 °C (au moins dans le cadre de l'expérience de DRX), il ne reste que de l'eau liée dont une grande partie disparaît à 130 °C. On montrera dans la section 6.3 que ce résultat est en accord avec les mesures de diffusion inélastique des neutrons effectuées sur le même échantillon. Il s'ensuit, qu'à partir de 70 °C, on commence par évaporer ce qui reste d'eau confinée au centre du tube ( $\sim 8$  w% en masse) pour parvenir à la désorption de l'eau liée à partir de 90 °C dans le cas de l'expérience ATG. Nous pensons que cette dernière intervient plutôt vers  $\sim 80$  °C lors de l'expérience DRX, ou d'une manière générale quand la vitesse de chauffage est plus lente (c'est à cette température qu'on a un rapport  $m_{eau}/m_{imo} \simeq 10$  w%).

De  $T = 45$  °C jusqu'à 70 °C, l'expérience montre que l'intensité du fond diffus augmente. Le tableau 6.2 de simulations montre que ceci n'est possible qu'en évaporant de l'eau externe (cas (a)). En revanche, le décalage observé de la position du premier minimum vers les petits Q nécessite la désorption d'une partie de l'eau interne (cas (b) et/ou (c) du tableau 6.2). Puisque l'eau liée part à des températures plus élevées ( $T \geq 80$  °C), la zone en  $45 \leq T \leq 70$  °C correspond donc à la désorption à la fois de l'eau externe et de l'eau au centre de tube. La Fig. 6.5(d) donne le résultat de simulations de la désorption de l'eau interne et externe en même temps : les variations correspondent bien à celles observées expérimentalement.

En résumé, le processus de déshydratation des tubes d'imogolite AlGe SW quasi-isolés est complexe. L'analyse couplant les résultats DRX, ATG et calculs de masses nous a permis de proposer le cheminement suivant :

1.  $T_{amb} \rightarrow 45$  °C : désorption d'une partie de l'eau externe résiduelle.
2.  $45$  °C  $\rightarrow 70$  °C : désorption de l'eau externe restante + une partie de l'eau confinée au centre de tubes.
3. Au-delà de 70 °C : désorption de l'eau confinée restante au centre de la cavité, pour qu'enfin l'eau liée commence à s'évaporer à partir de 80 °C (90 °C lors de la mesure ATG).

Les résultats expérimentaux obtenus sur des nanotubes d'imogolite SW agglomérés dans des grands fagots et des DW, que nous ne détaillons pas dans ce manuscrit, indiquent les mêmes tendances.

## 6.3 Dynamique de l'eau confinée dans les imogolites : étude par diffusion inélastique des neutrons

On a vu au paragraphe précédent que l'étude du chauffage d'une poudre d'imogolite révèle un processus complexe de désorption de l'eau. L'analyse des expériences de diffusion des rayons X réalisées en fonction de la température suggère l'existence de deux catégories d'eau confinée, caractérisées par des environnements considérablement différents, et cataloguées suivant l'intensité de cette interaction :

- de l'eau fortement liée, en interaction avec la surface interne des tubes, *a priori via* des liaisons hydrogène avec les groupements  $-OH$  de la surface germanol. Nous ferons référence à cette catégorie sous le terme *eau liée* dans la suite de ce chapitre.
- de l'eau faiblement liée au centre des nanotubes que nous nommerons *eau confinée* dans la suite de ce chapitre.

S'il n'est pas aisé de sonder ces deux catégories d'eau par DRX, l'étude de leur dynamique vibrationnelle doit, au contraire, faire apparaître des caractéristiques bien différentes dans les spectres associés. Dans ce chapitre, on s'intéresse à la dynamique de chacun de ces deux types d'eau que l'on sonde par les expériences de diffusion inélastique des neutrons (DIN), expériences que nous avons décrites au chapitre 2. Pour ces investigations, 896 mg d'un échantillon hydraté de nanotubes d'imogolite AlGe SW isolés, décrit par DRX et ATG dans la section 6.2, a été mesuré à différents stades du processus de désorption. Les expériences ont été effectuées sur le spectromètre IN4C de l'ILL, en étroite interaction avec Stéphane Rols, pendant l'expérience et lors de l'analyse des données collectées. Nous avons aussi bénéficié de l'apport d'Andréa Orecchini comme local contact pendant l'expérience.

Au taux maximal d'hydratation, *i.e.* avant chauffage (échantillon appelé S0 dans le tableau 6.3), les trois catégories d'eau (*confinée*, *liée* et eau à l'extérieur des nanotubes) sont présentes dans l'échantillon. La mesure de la masse de l'échantillon au cours de l'expérience révèle qu'il a perdu 183 mg d'eau après un séchage à 220 °C sous vide dynamique pendant 12h (échantillon appelé S2 dans le tableau 6.3). Ceci montre qu'on a  $\sim 26$  w% d'eau dans l'échantillon complètement hydraté, en accord qualitatif avec les rapports discutés précédemment dans la section 6.2. Après un chauffage de S0 pendant 12h à 90 °C on obtient un échantillon S1 caractérisé par une perte en masse de 149 mg, *i.e.* qui ne contient que 34 mg (soit  $\sim 5$  w%) d'eau sous forme liée uniquement. Ces spectres bruts contiennent en plus le signal de l'imogolite hôte ainsi que celui du porte-échantillon en aluminium. En effectuant la différence S1-S2, nous pouvons ainsi extraire le spectre caractéristique de l'eau liée, alors que la différence S0-S1 nous permet d'obtenir celui de l'eau confinée. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons discuter chacun de ces spectres en les comparant avec celui de la glace cristalline hexagonale Ih (appelé SB dans le tableau 6.3), mesuré dans les mêmes conditions. Notons que nous ne discuterons pas de la présence d'eau autour des nanotubes, qui contribue pourtant, même si c'est pour une faible part au spectre S0-S1. En effet, cette eau externe est très peu liée puisque c'est la première désorbée, elle est donc vraisemblablement assez similaire à l'eau amorphe. Notons aussi qu'il n'est pas exclu qu'une partie de l'eau liée se soit évaporée après 12h passée à 90 °C ce qui expliquerait



le plus faible pourcentage en masse que dans l'analyse ATG. Pour autant, la majeure partie de l'eau qui contribue au spectre S0-S1 est l'eau confinée.

Nom	Masse (mg)	Taux d'hydratation $\frac{m_{eau}}{m_{imo}}$	traitement	Remarque
S0	896	26%	Hydraté	eau confinée et eau liée
S1	747	5%	12h @ 90°C	eau liée
S2	713	0%	12h @ 220°C	sec
SB	100	100%	eau <i>bulk</i>	glace $I_h$

**Tab. 6.3** – Caractéristiques et dénomination des spectres discutés dans cette section. La désorption se fait en partant de l'échantillon hydraté au maximum (S0) pour arriver successivement à S1 puis à S2 (échantillon sec) : S0 → S1 → S2. SB désigne le spectre de l'eau *bulk* mesuré comme référence.

Les mesures de DIN ont été effectuées à la température  $T = 10$  K et aux longueurs d'onde incidentes  $2.31 \text{ \AA}$  et  $0.91 \text{ \AA}$  afin d'avoir la meilleure résolution possible dans les zones basses et hautes fréquences, respectivement. La Fig. 6.6 donne les spectres  $S(\bar{\theta}, \omega)$  et  $G(\bar{\theta}, \omega)$  obtenus comme décrit dans la section 2.7.4 du chapitre 2 pour la glace Ih (SB), l'eau confinée (S0-S1) et l'eau liée (S1-S2). Ces spectres ont été renormalisés à la quantité d'eau dans l'échantillon.

Les spectres  $S(\bar{\theta}, \omega)$  et  $G(\bar{\theta}, \omega)$  de la glace cristalline  $I_h$ , peuvent être divisés en deux domaines de fréquence bien distincts et séparés par un gap de  $\sim 20$  meV :

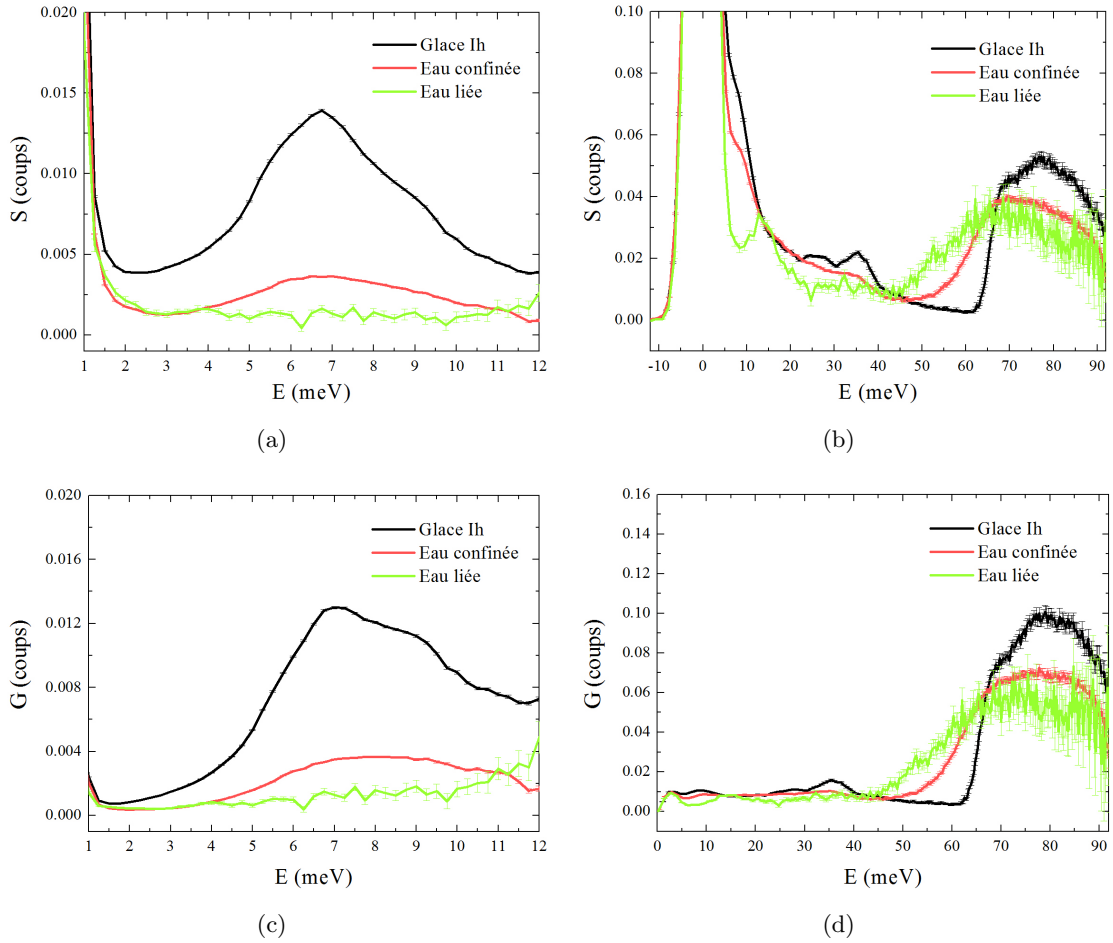
- De 0 à 40 meV : c'est le domaine des modes de translations intermoléculaires (phonons). Il regroupe (i) les modes de translations d'ensemble des molécules d'eau : les bendings moléculaires (mouvements A1 et A2 de la Fig. 6.7) ainsi que (ii) le stretching des liaisons hydrogène des molécules d'eau (mouvement B1 de la Fig. 6.7)
- De 60 à 120 meV : c'est le domaine des modes de rotations périodiques intermoléculaires (librations) (mouvements C1 de la Fig. 6.7).

Les spectres de l'eau *bulk* présentent les signatures vibrationnelles d'un cristal moléculaire : son spectre  $G(\bar{\theta}, \omega)$  (courbe noire de la Fig. 6.6(c)) présente à basse fréquence un comportement qui suit la loi de Debye (dépendance en  $\omega^2$ ). Il présente ensuite une série de pics que l'on associe à des singularités de Van Hove,<sup>3</sup> dont la première est localisée vers  $\sim 7$  meV, et est caractéristique des modes acoustiques [180–182]. D'autres pics caractéristiques des stretching et bending des liaisons hydrogène apparaissent aussi clairement dans la zone 17-40 meV, *e.g.* à  $\sim 18, 25$  et  $35$  meV (Fig. 6.6(b) et 6.6(d)). Le spectre des librations est caractérisé par une très forte contribution aux spectres inélastiques aux fréquences  $\geq 65$  meV avec notamment une montée très raide dans sa partie basse fréquence et un maximum localisé à  $\sim 80$  meV.

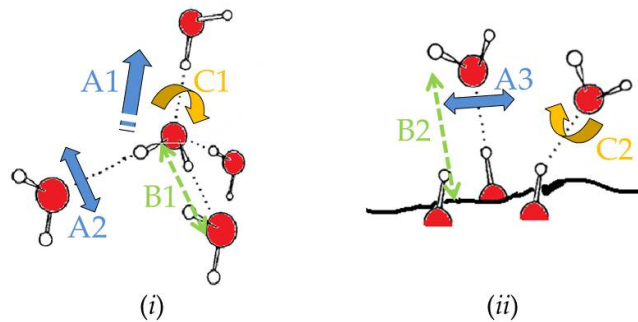
Le spectre de l'eau confinée (courbes rouges de la Fig. 6.6) dans la gamme d'énergie 0-40 meV est semblable à celui de la glace en ce sens qu'il possède des singularités dans le même domaine de fréquence. Cependant celles-ci sont à la fois moins intenses et moins structurées, apparaissant

3. Une singularité de Van Hove est une contribution importante d'une courbe de dispersion à la densité d'état. Elle apparaît dans les endroits du réseau réciproque où la surface d'énergie présente un extremum, *i.e.* quand le gradient de cette courbe est nul ( $\vec{\nabla}_{\vec{k}}(\omega(\vec{k})) = 0$ ). Ces singularités apparaissent généralement aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin.

### 6.3 Dynamique de l'eau confinée dans les imogolites : étude par diffusion inélastique des neutrons



**Fig. 6.6** – (a) et (c) sont respectivement les spectres  $S(\bar{\theta}, \omega)$  et  $G(\bar{\theta}, \omega)$  de l'eau confinée et de l'eau liée contenues dans la poudre de nanotubes d'imogolite AlGe SW isolés, ainsi que de la glace Ih, obtenus à la longueur d'onde  $\lambda = 2.31 \text{ \AA}$ . (b) et (d) Idem avec la longueur d'onde  $\lambda = 0.91 \text{ \AA}$ . Toutes les mesures sont effectuées à la température 10 K,  $E = E_i - E_f$  étant l'énergie du neutron échangée avec l'échantillon, donnée par la différence de l'énergie des neutrons incidents et celle des neutrons diffusés.



**Fig. 6.7** – (i) Situation tétraédrique idéale de la glace Ih. (ii) Eau à l'interface avec une surface hydroxyle. (A1) et (A2, A3) représentent les modes de "bending" intermoléculaires des molécules d'eau par rapport à la liaison O·O, respectivement. (B1) et (B2) représentent les stretchings intermoléculaires O·O entre deux molécules d'eau ou une molécule d'eau et un  $-OH$  de l'interface. (C1) et (C2) représentent respectivement les librations des liaisons hydrogène dans le cas de l'eau glace Ih ou de l'interface eau-surface.

comme des pics larges. Ces caractéristiques indiquent que les singularités de Van Hove sont plus nombreuses ce qui reflète la perte d'un arrangement périodique des molécules d'eau à longue distance. Des effets analogues sur le spectre neutronique ont notamment été observés dans la glace amorphe [183, 184], mais aussi dans le cas de l'eau confinée dans des nanotubes de carbone [96, 185], dans des nanopores de silice [186, 187] et de verres [188–190]. À plus haute énergie, on observe un amollissement important de la fréquence de coupure basse de la bande des librations, d'une valeur de 65 meV vers 45 meV. Ceci indique que la force de rappel des librations s'amollit considérablement sous l'effet du confinement et que des couplages libration-translation sont amplifiés en géométrie restreinte. Cette redistribution des modes dans un domaine d'énergie plus large et plus bas est due à un amollissement de la constante de force transversale des liaisons entre molécules d'eau voisines. Cet amollissement est lui-même engendré par la déformation des liaisons hydrogène [191] entre molécules d'eau en géométrie confinée, et donc contraintes. Ceci est aussi responsable de la diminution de l'intensité du pic acoustique comme précédemment observé [188, 190, 192].

Le spectre de l'eau liée est très différent de celui de la glace et de l'eau confinée. En particulier le domaine des basses fréquences ne fait plus apparaître le pic caractéristique des modes acoustiques de la glace. L'absence du pic acoustique à 7 meV et d'un comportement de type Debye dans la densité d'état à basse fréquence est révélateur d'une dynamique de translation complètement modifiée, et qui indique l'absence totale d'un réseau périodique rémanente de la glace. Ces observations accréditent l'hypothèse d'une interaction renforcée pour l'eau de surface interne : les molécules d'eau sont alors "accrochées" à la paroi interne des tubes *via* des liaisons hydrogène, et vibrent adiabatiquement avec celle-ci, sauf pour ses modes propres. Un pic localisé à  $\sim 13$  meV est observé, que nous tentons d'associer à la vibration des molécules d'eau perpendiculairement à la surface interne du tube (mode de type stretching de la liaison O $\cdots$ O, associé au mouvement de type B2 de la Fig. 6.7(ii)), alors qu'on assigne le large dôme autour de 30 meV à des vibrations parallèles à la surface (modes de type bending de la liaison O $\cdots$ O, associés aux mouvements de type A3 de la Fig. 6.7(ii)). Des caractéristiques expérimentales similaires ont été observées dans le spectre de DIN mesuré pour des échantillons contenant des molécules d'eau adsorbées sur une surface de nanoparticules d'anatase TiO<sub>2</sub> [193]. Le spectre des librations est aussi considérablement affecté ici, l'effet stérique des parois gênant considérablement la rotation des molécules d'eau liées à la surface. Ceci se manifeste par une renormalisation du spectre vers les basses fréquences, en accord avec les observations de dynamique de l'eau dans des cages de zéolites effectuées par Corsaro *et coll.* [192] et dans des matrices de verre (Crupi *et coll.* [190]).

Il est intéressant de calculer la densité des groupements hydroxyles  $d_{OH}$  sur la surface interne de nanotubes d'imogolite AlGe SW, car il correspond à la densité surfacique maximale  $d_{H_2O}^{max}$  de molécules d'eau susceptibles d'établir des liaisons hydrogène avec la surface. On a :

$$d_{H_2O}^{max} = \left( \frac{N_{OH}^i}{\pi R_i T} \right) \quad (6.18)$$

où  $N_{OH}^i = N_{Ge}$  est le nombre de groupements hydroxyles internes par demi période  $T/2$ . En prenant  $N_{OH}^i = 23$ , on trouve  $d_{H_2O}^{max} = 6$  par nm<sup>2</sup>. Pour cette densité maximale, le taux d'hydratation

### 6.3 Dynamique de l'eau confinée dans les imogolites : étude par diffusion inélastique des neutrons

---

vaut :

$$\eta_{Hyd}^{max} = \frac{m_{H_2O}^{Hyd}}{m_{imo}} = \frac{N_{OH}^i \times M_{H_2O}}{N_{Ge} \times M_{imo}} = \frac{M_{H_2O}}{M_{imo}} = 7.4 \text{ w\%} \quad (6.19)$$

où  $M_{H_2O}$  est la masse molaire d'une molécule d'eau. Dans ce cas de figure, la plus petite distance O·O des centres de masse de deux molécules d'eau est estimée égale à 3.5 Å. En effet, pour  $N_{OH}^i = 23$  molécules d'eau distribuées homogènement sur une circonférence de rayon  $R_{H_2O} = R_i - r_{vdw} = 12.8$  Å, O·O  $\sim 2 \times R_{H_2O} \times \sin(\pi/N_{OH}^i)$ .

Par ailleurs, la quantité d'eau restante  $\eta_{rest}$  à  $T = 90$  °C est d'environ 5 w%. La densité en eau  $d_{H_2O}$  liée à la surface interne de l'imogolite *via* des liaisons hydrogène est donc :

$$d_{H_2O} = \frac{\eta_{rest}}{\eta_{Hyd}^{max}} \times d_{H_2O}^{max} \simeq 4 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2 \quad (6.20)$$

Il s'agit d'une densité faible en comparaison avec la valeur de 9  $\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$  trouvée pour l'eau adsorbée à la surface d'anatase dans la réf. [193]. La distance moyenne O·O entre les centres de masse de molécules d'eau adjacentes est alors supérieure à 3.5 Å, valeur déjà largement supérieure à la longueur caractéristique d'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau (de l'ordre de 2.5 Å). On comprend mieux alors que la notion de réseau moléculaire d'eau de surface, rémanent à celui de l'eau *bulk*, soit à exclure pour de si faibles densités.

### 6.4 Résumé

Dans ce chapitre, nous avons étudié les localisations possibles de l'eau au sein d'une poudre de nanotubes d'imogolite AlGe, en nous focalisant sur le cas des tubes mono-parois quasi-isolés. Le suivi *in situ* des diagrammes de diffusion des rayons X en fonction de la température montre que les intensités du fond diffus aux petits angles et la position du premier minimum des courbes  $I(Q)$  évoluent au cours de la déshydratation des échantillons et sont caractéristiques de la localisation des molécules d'eau dans le système. L'analyse des diagrammes DRX, couplée à des mesures ATG, permet d'identifier trois domaines en température, qui correspondent à la libération des molécules d'eau à l'extérieur des nanotubes, puis au centre des nanotubes (eau dite "confinée") et enfin en interaction avec les hydrogènes de la paroi interne (eau dite "liée"). La diffusion inélastique des neutrons met en exergue la distinction entre eau liée et eau confinée. La signature spectrale de l'eau confinée est celle d'une eau de structure désordonnée, tandis que l'eau liée présente un nouveau mode de vibration spécifique par rapport à la paroi, autour de 13 meV.





# Conclusion générale

Ce travail sur les imogolites s'est articulé autour de trois axes principaux : la synthèse, l'étude de la structure et de la déformation des nanotubes, et l'étude de fluides confinés, en particulier l'eau. Les caractères spécifiques du système : synthèse par voie hydrothermale, morphologie tubulaire unidimensionnelle, dimension nanométrique contrôlable du diamètre du nanotube, structure cristalline des parois, fonctionnalisation possible des surfaces interne ou externe,... font des imogolites un composé particulièrement intéressant. Toutes les sortes d'échantillons d'imogolite disponibles ont été étudiées au cours de ce travail : les imogolites AlSi naturelles et synthétiques, leurs analogues AlGe synthétique mono- et double-parois ainsi que les nanotubes chimiquement modifiés sur leur surface interne. Nous avons réalisé des études structurales basées sur des expériences de diffusion des rayons X et le développement de méthodologies et de programmes *ad-hoc*, pour des nanotubes en suspension et à l'état solide, principalement sous forme de poudre. La diffusion inélastique des neutrons nous a permis d'étudier la dynamique de l'eau nanoconfinée.

Des études théoriques ont proposé l'existence possible des structures  $NO_3M_2(OH)_4$  d'oxydes métalliques nanotubulaires, où  $M$  et  $N$  sont deux atomes des familles 13 et 14 du tableau périodique des éléments. Actuellement, seuls les analogues AlSi et AlGe, ou ceux  $AlSi_xGe_{1-x}$ , ont vu le jour. La synthèse classique des imogolites a connu au cours des années passées des avancées avec la production en grandes quantités des analogues à base de germanium. Cependant, leur longueur, limitée à 100 nm au plus, constitue un obstacle significatif vis-à-vis de leur utilisation pour certaines applications industrielles, ou au regard de l'étude de leurs propriétés uni-dimensionnelles. Le nouveau protocole que nous avons proposé lors de notre travail, en changeant l'apport en ions hydroxyde pour l'hydrolyse, avec l'utilisation de l'urée à la place de la soude, permet d'obtenir, pour la première fois, des nanotubes d'imogolite AlGe avec une longueur micrométrique, en grandes quantités, et ceci en une seule étape. Bien que cette méthode ait levé le verrou principal sur la longueur des imogolites AlGe issues de la synthèse, la cinétique de croissance des tubes AlGe SW et DW reste encore à explorer.

La synthèse des imogolites hybrides  $(OH)_3Al_2O_3Si_xGe_{1-x}CH_3$ , dont la surface interne est couverte de groupements méthyles, avec un contrôle précis à l'Angström près de diamètre du nanopore, a pu être réalisée par substitution en précurseurs Si/Ge des réactifs. Le diamètre des imogolites hybrides peut être ajusté entre 1.8 et 2.4 nm. Ces nanotubes qui, en solution, présentent une densité d'eau interne égale à 1/3 de celle de l'eau bulk, sont hydrophobes. Il serait extrêmement intéressant de comparer les propriétés de diffusion et de transport de l'eau dans ces nanotubes et dans les nanotubes de carbone, où le transport ultrarapide de l'eau a été mis en évidence. Les nanotubes d'imogolite modifiés sont donc un matériau modèle quasi-dispersable dans l'eau pour des études en nanofluidique, domaine émergent des nanosciences. Par ailleurs, l'analyse DRX détaillée de l'effet de l'ajout du bromopropanol à des suspensions d'imogolites hybrides montre que ces nanotubes encapsulent ces molécules organiques, suggérant leur possible utilisation en phase aqueuse pour, par exemple, la dépollution de l'eau.



L'étude expérimentale des diagrammes DRX à la fois à petits et grands vecteurs d'onde, obtenus sur différents types d'échantillons d'imogolites, n'avait jamais à notre connaissance été réalisée avant ce travail. En nous basant sur le formalisme développé par Cochran, Crick et Vand pour la diffraction par une hélice, nous calculons les diagrammes de diffraction d'un nanotube d'imogolite. Les positions atomiques utilisées sont obtenues par minimisation géométrique des valeurs des longueurs des liaisons et des angles entre elles au sein des tétraèdres *Si/Ge* et octaèdres d'*Al*. La comparaison expériences/simulations, en accord avec les résultats de minimisation, nous a permis de déterminer les structures des différents nanotubes analysés, et en particulier le nombre  $L$  d'unités  $(OH)_3Al_2O_3Si_xGe_{1-x}CH_3$  sur leur circonférence :  $L = 11, 13-14$  et  $23$  pour les imogolites AlSi naturelles, AlSi synthétiques et AlGe synthétiques mono-parois respectivement, et  $(L, L' = 15, 25)$  pour les imogolites AlGe double-parois. De plus, nous avons mis en évidence l'existence de deux périodes, relatives aux parois interne et externe du tube, dans les nanotubes AlGe double-parois à température ambiante. Cette incommensurabilité n'avait à ce jour été envisagée par aucun auteur semble-t-il. Ces résultats devraient servir de base à de nouvelles simulations autour des propriétés structurales ou physico-chimiques des nanotubes.

La plupart des synthèses d'imogolites passent par une étape de dialyse afin d'enlever les traces d'alcool et des résidus chimiques. Nous avons montré expérimentalement pour la première fois que ceci n'est pas sans effet sur l'organisation des nanotubes au sein de la poudre, liée à la quantité d'ions perchlorates restant dans la suspension avant séchage, et donc à sa salinité. À faible force ionique, on obtient des nanotubes quasi-isolés ou agglomérés en petits fagots (de 3-4 tubes au plus), alors que l'on obtient des assemblages de plusieurs dizaines de nanotubes selon un réseau 2D hexagonal pour une salinité importante. Cette compréhension de la nature du paramètre qui contrôle l'auto-assemblage des nanotubes, la salinité, pourrait être un élément important pour la réalisation à terme de membranes de nanotubes d'imogolite pour des utilisations industrielles.

Les nanotubes d'imogolites AlSi sont décrits dans la littérature, sur la base de calculs de dynamique moléculaire, comme étant des objets déformables. Nous avons montré, sur l'exemple des nanotubes AlGe monoparoi, que c'est effectivement le cas. L'analyse des diagrammes DRX montrent que ces nanotubes, dont la base est circulaire au sein de la suspension, se déforment jusqu'à présenter une base hexagonale quand ils sont assemblés en gros fagots. Nous suggérons aussi qu'en poudre, même s'ils ne sont pas assemblés en fagots, ils s'ovalisent autour des points de contacts avec les autres nanotubes. Ce n'est pas le cas des nanotubes double-parois qui sont donc plus rigides. Ces résultats seront à prendre en compte pour les applications en phase solide : les propriétés de catalyse et d'adsorption pourraient être sensibles à la déformation des nanotubes. Des mesures expérimentales des propriétés mécaniques de tubes et de leur mode de respiration radial, qui complèteraient nos études structurales, seraient extrêmement intéressantes.

L'étude du traitement thermique des nanotubes d'imogolite s'est révélée riche et complexe. Le suivi *in situ* de la déshydratation des poudres d'imogolite par DRX a montré la désorption d'une certaine quantité de l'eau externe aux tubes vers 45 °C, la désorption de l'eau confinée au centre du nanotube avec ce qui restait de l'eau externe jusqu'à la température 80 °C, suivie finalement

de la désorption de l'eau liée à la surface du tube jusqu'à la température 250 °C, qui correspond à la température de l'échantillon complètement sec. Nous avons réalisé à l'ILL un expérience de diffusion inélastique des neutrons à 10 K sur des échantillons qui avaient été chauffés à différentes températures. Nous avons ainsi pu étudier la dynamique de l'eau liée à la surface du nanotube et celle de l'eau confinée au centre du nanotube. La dynamique librationnelle est clairement amollie pour l'eau confinée comme pour l'eau liée. Le spectre de l'eau liée montre, pour la première fois, la disparition des modes acoustiques vers 7 meV, accompagnée de l'apparition d'un nouveau mode de vibration vers 13 meV correspondant probablement à la fréquence de vibration des molécules d'eau perpendiculairement à la surface. Cette hypothèse sera à confirmer par des simulations de la dynamique de l'eau liée.



# Annexes

# A

## Facteur de forme géométrique d'un nanotube cylindrique

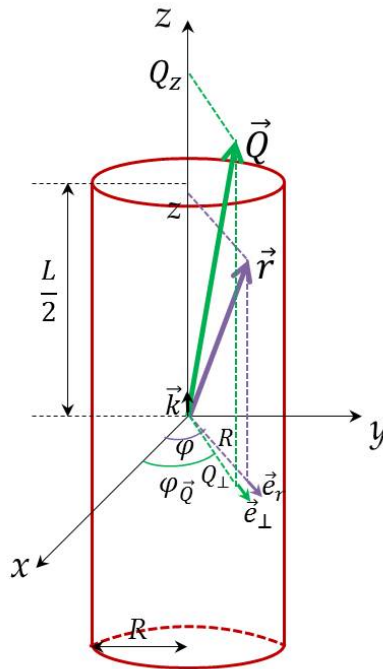
### 1. Cylindre creux

Dans cette partie, on calcule les intensités diffusées par un cylindre de longueurs  $L$  finie et infinie. Cela correspond, dans l'approximation homogène, au cas des nanotubes de carbone, ou à une couche atomique du nanotube d'imogolite.

Un élément infinitésimal appartenant à la surface du cylindre s'écrit  $d^2\vec{r} = R d\varphi dz$  en coordonnées cylindriques. Le facteur de forme géométrique du cylindre s'écrit alors :

$$F(\vec{Q}) = \int_{S_c} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^2\vec{r} \quad (\text{A.1})$$

avec  $\vec{Q} = Q_{\perp} \vec{e}_{\perp} + Q_z \vec{k}$  et  $\vec{r} = R \vec{e}_r + z \vec{k}$ , les vecteurs  $\vec{e}_{\perp}$ ,  $\vec{e}_r$  et  $\vec{k}$  étant normés (Fig. A.1(a)).



**Fig. A.1** – Cylindre de rayon  $R$  et de longueur  $L$  et les différents paramètres utilisés dans le calcul.

On en déduit :

$$F(\vec{Q}) = R \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{iQ_z z} dz \cdot \int_0^{2\pi} e^{iQ_{\perp} R \cos(\varphi - \varphi_{\vec{Q}})} d\varphi \quad (\text{A.2})$$

Or,  $\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{iQ_z z} dz = L \operatorname{sinc}(\frac{Q_z L}{2})$  et  $\int_0^{2\pi} e^{iQ_{\perp} R \cos(\varphi - \varphi_{\vec{Q}})} d\varphi = 2\pi J_0(Q_{\perp} R)$  avec  $J_0$  la fonction de Bessel cylindrique d'ordre 0. Le facteur de forme du cylindre de longueur  $L$  s'écrit finalement :

$$F(\vec{Q}) = 2\pi R L \operatorname{sinc}(\frac{Q_z L}{2}) J_0(Q_{\perp} R) \quad (\text{A.3})$$

L'intensité diffusée par unité de longueur est donnée par le module carré du facteur de forme, divisé par la longueur :

$$\tilde{I}(\vec{Q}) = 4\pi^2 R^2 L \operatorname{sinc}^2(\frac{Q_z L}{2}) J_0^2(Q_{\perp} R) \quad (\text{A.4})$$

Pour un cylindre de longueur infinie, en utilisant que  $\lim_{L \rightarrow \infty} L \operatorname{sinc}^2(\frac{Q_z L}{2}) = 2\pi \delta(Q_z)$ , on trouve :

$$\tilde{I}^{\infty}(\vec{Q}) = 8\pi^3 [R J_0(Q_{\perp} R)]^2 \delta(Q_z) \quad (\text{A.5})$$

Au sein d'une poudre, toutes les orientations des cylindres sont accessibles ; une moyenne sur ces orientations doit être prise en compte, ou d'une façon équivalente, une moyenne sur les orientations du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  dans l'espace réciproque. Pour des cylindres de longueur  $L$ , on obtient :

$$\tilde{I}_p(Q) = \iint \tilde{I}(\vec{Q}) d\Omega_{\vec{Q}} \quad (\text{A.6})$$

où  $\tilde{I}(\vec{Q})$  est donnée par l'eq. (A.4), que l'on intégrera numériquement.

Pour une poudre de cylindres de longueur infinie, on trouve :

$$\tilde{I}_p^{\infty}(\vec{Q}) = 8\pi^3 \iint (R J_0(Q_{\perp} R))^2 \delta(Q_z) d\Omega_{\vec{Q}} \quad (\text{A.7})$$

avec  $d\Omega_{\vec{Q}} = \sin(\theta_{\vec{Q}}) d\theta_{\vec{Q}} d\varphi_{\vec{Q}}$ ,  $Q_{\perp} = Q \sin(\theta_{\vec{Q}})$  et  $Q_z = Q \cos(\theta_{\vec{Q}})$ . D'où :  $\delta(Q_z) = \delta(Q \cdot \cos(\theta_{\vec{Q}})) = \frac{1}{Q} \cdot \delta(\cos(\theta_{\vec{Q}}))$ . On obtient finalement :

$$\tilde{I}_p^{\infty}(Q) = 16\pi^4 \frac{1}{Q} R^2 J_0^2(QR) \quad (\text{A.8})$$

## 2. Cylindre plein

On considère ici un cylindre plein de rayon  $R$  et de longueur  $L$ . Dans ce cas, un élément infinitésimal du volume s'écrit en coordonnées cylindriques  $d^3\vec{r} = r dr d\varphi dz$ , et  $\vec{Q} \cdot \vec{r} = Q_{\perp} \cdot r \cdot \cos(\varphi - \varphi_{\vec{Q}}) + Q_z z$ . Le facteur de forme géométrique s'écrit :

$$F(\vec{Q}) = \int_{V_c} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{A.9})$$

ou, en suivant la même démarche que précédemment :

$$F(\vec{Q}) = 2\pi L \operatorname{sinc}(Q_z \frac{L}{2}) \int_0^R r J_0(Q_\perp r) dr \quad (\text{A.10})$$

Sachant que  $\frac{d}{dX}(X J_1(X)) = X J_0(X)$  avec  $J_1$  la fonction de Bessel cylindrique d'ordre 1, l'eq. (A.10) s'écrit :

$$F(\vec{Q}) = 2\pi L \operatorname{sinc}(Q_z \frac{L}{2}) \frac{R J_1(Q_\perp R)}{Q_\perp} \quad (\text{A.11})$$

L'intensité diffusée par unité de longueur du cylindre est alors :

$$\tilde{I}(\vec{Q}) = 4\pi^2 L \operatorname{sinc}^2(Q_z \frac{L}{2}) \left( \frac{R J_1(Q_\perp R)}{Q_\perp} \right)^2 \quad (\text{A.12})$$

On montre alors, comme au paragraphe précédent, que pour un cylindre de longueur infinie, l'expression devient :

$$\tilde{I}^\infty(\vec{Q}) = 8\pi^3 \left( \frac{R J_1(Q_\perp R)}{Q_\perp} \right)^2 \delta(Q_z) \quad (\text{A.13})$$

Pour une poudre de cylindres pleins de longueur  $L$  finie, on intègre numériquement l'expression (A.13), que l'on multiplie par  $\sin(\theta_{\vec{Q}}) d\theta_{\vec{Q}}$ , entre 0 et  $\pi$ , ainsi que par  $2\pi$  (provenant de l'intégration sur  $\varphi_{\vec{Q}}$ ). Pour une poudre de cylindres infinis, on trouve :

$$\tilde{I}_p^\infty(Q) = \frac{16\pi^4}{Q} \left( \frac{R J_1(QR)}{Q} \right)^2 \quad (\text{A.14})$$

### 3. Nanotube d'imogolite

On peut, dans l'approximation homogène, considérer qu'un nanotube d'imogolite est formé de cylindres emboîtés ou que c'est un cylindre plein de rayon interne  $R_i$  et de rayon externe  $R_e$ .

Dans le premier cas, on déduit de l'eq. (A.3) que son facteur de forme s'écrit :

$$F_{imo}(\vec{Q}) = \sum_{i=1}^5 \sigma_i f_i(Q) 2\pi R_i L \operatorname{sinc}\left(\frac{Q_z}{2} L\right) J_0(Q_\perp R_i) \quad (\text{A.15})$$

où  $i = 1$  correspond au cylindre d'hydroxyles internes,  $i = 2$  à celui de  $Si(Ge)$ ,  $i = 3$  à celui d'oxygènes,  $i = 4$  à celui d'aluminium et  $i = 5$  à celui des hydroxyles externes;  $\sigma_i$  est la densité surfacique d'atomes sur chaque cylindre;  $f_i(Q)$  est le facteur de diffusion X de l'atome correspondant (on suppose  $f_{OH}(Q) = \frac{9}{8} f_O(Q)$ ).

Dans le second cas, on considèrera le facteur de forme d'un cylindre plein de rayon  $R_e$ , auquel on soustrait celui d'un cylindre plein de rayon  $R_i$ , que l'on multiplie par la "densité électronique dépendant de Q" de l'imogolite  $\tilde{\rho}_{imo}(Q)$  :

$$F_{imo}(\vec{Q}) = \tilde{\rho}_{imo}(Q) 2\pi L \operatorname{sinc}(Q_z \frac{L}{2}) \left( \frac{R_e J_1(Q_\perp R_e)}{Q_\perp} - \frac{R_i J_1(Q_\perp R_i)}{Q_\perp} \right) \quad (\text{A.16})$$

où la densité électronique du nanotube d'imogolite de période  $T$  est donnée par

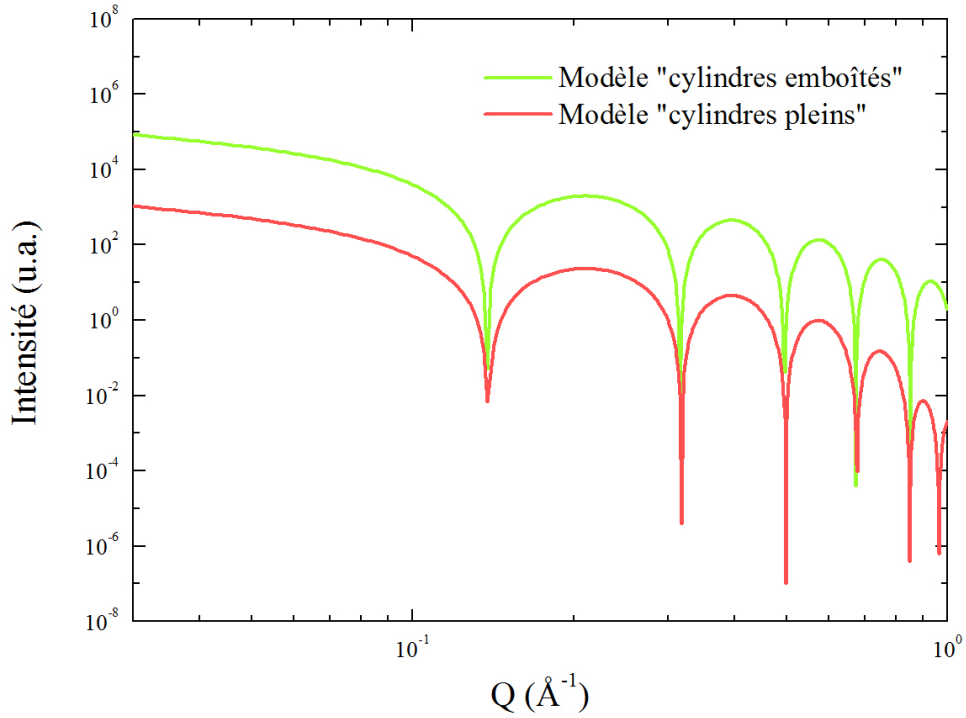
$$\rho_{imo} = \frac{2 N_{Si/Ge} \times \sum_k Z_k}{\pi T (R_e^2 - R_i^2)} \quad (\text{A.17})$$

$N_{Si/Ge}$  étant le nombre d'atomes de Si(Ge) sur la circonférence. La densité électronique "dépendant de  $Q$ " de l'imogolite est le produit de cette densité par la somme pondérée des facteurs de forme atomiques  $f_i(Q)$ , normalisée au nombre d'électrons  $N$  d'une entité  $Ge(Si)Al_2O_7H_4$  :

$$\tilde{\rho}_{imo}(Q) = \rho_{imo} \frac{f_{Ge}(Q) + 2f_{Al}(Q) + 7f_O(Q) + 4f_H(Q)}{N} \quad (\text{A.18})$$

De la même façon, on peut écrire facilement les expressions du facteur de forme d'un nanotube de longueur infinie, et par la suite calculer les intensités de diffusion.

Nous reportons sur la Fig. A.2 les calculs effectués pour des nanotubes de longueur infinie, avec  $N = 23$  atomes de  $Ge$  par  $T/2$ . Les valeurs des rayons utilisés sont données dans le légende, et la période  $T = 8.5 \text{ \AA}$ . L'on voit que les deux formulations permettent d'obtenir des courbes très similaires aux petits vecteurs d'onde.



**Fig. A.2** – Courbes DRX pour une poudre de nanotubes d'imogolite de longueur infinie. Dans le modèle "cylindres pleins", les rayons interne et externe sont égaux à 14 et 20.5 Å. Pour le modèle utilisant des "cylindres creux" emboîtés, les rayons sont  $R_i = R_{OH}^i = 14.35 \text{ \AA}$ ,  $R_2 = R_{Ge} = 16.32 \text{ \AA}$ ,  $R_3 = R_O = 17.12 \text{ \AA}$ ,  $R_4 = R_{Al} = 18.32 \text{ \AA}$  et  $R_5 = R_{OH}^e = 19.55 \text{ \AA}$ .



# B

## Calcul de l'amplitude diffusée par une hélice droite de rayon $R$ et de pas $P$ , décorée par des atomes à intervalles réguliers $p_a$ le long de son axe

La Fig. B.1(a) représente une hélice continue de rayon  $R$  et de pas  $P$ , décorée par des atomes régulièrement espacés de  $p_a$  suivant son axe. La position d'un point  $j$  sur l'hélice est donnée par ses coordonnées cylindriques  $(R, \varphi_j = \varphi_0 + 2\pi \frac{z_j - z_0}{P} [2\pi], z_j = z_0 + jp_a)$ , où [...] représente la fonction modulo. La transformée de Fourier de l'hélice monoatomique, soit l'amplitude diffusée sous rayonnement  $X$ , est :

$$A(\vec{Q}) = f(Q) \sum_{j=-\infty}^{\infty} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \quad (\text{B.1})$$

où  $f(Q)$  est le facteur de diffusion atomique de l'atome qui constitue l'hélice.

Développons  $e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j}$  selon les fonctions de Bessel cylindriques  $J_n$  (développement de Jacobi-Anger)[194] :

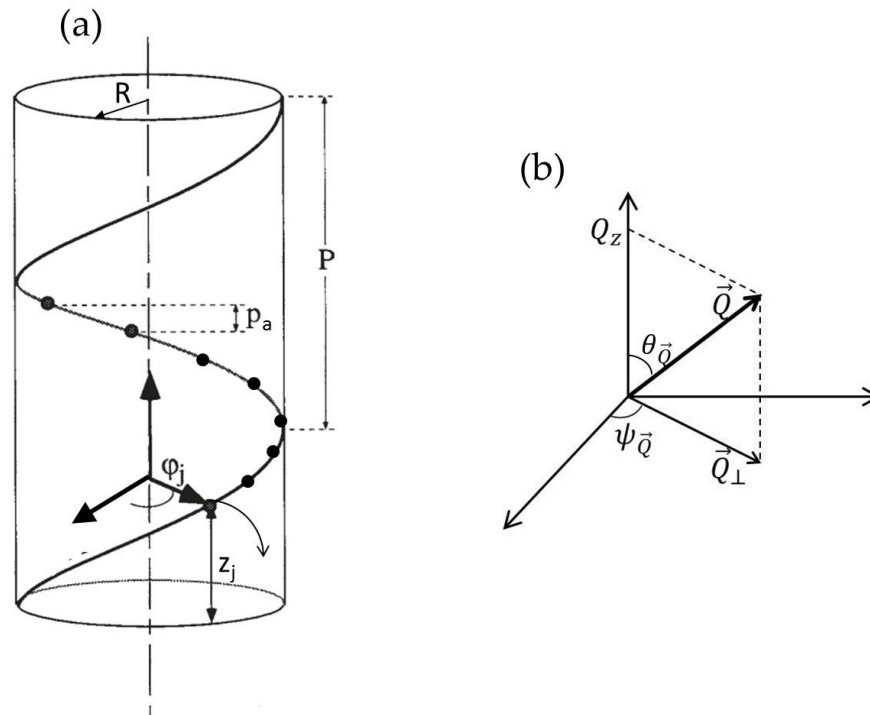
$$e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in(\psi_{\vec{Q}} + \frac{\pi}{2})} J_n(Q_{\perp} R) e^{-in\varphi_j} e^{iQ_z z_j} \quad (\text{B.2})$$

La Fig. B.2 illustre les variations des fonctions de Bessel cylindriques  $J_n(x)$  pour des valeurs  $n$  entières.

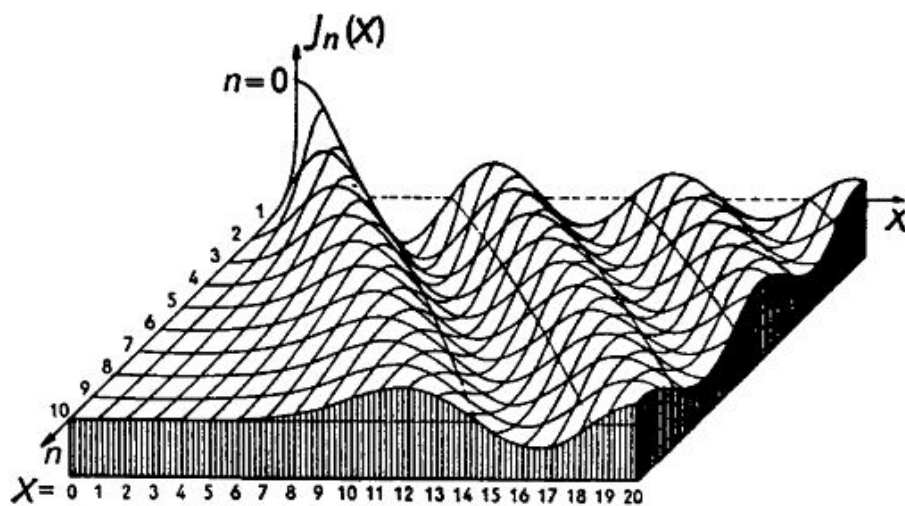
En utilisant le développement en série de Fourier du peigne de Dirac  $\sum_{m=-\infty}^{+\infty} \delta(Q_z - m \frac{2\pi}{T}) = \frac{T}{2\pi} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} e^{iQ_z jT}$ , la transformée de Fourier de l'hélice discontinue (eq. (B.1)) devient :

$$A(\vec{Q}) = f(Q) \frac{2\pi}{p_a} \sum_{n,m=-\infty}^{+\infty} e^{in(\psi_{\vec{Q}} - \varphi_0 + \frac{\pi}{2})} J_n(Q_{\perp} R) e^{iQ_z z_0} \delta(Q_z - n \frac{2\pi}{P} - m \frac{2\pi}{p_a}) \quad (\text{B.3})$$

Cette formule est parfois appelée formule CCV, acronyme de Cochran, Crick et Vand qui ont les premiers introduit la transformée de Fourier d'une hélice monoatomique en 1952 [146].



**Fig. B.1** – (a) Hélice continue de rayon  $R$  et de pas  $P$ , décorée par des points régulièrement espacés de  $p_a$  suivant son axe, et notations utilisées dans le texte. (b) Notations dans l'espace réciproque.



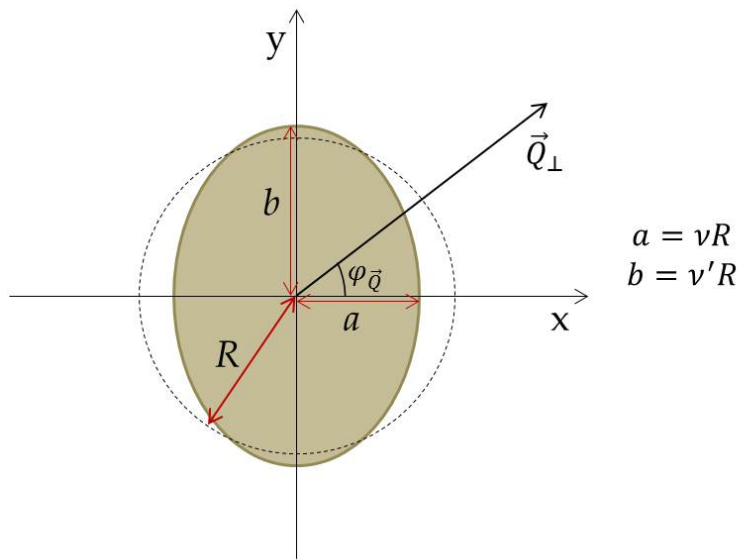
**Fig. B.2** – Illustration graphique des variations des fonctions de Bessel cylindriques d'ordre  $n$  (Réf. [148])

# C

## Facteur de forme géométrique d'un nanotube à base elliptique

### 1. Transformée de Fourier d'une ellipse

Soit une ellipse de dimensions  $a$  et  $b$  suivant les axes (Ox) et (Oy), respectivement (Fig. C.1).



**Fig. C.1** – Ellipse pleine.

La transformée de Fourier géométrique de l'ellipse est :

$$F_{ell}(\vec{Q}_{\perp}, R, \nu, \nu') = \int_{S_{ell}} e^{i\vec{Q}_{\perp} \cdot \vec{r}'} d^2\vec{r}' = \int_{-\nu R}^{\nu R} e^{iQ_x x'} dx' \cdot \int_{-\nu' R}^{\nu' R} e^{iQ_y y'} dy' \quad (C.1)$$

En effectuant le changement de variable  $x' = \nu x$ , la première intégrale devient :

$$\int_{-\nu R}^{\nu R} e^{iQ_x x'} dx' = \int_{-R}^R e^{iQ_x \nu x} \nu dx = \nu \int_{-R}^R e^{iQ'_x x} dx \quad (C.2)$$

avec  $Q'_x = \nu Q_x$ .

On obtient finalement :

$$F_{ell}(\vec{Q}_\perp, R, \nu, \nu') = \int_{ell} \left\{ \begin{array}{l} x' : [-\nu R, \nu R] \\ y' : [-\nu' R, \nu' R] \end{array} \right. e^{i\vec{Q}_\perp \cdot \vec{r}'} d^2\vec{r}' = \nu\nu' \int_{disque} \left\{ \begin{array}{l} x : [-R, R] \\ y : [-R, R] \end{array} \right. e^{i\vec{Q}'_\perp \cdot \vec{r}} d^2\vec{r} \quad (C.3)$$

avec

$$\vec{Q}'_\perp = \left\{ \begin{array}{l} Q'_x = \nu Q_x \\ Q'_y = \nu' Q_y \end{array} \right.$$

Sachant que :

$$\begin{aligned} \cos \varphi_{\vec{Q}} &= \frac{Q_x}{\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}} \\ \sin \varphi_{\vec{Q}} &= \frac{Q_y}{\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}} \end{aligned}$$

on obtient :

$$Q'_\perp = \sqrt{\nu^2 Q_x^2 + \nu'^2 Q_y^2} = Q_\perp \cdot \sqrt{\nu^2 \cos^2 \varphi_{\vec{Q}} + \nu'^2 \sin^2 \varphi_{\vec{Q}}} \quad (C.4)$$

où  $Q_\perp = \sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}$ .

Pour calculer le facteur de forme géométrique d'une ellipse, il suffit donc de remplacer  $Q_\perp$  dans le facteur de forme d'un disque par  $Q'_\perp$  dont l'expression est donnée par l'eq. (C.4). L'expression finale de  $F_{ell}$  est donnée par l'eq. (C.5) :

$$F_{ell}(\vec{Q}_\perp, R, \nu, \nu') = F_{disque}(Q'_\perp, R) = \frac{2\pi R \cdot J_1(Q'_\perp \cdot R)}{Q'_\perp} \quad (C.5)$$

## 2. Facteur de forme d'un tube creux à base elliptique

Soit un tube creux à base elliptique de longueur  $L$ . On considèrera que les dimensions de la base elliptique du tube sont obtenues en multipliant celles du cylindre creux de rayons interne  $R_i$  et externe  $R_e$  par  $\nu$  et  $\nu'$  dans deux directions perpendiculaires. La surface de l'ellipse de la Fig. C.1 étant égale à  $\pi ab$ , celle de la base du tube déformé vaut  $\pi\nu\nu'(R_e^2 - R_i^2)$ , à comparer à  $\pi(R_e^2 - R_i^2)$  pour le tube non déformé. Nous supposons que la surface est conservée lors de la déformation (conservation de la densité surfacique globale). Il vient donc  $\nu\nu' = 1$ .

D'après l'annexe A, le facteur de forme d'un cylindre creux dont la base est une couronne de surface  $S_c$  est donné par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} F_{cyl}(\vec{Q}) &= \int_{cyl} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} = \int_{S_c} e^{i\vec{Q}_\perp \cdot \vec{r}} d^2\vec{r} \cdot \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{iQ_z z} dz \\ &= 2\pi L \frac{1}{Q_\perp} (R_e J_1(Q_\perp \cdot R_e) - R_i J_1(Q_\perp \cdot R_i)) \cdot \text{sinc} \left( Q \cos(\theta_{\vec{Q}}) \frac{L}{2} \right) \end{aligned} \quad (C.6)$$

On trouve donc pour le facteur de forme d'un tube creux à base elliptique de longueur  $L$  :

$$F_{ell}(\vec{Q}) = \int_{S_c} e^{i\vec{Q}'_{\perp} \cdot \vec{r}} d^2\vec{r} \cdot \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{iQ_z z} dz \quad (C.7)$$

ou encore :

$$F_{ell}(\vec{Q}, \nu) = 2\pi L \frac{1}{Q'_{\perp}} (R_e J_1(Q'_{\perp} \cdot R_e) - R_i J_1(Q'_{\perp} \cdot R_i)) \cdot \text{sinc} \left( Q \cos(\theta_{\vec{Q}}) \frac{L}{2} \right) \quad (C.8)$$

avec  $Q'_{\perp} = Q_{\perp} \cdot \sqrt{\nu^2 \cos^2 \varphi_{\vec{Q}} + \frac{1}{\nu^2} \sin^2 \varphi_{\vec{Q}}}$ .

### 3. Intensité diffusée par une poudre de nanotubes à base elliptique

Le facteur de forme  $F_{ell}$  d'un tube creux à base elliptique, qui est centrosymétrique, est une fonction réelle. L'intensité diffusée  $I_t^L$  d'un tube isolé de longueur  $L$  finie est donc le carré de  $F_{ell}$  de l'eq. (C.8). Elle est égale à :

$$I_t^L(\vec{Q}) = 4\pi^2 L^2 \left( \frac{R_e J_1(Q'_{\perp} \cdot R_e) - R_i J_1(Q'_{\perp} \cdot R_i)}{Q'_{\perp}} \right)^2 \text{sinc}^2 \left( Q \cos(\theta_{\vec{Q}}) \frac{L}{2} \right) \quad (C.9)$$

Dans le cas d'une poudre de tubes isolés, une moyenne sur toutes les orientations possibles du tube, ou de manière équivalente du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ , doit être appliquée et l'intensité diffusée  $I_p^L$  résultante s'écrit :

$$\begin{aligned} I_p^L &\propto \int d\Omega_{\vec{Q}} I_t^L(\vec{Q}) \propto \iint \sin(\theta_{\vec{Q}}) d\theta_{\vec{Q}} d\varphi_{\vec{Q}} I_t^L(\vec{Q}) \\ &\propto 4\pi^2 L^2 \int_0^{\pi} d\theta_{\vec{Q}} \sin(\theta_{\vec{Q}}) \cdot \text{sinc}^2 \left( Q \cos(\theta_{\vec{Q}}) \frac{L}{2} \right) \cdot \left\{ \int_0^{2\pi} \left( \frac{R_e J_1(Q'_{\perp} \cdot R_e) - R_i J_1(Q'_{\perp} \cdot R_i)}{Q'_{\perp}} \right)^2 d\varphi_{\vec{Q}} \right\} \end{aligned} \quad (C.10)$$

Comme dans le cas du calcul présenté dans l'annexe A sur des cylindres infinis, l'intensité diffusée  $I_p^{\infty}$  d'une poudre de tubes isolés de base elliptique et de longueur infinie s'écrit :

$$I_p^{\infty}(\vec{Q}, \nu) \propto 4\pi^2 \times \frac{1}{Q} \times \int_0^{2\pi} d\varphi_{\vec{Q}} \left\{ \frac{R_e J_1(Q'_{\perp} \cdot R_e) - R_i J_1(Q'_{\perp} \cdot R_i)}{Q'_{\perp}} \right\}^2 \quad (C.11)$$

avec  $Q'_{\perp} = Q \cdot \sqrt{\nu^2 \cos^2 \varphi_{\vec{Q}} + \frac{1}{\nu^2} \sin^2 \varphi_{\vec{Q}}}$ . On rappelle que ceci revient, schématiquement, à considérer la limite  $\theta_{\vec{Q}} \rightarrow \frac{\pi}{2}$  et que le terme  $(1/Q)$  provient de l'intégration  $\int_0^{\pi} \delta(Q \cos(\theta_{\vec{Q}})) \cdot \sin(\theta_{\vec{Q}}) d\theta_{\vec{Q}}$  effectuée sur l'angle  $\theta_{\vec{Q}}$ .

# D

## Facteurs de forme géométriques d'une forme hexagonale plane : cas des hexagones parfait et arrondi

### 1. Hexagone parfait

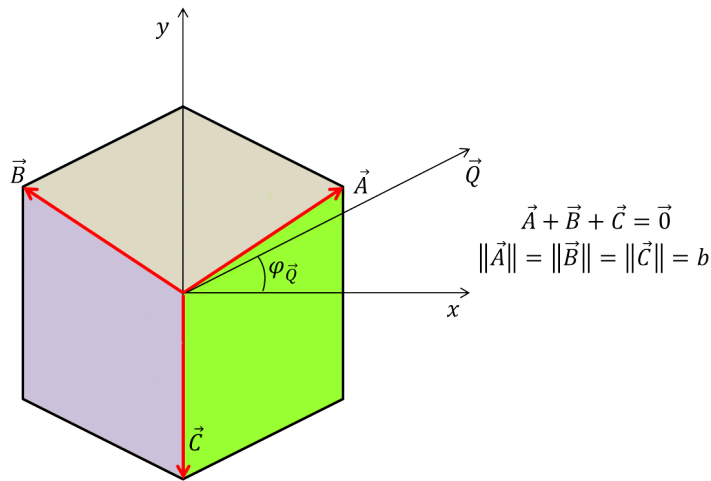


Fig. D.1 – hexagone plein

Le facteur de forme d'un hexagone plein peut se décomposer en trois intégrales :

$$F(\vec{Q}) = \int_{AB} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^2\vec{r} + \int_{BC} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^2\vec{r} + \int_{CA} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^2\vec{r} = F_{AB}(\vec{Q}) + F_{BC}(\vec{Q}) + F_{CA}(\vec{Q}) \quad (\text{D.1})$$

Calculons  $F_{AB}(\vec{Q}) = \int_{AB} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^2\vec{r}$  où

$$\begin{aligned} \vec{r} &= X\vec{A} + Y\vec{B} \text{ avec } 0 \leq X \leq 1 ; 0 \leq Y \leq 1 \\ d^2\vec{r} &= \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) b^2 dX dY = \frac{\sqrt{3}}{2} b^2 dX dY \end{aligned}$$

$$F_{AB} = \iint_{AB} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^2\vec{r} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot b^2 \cdot \int_0^1 e^{-i\vec{Q}X\vec{A}} dX \cdot \int_0^1 e^{-i\vec{Q}Y\vec{B}} dY = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot b^2 \cdot \frac{1}{-i\vec{Q}\vec{A}} \left[ e^{-i\vec{Q}\vec{A}} \right]_0^1 \cdot \frac{1}{-i\vec{Q}\vec{B}} \left[ e^{-i\vec{Q}\vec{B}} \right]_0^1$$

**Annexe D. Facteurs de forme géométriques d'une forme hexagonale plane :  
cas des hexagones parfait et arrondi**

---

$$F_{AB} = \frac{\sqrt{3}}{2}.b^2. \frac{1}{-i.\vec{Q}\vec{A}} \left( e^{-i.\vec{Q}\vec{A}} - 1 \right) . \frac{1}{-i.\vec{Q}\vec{B}} \left( e^{-i.\vec{Q}\vec{B}} - 1 \right) = -\frac{\sqrt{3}}{2}.b^2. \frac{1}{\vec{Q}\vec{A}} \left( 1 - e^{-i.\vec{Q}\vec{A}} \right) . \frac{1}{\vec{Q}\vec{B}} \left( e^{-i.\vec{Q}\vec{B}} - 1 \right)$$

$$F_{AB} = -\frac{\sqrt{3}}{2}.b^2. \frac{1}{\vec{Q}\vec{A}} e^{i.\vec{Q}\frac{\vec{A}}{2}} \left( e^{-i.\vec{Q}\frac{\vec{A}}{2}} - e^{i.\vec{Q}\frac{\vec{A}}{2}} \right) \frac{1}{\vec{Q}\vec{B}} e^{i.\vec{Q}\frac{\vec{B}}{2}} \left( e^{i.\vec{Q}\frac{\vec{B}}{2}} - e^{-i.\vec{Q}\frac{\vec{B}}{2}} \right) \Leftrightarrow$$

$$F_{AB} = -\frac{\sqrt{3}}{2}.b^2. \frac{1}{\vec{Q}\vec{A}} \frac{1}{\vec{Q}\vec{B}} e^{i.\vec{Q}\left(\frac{\vec{A}}{2} + \frac{\vec{B}}{2}\right)} . \left( -2i \sin(\vec{Q}\frac{\vec{A}}{2}) \right) \left( -2i \sin(\vec{Q}\frac{\vec{B}}{2}) \right)$$

$$F_{AB} = \frac{\sqrt{3}}{2}.b^2. e^{-i.\vec{Q}\frac{\vec{C}}{2}} \text{sinc}(\vec{Q}\frac{\vec{A}}{2}) \text{sinc}(\vec{Q}\frac{\vec{B}}{2})$$

Le même raisonnement s'applique sur  $F_{BC}$  et  $F_{CA}$ .

Par permutation circulaire, on obtient :

$$F = F_{AB} + F_{BC} + F_{CA} \quad \Leftrightarrow$$

$$F = \frac{\sqrt{3}}{2}.b^2. \left[ e^{-i.\vec{Q}\frac{\vec{C}}{2}} \text{sinc}(\vec{Q}\frac{\vec{A}}{2}) \text{sinc}(\vec{Q}\frac{\vec{B}}{2}) + e^{-i.\vec{Q}\frac{\vec{A}}{2}} \text{sinc}(\vec{Q}\frac{\vec{B}}{2}) \text{sinc}(\vec{Q}\frac{\vec{C}}{2}) + e^{-i.\vec{Q}\frac{\vec{B}}{2}} \text{sinc}(\vec{Q}\frac{\vec{C}}{2}) \text{sinc}(\vec{Q}\frac{\vec{A}}{2}) \right]$$

La partie imaginaire s'écrit :

$$\begin{aligned} \text{Im}(F(\vec{Q})) &\propto \sin\left(\frac{\vec{Q}\vec{A}}{2}\right) \sin\left(\frac{\vec{Q}\vec{B}}{2}\right) \sin\left(\frac{\vec{Q}\vec{C}}{2}\right) \left[ \frac{1}{(\vec{Q}\vec{A})(\vec{Q}\vec{B})} + \frac{1}{(\vec{Q}\vec{B})(\vec{Q}\vec{C})} + \frac{1}{(\vec{Q}\vec{A})(\vec{Q}\vec{C})} \right] \\ &\propto \sin\left(\frac{\vec{Q}\vec{A}}{2}\right) \sin\left(\frac{\vec{Q}\vec{B}}{2}\right) \sin\left(\frac{\vec{Q}\vec{C}}{2}\right) \left[ \frac{\vec{Q}\vec{A} + \vec{Q}\vec{B} + \vec{Q}\vec{C}}{(\vec{Q}\vec{A})(\vec{Q}\vec{B})(\vec{Q}\vec{C})} \right] = \vec{0} \end{aligned}$$

car  $\vec{A} + \vec{B} + \vec{C} = \vec{0}$ .

En toute généralité, la partie imaginaire  $\text{Im}(F(\vec{Q}))$  d'un objet centrosymétrique est nulle.

Le facteur de forme de l'hexagone s'écrit donc :

$$F = \frac{\sqrt{3}}{2}.b^2. \left[ \cos(\vec{Q}\frac{\vec{C}}{2}) \text{sinc}(\vec{Q}\frac{\vec{A}}{2}) \text{sinc}(\vec{Q}\frac{\vec{B}}{2}) + \cos(\vec{Q}\frac{\vec{A}}{2}) \text{sinc}(\vec{Q}\frac{\vec{B}}{2}) \text{sinc}(\vec{Q}\frac{\vec{C}}{2}) + \cos(\vec{Q}\frac{\vec{B}}{2}) \text{sinc}(\vec{Q}\frac{\vec{C}}{2}) \text{sinc}(\vec{Q}\frac{\vec{A}}{2}) \right] \quad (\text{D.2})$$

D'après la Fig. D.1,

$$\vec{Q} = Q_x \vec{i} + Q_y \vec{j} \quad ; \quad \vec{A} = b. \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i} + \frac{1}{2} \vec{j} \right] \quad ; \quad \vec{B} = b. \left[ -\frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i} + \frac{1}{2} \vec{j} \right] \quad ; \quad \vec{C} = -b \vec{j} \quad \Rightarrow$$

Il faut remplacer dans la formule (D.2) :

$$\begin{aligned} \vec{Q}\frac{\vec{A}}{2} &= \frac{b}{2} \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} Q_x + \frac{1}{2} Q_y \right] \\ \vec{Q}\frac{\vec{B}}{2} &= \frac{b}{2} \left[ -\frac{\sqrt{3}}{2} Q_x + \frac{1}{2} Q_y \right] \\ \vec{Q}\frac{\vec{C}}{2} &= -\frac{b}{2} Q_y \end{aligned}$$

On rappelle aussi que :  $\vec{Q} = Q_x \vec{i} + Q_y \vec{j} = Q \cos \varphi_{\vec{Q}} \vec{i} + Q \sin \varphi_{\vec{Q}} \vec{j}$ .

## 2. Hexagone arrondi (arcs de cercle d'angle $2\varphi$ )

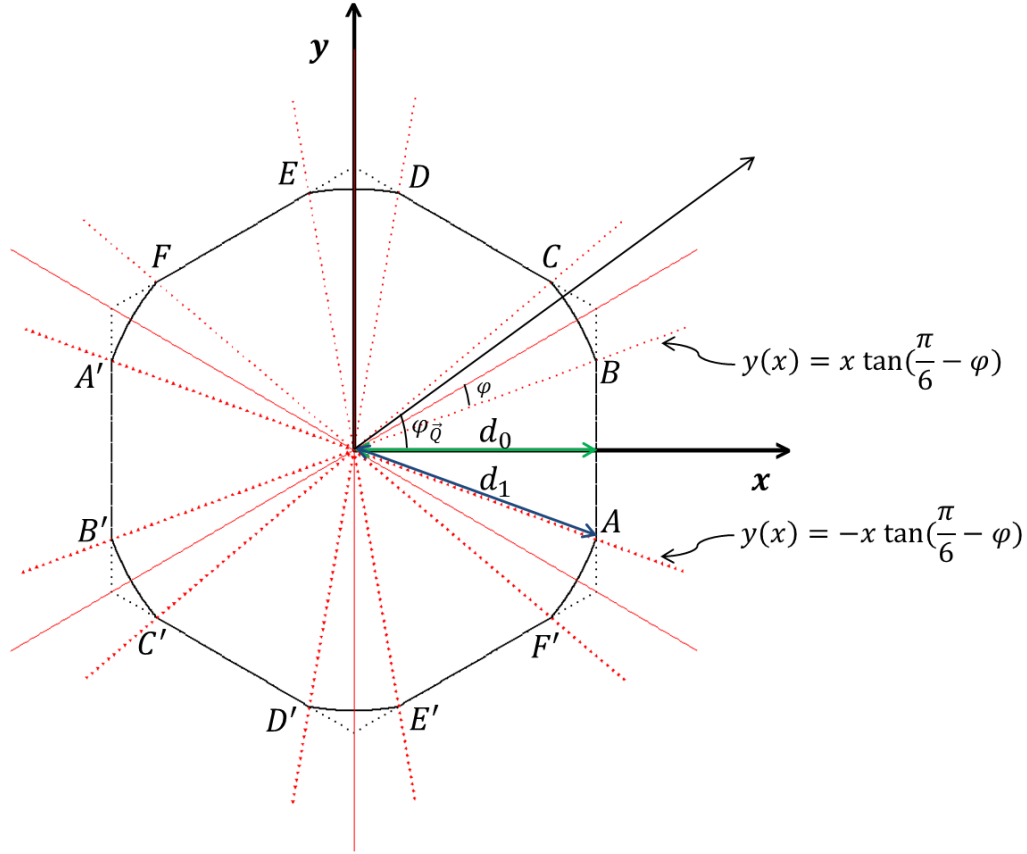


Fig. D.2 – hexagone tronqué

### Facteur de forme sur les parties plates

Le facteur de forme sur les parties plates (voir Fig. D.2) est égal à la somme des contributions de toutes les parties :

$$F_{plate}(\vec{Q}) = F_{AB} + F_{CD} + F_{EF} + F_{A'B'} + F_{C'D'} + F_{E'F'}$$

Comme  $\{A'B' = \Re(AB)\}$ ,  $\Re$  étant la rotation d'un angle  $\pi$ , on a :

$$F_{A'B'}(\vec{Q}) = F_{AB}(-\vec{Q}) = F_{AB}^*(\vec{Q})$$

d'où

$$F_1(\vec{Q}) = F_{AB}(\vec{Q}) + F_{A'B'}(\vec{Q}) = 2 \times \text{Re}(F_{AB}(\vec{Q})) \quad (\text{D.3})$$



## Annexe D. Facteurs de forme géométriques d'une forme hexagonale plane : cas des hexagones parfait et arrondi

Dans la base  $xOy$ ,

$$F_{AB}(\vec{Q}) = \int_0^{d_0} dx e^{iQ_x x} \cdot \left( \int_{-x \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi)}^{x \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi)} e^{iQ_y y} dy \right) \quad (D.4)$$

Deux cas sont à étudier, selon la valeur de  $Q_y$  :

- $Q_y = 0$

$F_1 = 4. \tan(\frac{\pi}{6} - \varphi). \text{Re} \left\{ \int_0^{d_0} x e^{iQ_x x} dx \right\}$ , qui devient, par intégration par parties :

$$\begin{aligned} F_1 &= 4. \tan(\frac{\pi}{6} - \varphi). \text{Re} \left\{ \left[ \frac{x e^{iQ_x x}}{iQ_x} \right]_0^{d_0} - \frac{1}{iQ_x} \int_0^{d_0} e^{iQ_x x} dx \right\} \\ &= 4. \tan(\frac{\pi}{6} - \varphi). \text{Re} \left\{ \frac{d_0 e^{iQ_x d_0}}{iQ_x} - \frac{1}{iQ_x} \frac{1}{iQ_x} (e^{iQ_x d_0} - 1) \right\} \\ &= 4. \tan(\frac{\pi}{6} - \varphi). \text{Re} \left\{ \frac{d_0 e^{iQ_x d_0}}{iQ_x} + \frac{1}{Q_x^2} (e^{iQ_x d_0} - 1) \right\} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$F_1 = 4. \tan(\frac{\pi}{6} - \varphi). \left[ \frac{d_0 \sin(Q_x d_0)}{Q_x} + \frac{\cos(Q_x d_0) - 1}{Q_x^2} \right] \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} F_1 &= 4. \tan(\frac{\pi}{6} - \varphi). d_0^2. \left[ \frac{2 \sin(Q_x \frac{d_0}{2}) \cos(Q_x \frac{d_0}{2})}{Q_x d_0} - \frac{2 \sin^2(Q_x \frac{d_0}{2})}{Q_x^2 d_0^2} \right] \\ &= 2. \tan(\frac{\pi}{6} - \varphi). d_0^2. \left\{ 2. \frac{\sin(Q_x \frac{d_0}{2})}{Q_x d_0} \left[ 2. \cos(Q_x \frac{d_0}{2}) - 2. \frac{\sin(Q_x \frac{d_0}{2})}{Q_x d_0} \right] \right\}, \quad \text{d'où finalement} \end{aligned}$$

$$F_1 = 2. \tan(\frac{\pi}{6} - \varphi). d_0^2. \text{sinc}(Q_x \frac{d_0}{2}) \left[ 2. \cos(Q_x \frac{d_0}{2}) - \text{sinc}(Q_x \frac{d_0}{2}) \right], \quad \text{formule valable quand } \underline{Q_y = 0}.$$

- $Q_y \neq 0$

À partir de l'eq. (D.4), on obtient :

$$\begin{aligned} F_{AB}(\vec{Q}) &= \frac{1}{iQ_y} \int_0^{d_0} dx e^{iQ_x x} \cdot \left[ e^{iQ_y x \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi)} - e^{-iQ_y x \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi)} \right] \\ &= \frac{1}{iQ_y} \left\{ \int_0^{d_0} dx e^{i x (Q_x + Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))} - \int_0^{d_0} dx e^{i x (Q_x - Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))} \right\} \\ &= \frac{1}{iQ_y} \left\{ \frac{1}{i(Q_x + Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))} \left[ e^{i(Q_x + Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))d_0} - 1 \right] - \frac{1}{i(Q_x - Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))} \left[ e^{i(Q_x - Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))d_0} - 1 \right] \right\} \\ &= \frac{-1}{Q_y} \left\{ \frac{\left[ e^{i(Q_x + Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))d_0} - 1 \right]}{(Q_x + Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))} - \frac{\left[ e^{i(Q_x - Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))d_0} - 1 \right]}{(Q_x - Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))} \right\} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_1(\vec{Q}) &= \frac{2}{Q_y} \left\{ \frac{1 - \cos[(Q_x + Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))d_0]}{(Q_x + Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))} - \frac{1 - \cos[(Q_x - Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))d_0]}{(Q_x - Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))} \right\} \\ &= \frac{2}{Q_y} \frac{d_0}{2} \left\{ \frac{2 \sin^2[(Q_x + Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))\frac{d_0}{2}]}{(Q_x + Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))\frac{d_0}{2}} - \frac{2 \sin^2[(Q_x - Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))\frac{d_0}{2}]}{(Q_x - Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))\frac{d_0}{2}} \right\}, \quad \text{d'où finalement} \end{aligned}$$

$$F_1 = \frac{2}{Q_y} d_0 \left\{ \frac{\sin^2[(Q_x + Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))\frac{d_0}{2}]}{(Q_x + Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))\frac{d_0}{2}} - \frac{\sin^2[(Q_x - Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))\frac{d_0}{2}]}{(Q_x - Q_y \tan(\frac{\pi}{6}-\varphi))\frac{d_0}{2}} \right\}, \quad \text{formule valable quand } \underline{Q_y \neq 0}.$$

Comme  $\{CD = \mathfrak{R}_1(AB)\}$ ,  $\mathfrak{R}_1$  étant la rotation d'un angle  $\frac{\pi}{3}$ , et  $\{EF = \mathfrak{R}_2(AB)\}$ ,  $\mathfrak{R}_2$  étant la rotation d'un angle  $\frac{2\pi}{3}$  donc

$$F_2(\vec{Q}) = F_{CD} + F_{C'D'} = 2 \times \text{Re}(F_{CD}(\vec{Q})) = F_1(\mathfrak{R}_1^{-1}(\vec{Q})) \equiv F_1(\vec{Q}_1) \quad (D.5)$$

$$F_3(\vec{Q}) = F_{EF} + F_{E'F'} = 2 \times \text{Re}(F_{EF}(\vec{Q})) = F_1(\mathfrak{R}_2^{-1}(\vec{Q})) \equiv F_1(\vec{Q}_2) \quad (D.6)$$

$\mathfrak{R}_1^{-1}$  et  $\mathfrak{R}_2^{-1}$  sont respectivement les rotations de  $\frac{-\pi}{3}$  et  $\frac{-2\pi}{3}$  du vecteur  $\vec{Q} = (Q_x, Q_y)$ .

$$\vec{Q}_1 = \mathfrak{R}_1^{-1}(\vec{Q}) = \begin{pmatrix} \cos(\frac{-\pi}{3}) & -\sin(\frac{-\pi}{3}) \\ \sin(\frac{-\pi}{3}) & \cos(\frac{-\pi}{3}) \end{pmatrix} \vec{Q} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \vec{Q} = (\frac{1}{2}Q_x + \frac{\sqrt{3}}{2}Q_y, \frac{-\sqrt{3}}{2}Q_x + \frac{1}{2}Q_y).$$

$$\vec{Q}_2 = \mathfrak{R}_2^{-1}(\vec{Q}) = \begin{pmatrix} \cos(\frac{-2\pi}{3}) & -\sin(\frac{-2\pi}{3}) \\ \sin(\frac{-2\pi}{3}) & \cos(\frac{-2\pi}{3}) \end{pmatrix} \vec{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \vec{Q} = (\frac{-1}{2}Q_x + \frac{\sqrt{3}}{2}Q_y, \frac{-\sqrt{3}}{2}Q_x + \frac{-1}{2}Q_y).$$

Le facteur de forme total de la partie plate est égal à :

$$F_{plate}(\vec{Q}) = F_1(\vec{Q}) + F_2(\vec{Q}) + F_3(\vec{Q}) = F_1(\vec{Q}) + F_1(\vec{Q}_1) + F_1(\vec{Q}_2) \quad (D.7)$$

### Facteur de forme des parties courbes

De la même manière que précédemment, le facteur de forme des parties courbes (voir Fig. D.2) est égal à la somme des contributions de toutes les parties courbes :

$$F_{courbe}(\vec{Q}) = F_{BC} + F_{DE} + F_{FA'} + F_{B'C'} + F_{D'E'} + F_{F'A'}$$

Comme  $\{B'C' = \mathfrak{R}(BC)\}$ ,  $\{D'E' = \mathfrak{R}(DE)\}$ ,  $\{F'A' = \mathfrak{R}(FA')\}$   $\mathfrak{R}$  étant la rotation d'un angle  $\pi$ , on obtient :

$$F_{courbe}(\vec{Q}) = 2 \times \text{Re} \{F_{BC} + F_{DE} + F_{FA'}\} \quad (D.8)$$

$$\begin{aligned} F_{BC} &= \int \int \rho \, d\rho \, d\theta \, e^{i \cdot Q \rho \cos(\varphi_{\vec{Q}} - \theta)} \\ &= \int_0^{d_1} \rho \left( \int_{\frac{\pi}{6} - \varphi}^{\frac{\pi}{6} + \varphi} d\theta \, e^{i \cdot Q \rho \cos(\varphi_{\vec{Q}} - \theta)} \right) d\rho \end{aligned}$$

De même pour les parties  $DE$  et  $FA'$  :

$$F_{DE}(\vec{Q}) = \int_0^{d_1} \rho \left( \int_{\frac{\pi}{2} - \varphi}^{\frac{\pi}{2} + \varphi} e^{i [Q \rho \cos(\varphi_{\vec{Q}} - \theta)]} d\theta \right) d\rho = F_{BC}(\vec{Q}_1) \quad (D.9)$$

$$F_{FA'}(\vec{Q}) = \int_0^{d_1} \rho \left( \int_{\frac{5\pi}{6} - \varphi}^{\frac{5\pi}{6} + \varphi} e^{i [Q \rho \cos(\varphi_{\vec{Q}} - \theta)]} d\theta \right) d\rho = F_{BC}(\vec{Q}_2) \quad (D.10)$$

À partir des deux eq. (D.7) et (D.8), on calcule le facteur de forme total  $F$  d'un hexagone arrondi :

$$F(\vec{Q}, \varphi) = F_{plate}(\vec{Q}) + F_{courbe}(\vec{Q}) \quad (D.11)$$

# Bibliographie

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley, "C<sub>60</sub> : buckminsterfullerene", *Nature* **318** (1985), 162–163 (*cf.* pp. 18, 21)
- [2] F. E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q. Pankhurst & K.-P. Martinek, "Before striking gold in gold-ruby glass", *Nature* **407** (2000), 691–692 (*cf.* p. 18)
- [3] U. Leonhardt, "Optical metamaterials : Invisibility cup", *Nature Photonics* **1** (2007), 207–208 (*cf.* p. 18)
- [4] L. Radushkevich & L. V.M., "O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte", *Zurn Fistic Chim* **26** (1952), 88–95 (*cf.* p. 19)
- [5] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *nature* **354** (1991), 56–58 (*cf.* pp. 19, 20)
- [6] P. M. Ajayan & J. M. Tour, "Materials science : nanotube composites", *Nature* **447** (2007), 1066–1068 (*cf.* p. 19)
- [7] M. Anantram & F. Leonard, "Physics of carbon nanotube electronic devices", *Reports on Progress in Physics* **69** (2006), 507 (*cf.* p. 19)
- [8] M. Monthieux, "Filling single-wall carbon nanotubes", *Carbon* **40** (2002), 1809–1823 (*cf.* p. 19)
- [9] H. G. Park & Y. Jung, "Carbon nanofluidics of rapid water transport for energy applications", *Chemical Society Reviews* **43** (2014), 565–576 (*cf.* p. 19)
- [10] H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, Y. Inami, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, T. Saito, et al., "Confined water inside single-walled carbon nanotubes : Global phase diagram and effect of finite length", *The Journal of chemical physics* **134** (2011), 244501 (*cf.* p. 19)
- [11] E. Paineau, P. Albouy, S. Rouzière, A. Orecchini, S. Rols & P. Launois, "X-ray Scattering Determination of the Structure of Water during Carbon Nanotube Filling", *Nano letters* **13** (2013), 1751–1756 (*cf.* pp. 19, 34)
- [12] B. J Hinds, N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas & L. G. Bachas, "Aligned multiwalled carbon nanotube membranes", *Science* **303** (2004), 62–65 (*cf.* pp. 19, 20)
- [13] J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy & O. Bakajin, "Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes", *Science* **312** (2006), 1034–1037 (*cf.* pp. 19, 34, 87)
- [14] K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. Netz & L. Bocquet, "Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes : Superlubricity versus curvature dependent friction", *Nano letters* (2010) (*cf.* pp. 19, 34, 87)
- [15] S. Kar, R. Bindal & P. Tewari, "Carbon nanotube membranes for desalination and water purification : Challenges and opportunities", *Nano Today* **7** (2012), 385–389 (*cf.* pp. 20, 34)

- [16] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut & G. Hodes, “Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide”, *Nature* **360** (1992), 444–446 (*cf.* p. 20)
- [17] M. Nath, A. Govindaraj & C. Rao, “Simple synthesis of  $MoS_2$  and  $WS_2$  nanotubes”, *Advanced Materials* **13** (2001), 283–286 (*cf.* p. 20)
- [18] J. Goldberger, R. He, Y. Zhang, S. Lee, H. Yan, H. Choi & P. Yang, “Single-crystal gallium nitride nanotubes”, *Nature* **422** (2003), 599–602 (*cf.* p. 20)
- [19] H. Shin, D. Jeong, J. Lee, M. Sung & J. Kim, “Formation of  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  nanotubes using atomic layer deposition with ultraprecise control of the wall thickness”, *Advanced Materials* **16** (2004), 1197–1200 (*cf.* p. 20)
- [20] Y. Guo, J. Hu, H. Liang, L. Wan & C. Bai, “ $TiO_2$ -Based Composite Nanotube Arrays Prepared via Layer-by-Layer Assembly”, *Advanced Functional Materials* **15** (2005), 196–202 (*cf.* p. 20)
- [21] X. Shen, A. Yuan, Y. Hu, Y. Jiang, Z. Xu & Z. Hu, “Fabrication, characterization and field emission properties of large-scale uniform  $ZnO$  nanotube arrays”, *Nanotechnology* **16** (2005), 2039 (*cf.* p. 20)
- [22] Y. Wang, J. Y. Lee & H. C. Zeng, “Polycrystalline  $SnO_2$  nanotubes prepared via infiltration casting of nanocrystallites and their electrochemical application”, *Chemistry of materials* **17** (2005), 3899–3903 (*cf.* p. 20)
- [23] G. Radovsky, R. Popovitz-Biro, M. Staiger, K. Gartsman, C. Thomsen, T. Lorenz, G. Seifert & R. Tenne, “Synthesis of copious amounts of  $SnS_2$  and  $SnS_2/SnS$  nanotubes with ordered superstructures”, *Angewandte Chemie International Edition* **50** (2011), 12316–12320 (*cf.* p. 20)
- [24] H. Saalfeld & M. Wedde, “Refinement of the crystal structure of gibbsite,  $Al(OH)_3$ ”, *Z. Kristallogr* **139** (1974), 129–135 (*cf.* pp. 20, 93, 94, 98)
- [25] P. Cradwick, V. Farmer, J. Russell, C. Masson, K. Wada & N. Yoshinaga, “Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure”, *Nature* **240** (1972), 187–189 (*cf.* pp. 20, 21, 23, 30, 32, 92–94, 97, 119)
- [26] A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche & J. P. Salvetat, *Understanding Carbon Nanotubes*, ed. by Springer, Lect. Notes Phys. 677, 2006, URL: <http://link.springer.com/book/10.1007%2Fb10971390> (*cf.* pp. 21, 28, 95).
- [27] J. Gerard Lavin, S. Subramoney, R. S. Ruoff, S. Berber & D. Tomanek, “Scrolls and nested tubes in multiwall carbon nanotubes”, *Carbon* **40** (2002), 1123–1130 (*cf.* p. 21)
- [28] W. Ruland, A. Schaper, H. Hou & A. Greiner, “Multi-wall carbon nanotubes with uniform chirality : evidence for scroll structures”, *Carbon* **41** (2003), 423–427 (*cf.* p. 21)
- [29] A. Thill, B. Guiose, M. Bacia-Verloop, V. Geertsen & L. Belloni, “How the Diameter and Structure of  $(OH)_3Al_2O_3Si_xGe_{1-x}OH$  Imogolite Nanotubes are Controlled by an Adhesion vs Curvature Competition”, *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012), 26841–26849 (*cf.* pp. 21, 32, 72, 77, 79)
- [30] C. S. Ross & P. F. Kerr, *Halloysite and allophane*, US Government Printing Office, 1934, pp. 135–148, URL: <http://pubs.er.usgs.gov/publication/pp185G> (*cf.* p. 21).

- [31] I. Suarez-Martinez, N. Grobert & C. Ewels, “Nomenclature of  $sp^2$  carbon nanoforms”, *Carbon* **50** (2012), 741–747 (*cf.* p. 21)
- [32] N. Yoshinaga & S. Aomine, “Imogolite in some Ando soils”, *Soil Science and Plant Nutrition* **8** (1962), 22–29 (*cf.* pp. 22, 23, 45, 92, 126, 127, 148, 149)
- [33] A. Thiaville, “Communication privée, LPS Orsay”, () (*cf.* p. 22)
- [34] N. Yoshinaga & S. Aomine, “Allophane in some Ando soils”, *Soil Science and Plant Nutrition* **8** (1962), 6–13 (*cf.* p. 22)
- [35] Lien, “www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/mdcl/lab/denken/wordpress/?page\_id=373”, () (*cf.* p. 22)
- [36] K. Wada & N. Yoshinaga, “The structure of ”imogolite””, *Am. Mineral* **54** (1969), 50–71 (*cf.* pp. 22, 92, 148)
- [37] S. Bailey, G. Brindley, W. Johns, R. Martin & M. Ross, “Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. 1969-70 CMS Nomenclature Committee”, *Clays and Clay Minerals* **19** (1971), 129–132 (*cf.* p. 23)
- [38] K. Wada, N. Yoshinaga, H. Yotsumoto, K. Ibe & S. Aida, “High resolution electron micrographs of imogolite”, *Clay Minerals* **8** (1970), 487–489 (*cf.* pp. 23, 126, 127)
- [39] N. Yoshinaga, J. Tait & R. Soong, “Occurrence of imogolite in some volcanic ash soils of new zealand”, *Clay Miner* **10** (1973), 127–130 (*cf.* pp. 23, 126)
- [40] R. Parfitt & W. McHardy, “Imogolite from New Guinea”, *Clays and Clay Minerals* **22** (1974), 369–371 (*cf.* p. 23)
- [41] V. Farmer, A. Fraser, J. Tait, F. Palmieri, P. Violante, M. Nakai & N. Yoshinaga, “Imogolite and proto-imogolite in an Italian soil developed on volcanic ash”, *Clay Minerals* **13** (1978), 271–274 (*cf.* pp. 23, 30)
- [42] C. Levard, E. Doelsch, I. Basile-Doelsch, Z. Abidin, H. Miche, A. Masion, J. Rose, D. Borschneck & J. Bottero, “Structure and distribution of allophanes, imogolite and proto-imogolite in volcanic soils”, *Geoderma* **183** (2012), 100–108 (*cf.* p. 23)
- [43] J. Tait, N. Yoshinaga & B. Mitchell, “The occurrence of imogolite in some Scottish soils”, *Soil Science and Plant Nutrition* **24** (1978), 145–151 (*cf.* p. 23)
- [44] J. Gustafsson, P. Bhattacharya & E. Karlton, “Mineralogy of poorly crystalline aluminium phases in the B horizon of Podzols in southern Sweden”, *Applied Geochemistry* **14** (1999), 707–718 (*cf.* p. 23)
- [45] V. Farmer, A. Fraser & J. Tait, “Synthesis of imogolite : a tubular aluminium silicate polymer”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977), 462–463 (*cf.* pp. 23–25, 126)
- [46] C. Levard, “Nanoparticules naturelles : imogolites et allophanes. Structure, mécanismes de croissance et capacité de rétention des éléments traces métalliques”, PhD thesis, 2008 (*cf.* pp. 24, 31, 72, 95).
- [47] S.I. Wada, A. Eto & K. Wada, “Synthetic allophane and imogolite”, *Journal of Soil Science* **30** (1979), 347–355 (*cf.* pp. 24, 25)
- [48] S. Wada, “Imogolite synthesis at 25 °C”, *Clays and Clay Minerals* **35** (1987) (*cf.* pp. 24, 92, 118)

- [49] L. L. Marzan & A. P. Philipse, “Synthesis of platinum nanoparticles in aqueous host dispersions of inorganic (imogolite) rods”, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **90** (1994), 95–109 (*cf.* p. 24)
- [50] M. Suzuki & K. Inukai, *Synthesis and Applications of Imogolite Nanotubes*, Springer, 2010, pp. 159–167 (*cf.* pp. 24, 35, 66).
- [51] S. Wada & K. Wada, “Effects on substitution of germanium for silicon in imogolite”, *Clays and Clay Minerals* **30** (1982), 123–128 (*cf.* pp. 24, 32, 33, 44, 65, 72, 77, 79, 92, 93)
- [52] F. Alvarez-Ramírez, “Theoretical Study of  $(OH)_3N_2O_3MOH$ , M=C, Si, Ge, Sn AND N=Al, Ga, In, with Imogolite-like structure”, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **6** (2009), 1120–1124 (*cf.* p. 25)
- [53] H. A. Duarte, M. P. Lourenço, T. Heine & L. Guimarães, *Clay Mineral Nanotubes : Stability, Structure and Properties* (*cf.* p. 25)
- [54] L. Guimarães, Y. Pinto, M. Lourenço & H. Duarte, “Imogolite-like nanotubes : structure, stability, electronic and mechanical properties of the phosphorous and arsenic derivatives”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **15** (2013), 4303–4309 (*cf.* p. 25)
- [55] A. Chemmi, J. Brendlé, C. Marichal & B. Lebeau, “A Novel Fluoride Route for the Synthesis of Aluminosilicate Nanotubes”, *Nanomaterials* **3** (2013), 117–125 (*cf.* pp. 25, 45)
- [56] G. H. Koenderink, S. G. Kluijtmans & A. P. Philipse, “On the synthesis of colloidal imogolite fibers”, *Journal of colloid and interface science* **216** (1999), 429–431 (*cf.* p. 25)
- [57] R. Nakanishi, S. Wada, M. Suzuki & M. Maeda, “Heat-induced gelation of hydroxy-aluminosilicate synthesized by instantaneous mixing of sodium silicate and aluminum chloride”, *J. Fac. Agr.* **52** (2007), 147–151 (*cf.* p. 25)
- [58] C. Levard, A. Masion, J. Rose, E. Doelsch, D. Borschneck, C. Dominici, F. Ziarelli & J. Bottero, “Synthesis of imogolite fibers from decimolar concentration at low temperature and ambient pressure : a promising route for inexpensive nanotubes”, *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009), 17080–17081 (*cf.* pp. 25, 26, 64–66, 71)
- [59] C. Levard, J. Rose, A. Masion, E. Doelsch, D. Borschneck, L. Olivi, C. Dominici, O. Grauby, J. Woicik & J. Bottero, “Synthesis of large quantities of single-walled aluminogermanate nanotube”, *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008), 5862–5863 (*cf.* pp. 25–27, 72)
- [60] M. Ookawa, Y. Hirao, T. Watanabe, T. Maekawa, K. Inukai, S. Miyamoto & T. Yamaguchi, “Synthesis of aluminum germanate tubular material using germanium oxide as the source of germanium”, *Clay Science* **13** (2006), 69–73 (*cf.* p. 25)
- [61] P. Maillet, C. Levard, E. Larquet, C. Mariet, O. Spalla, N. Menguy, A. Masion, E. Doelsch, J. Rose & A. Thill, “Evidence of Double-Walled Al-Ge Imogolite-Like Nanotubes. A Cryo-TEM and SAXS Investigation”, *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010), 1208–1209 (*cf.* pp. 27, 32, 33, 64, 65, 68, 72, 92, 93, 121)

- [62] A. Thill, P. Maillet, B. Guiose, O. Spalla, L. Belloni, P. Chaurand, M. Auffan, L. Olivi & J. Rose, “Physico-chemical Control over the Single-or Double-Wall Structure of Aluminogermanate Imogolite-like Nanotubes”, *Journal of the American Chemical Society* **134** (2012), 3780–3786 (*cf.* pp. 27, 30, 33, 44, 64, 65, 72)
- [63] W. Ma, W. O. Yah, H. Otsuka & A. Takahara, “Surface functionalization of aluminosilicate nanotubes with organic molecules”, *Beilstein journal of nanotechnology* **3** (2012), 82–100 (*cf.* pp. 28, 45, 149)
- [64] W. Ma, W. O. Yah, H. Otsuka & A. Takahara, “Application of imogolite clay nanotubes in organic–inorganic nanohybrid materials”, *Journal of Materials Chemistry* **22** (2012), 11887–11892 (*cf.* p. 28)
- [65] D. Y. Kang, H. M. Tong, J. Zang, R. P. Choudhury, D. S. Sholl, H. W. Beckham, C. W. Jones & S. Nair, “Single-walled aluminosilicate nanotube/poly (vinyl alcohol) nanocomposite membranes”, *ACS applied materials & interfaces* **4** (2012), 965–976 (*cf.* p. 28)
- [66] N. Jiravanichanun, K. Yamamoto, K. Kato, J. Kim, S. Horiuchi, W. Yah, H. Otsuka & A. Takahara, “Preparation and Characterization of Imogolite/DNA Hybrid Hydrogels”, *Biomacromolecules* **13** (2011), 276–281 (*cf.* p. 28)
- [67] W. Ma, H. Otsuka & A. Takahara, “Poly (methyl methacrylate) grafted imogolite nanotubes prepared through surface-initiated ARGET ATRP”, *Chemical Communications* **47** (2011), 5813–5815 (*cf.* p. 28)
- [68] H. Lee, J. Ryu, D. Kim, Y. Joo, S. U. Lee & D. Sohn, “Preparation of an imogolite/poly (acrylic acid) hybrid gel”, *Journal of colloid and interface science* **406** (2013), 165–171 (*cf.* pp. 28, 29)
- [69] D. Kang, J. Zang, C. Jones & S. Nair, “Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes with Organic-Modified Interiors”, (2011) (*cf.* p. 28)
- [70] I. Bottero, B. Bonelli, S. Ashbrook, P. Wright, W. Zhou, M. Tagliabue, M. Armandi & E. Garrone, “Synthesis and characterization of hybrid organic/inorganic nanotubes of the imogolite type and their behaviour towards methane adsorption”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011), 744–750 (*cf.* pp. 28, 29, 33, 77, 79, 82, 142, 149)
- [71] D. Y. Kang, N. A. Brunelli, G. I. Yucelen, A. Venkatasubramanian, J. Zang, J. Leisen, P. J. Hesketh, C. W. Jones & S. Nair, “Direct synthesis of single-walled aminoaluminosilicate nanotubes with enhanced molecular adsorption selectivity”, *Nature communications* **5** (2014) (*cf.* pp. 28, 29, 77)
- [72] C. Zanzottera, M. Armandi, S. Esposito, E. Garrone & B. Bonelli, “CO<sub>2</sub> adsorption on Aluminosilicate Single-Walled Nanotubes of Imogolite type”, *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012), 20417–20425 (*cf.* pp. 28, 82, 142)
- [73] C. Zanzottera, A. Vicente, E. Celasco, C. Fernandez, E. Garrone & B. Bonelli, “Physico-Chemical Properties of Imogolite Nanotubes Functionalized on Both External and Internal Surfaces”, *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012), 7499–7506 (*cf.* pp. 28, 45, 77, 82)

- [74] A. Enyashin & A. Ivanovskii, “Theoretical prediction of  $Al(OH)_3$  nanotubes and their properties”, *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* **41** (2008), 320–323 (*cf.* pp. 28, 29)
- [75] X. Blase, A. Rubio, S. Louie & M. Cohen, “Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes”, *EPL, Europhysics Letters* **28** (1994), 335 (*cf.* pp. 28, 29)
- [76] L. Guimarães, A. Enyashin, J. Frenzel, T. Heine, H. Duarte & G. Seifert, “Imogolite nanotubes : stability, electronic, and mechanical properties”, *ACS nano* **1** (2007), 362–368 (*cf.* pp. 29, 30, 93, 95, 119, 132, 142)
- [77] G. B. Adams, O. F. Sankey, J. B. Page, M. O’Keeffe & D. A. Drabold, “Energetics of large fullerenes : balls, tubes, and capsules”, *Science* **256** (1992), 1792–1795 (*cf.* p. 28)
- [78] Z. Xin, Z. Jianjun & O. Y. Zhong-Can, “Strain energy and Young’s modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory”, *Physical Review B* **62** (2000), 13692 (*cf.* p. 28)
- [79] F. Nunzi, *Nanotubes and Peapods*, *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Vol 9. Oxford : Elsevier ; p. 925-940, 2013, URL: [http://www.thch.unipg.it/~nunzi/papers/00934\\_book\\_chapter.pdf](http://www.thch.unipg.it/~nunzi/papers/00934_book_chapter.pdf) (*cf.* p. 28).
- [80] S. Konduri, S. Mukherjee & S. Nair, “Strain energy minimum and vibrational properties of single-walled aluminosilicate nanotubes”, *Physical Review B* **74** (2006), 033401 (*cf.* pp. 30, 92, 93, 132)
- [81] S. Konduri, S. Mukherjee & S. Nair, “Controlling nanotube dimensions : Correlation between composition, diameter, and internal energy of single-walled mixed oxide nanotubes”, *ACS nano* **1** (2007), 393–402 (*cf.* pp. 30, 32, 72, 77, 92, 132, 142)
- [82] M. Zhao, Y. Xia & L. Mei, “Energetic minimum structures of imogolite nanotubes : A first-principles prediction”, *The Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009), 14834–14837 (*cf.* pp. 30, 92, 93, 119)
- [83] M. Lourenço, L. Guimarães, M. Da Silva, C. de Oliveira, T. Heine & H. A. Duarte, “Nanotubes With Well-Defined Structure : Single-and Double-Walled Imogolites”, *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014), 5945–5953 (*cf.* pp. 30, 92, 93, 119, 128)
- [84] S. M. Barrett, P. M. Budd & C. Price, “The synthesis and characterization of imogolite”, *European polymer journal* **27** (1991), 609–612 (*cf.* p. 30)
- [85] S. Mukherjee, V. Bartlow & S. Nair, “Phenomenology of the growth of single-walled aluminosilicate and aluminogermanate nanotubes of precise dimensions”, *Chemistry of materials* **17** (2005), 4900–4909 (*cf.* pp. 30, 72)
- [86] S. Mukherjee, K. Kim & S. Nair, “Short, highly ordered, single-walled mixed-oxide nanotubes assemble from amorphous nanoparticles-SI”, *Journal of the American Chemical Society* **129** (2007), 6820–6826 (*cf.* p. 30)
- [87] G. Yucelen, R. Choudhury, A. Vyalikh, U. Scheler, H. Beckham & S. Nair, “Formation of Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes from Molecular Precursors and Curved Nanoscale Intermediates”, *Journal of the American Chemical Society* **133** (2011), 5397–5412 (*cf.* p. 31)



- [88] P. Maillet, “Structure et croissance de nanotubes de Ge-imogolite simple et double-paroi”, PhD thesis, 2010 (*cf.* pp. 31, 66, 68, 73).
- [89] C. Levard, J. Rose, A. Thill, A. Masion, E. Doelsch, P. Maillet, O. Spalla, L. Olivi, A. Cognigni, F. Ziarelli, et al., “Formation and growth mechanisms of imogolite-like aluminogermanate nanotubes”, *Chemistry of Materials* **22** (2010), 2466–2473 (*cf.* p. 31)
- [90] P. Maillet, C. Levard, O. Spalla, A. Masion, J. Rose & A. Thill, “Growth kinetic of single and double-walled aluminogermanate imogolite-like nanotubes : an experimental and modeling approach”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011), 2682–2689 (*cf.* pp. 31, 33, 38, 75, 76, 92, 96, 129)
- [91] G. Yucelen, D. Kang, R. Guerrero-Ferreira, E. Wright, H. Beckham & S. Nair, “Shaping Single-Walled Metal Oxide Nanotubes from Precursors of Controlled Curvature”, *Nano letters* **12** (2012), 827–832 (*cf.* pp. 32, 33, 126)
- [92] E. Belorizky, P. Fries, A. Guillermo & O. Poncelet, “Almost ideal 1D water diffusion in imogolite nanotubes evidenced by NMR relaxometry”, *ChemPhysChem* **11** (2010), 2021–2026 (*cf.* p. 34)
- [93] W. Doster, S. Cusack & W. Petry, “Dynamical transition of myoglobin revealed by inelastic neutron scattering”, *Nature* **337** (1989), 754–756 (*cf.* p. 34)
- [94] A. Kalra, S. Garde & G. Hummer, “Osmotic water transport through carbon nanotube membranes”, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **100** (2003), 10175–10180 (*cf.* p. 34)
- [95] A. Noy, H. G. Park, F. Fornasiero, J. K. Holt, C. P. Grigoropoulos & O. Bakajin, “Nanofluidics in carbon nanotubes”, *Nano Today* **2** (2007), 22–29 (*cf.* p. 34)
- [96] A. I. Kolesnikov, J. M. Zanotti, C. K. Loong, P. Thiyagarajan, A. P. Moravsky, R. O. Loutfy & C. J. Burnham, “Anomalously soft dynamics of water in a nanotube : a revelation of nanoscale confinement”, *Physical review letters* **93** (2004), 035503 (*cf.* pp. 34, 156, 162)
- [97] F. Ohashi, S. Tomura, K. Akaku, S. Hayashi & S. Wada, “Characterization of synthetic imogolite nanotubes as gas storage”, *Journal of materials science* **39** (2004), 1799–1801 (*cf.* pp. 35, 126, 142)
- [98] S. Konduri, H. M. Tong, S. Chempath & S. Nair, “Water in single-walled aluminosilicate nanotubes : diffusion and adsorption properties”, *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008), 15367–15374 (*cf.* p. 35)
- [99] S. Tomura, M. Maeija, K. Inukai, F. Ohashi, M. Suzuki, Y. Shibasaki & S. Suzuki, “Water vapor adsorption property of various clays and related materials for applications to humidity self-control materials”, *Clay Science* **10** (1997), 195–203 (*cf.* p. 35)
- [100] IBS, [www.ibs.fr/groupe/microscopie-electronique-et/instruments-du-groupe](http://www.ibs.fr/groupe/microscopie-electronique-et/instruments-du-groupe) (*cf.* p. 40)
- [101] M Tani, C Liu & P. Huang, “Atomic force microscopy of synthetic imogolite”, *Geoderma* **118** (2004), 209–220 (*cf.* pp. 42, 126, 127)
- [102] J. Gustafsson, “The surface chemistry of imogolite”, *Clays and clay minerals* **49** (2001), 73–80 (*cf.* pp. 42, 126, 128, 142)

- [103] J. Russell, W. McHardy & A. Fraser, “Imogolite : a unique aluminosilicate”, *clay Miner* **8** (1969), 87–99 (*cf.* p. 44)
- [104] J.L. Bishop, E.B. Rampe, D.L. Bish, Z. Abidin, L.L. Baker, N. Matsue & T. Henmi, “Spectral and hydration properties of allophane and imogolite”, *Clays and Clay Minerals* **61** (2013), 57–74 (*cf.* pp. 44, 148)
- [105] R.L. Frost & E. Mendelovici, “Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives : an infrared spectroscopic study”, *Journal of colloid and interface science* **294** (2006), 47–52 (*cf.* pp. 45, 79)
- [106] N Donkai, T Miyamoto, T Kokubo & H Tanei, “Preparation of transparent mullite-silica film by heat-treatment of imogolite”, *Journal of materials science* **27** (1992), 6193–6196 (*cf.* pp. 45, 149)
- [107] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, 1964 (*cf.* pp. 46, 151).
- [108] T. Zemb & P. Lindner, *Neutrons, X-rays and light : scattering methods applied to soft condensed matter*, North Holland, 2002 (*cf.* p. 46).
- [109] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, et al., “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes”, *Science* **273** (1996), 483–487 (*cf.* pp. 50, 68)
- [110] S. Rols, R. Almairac, L. Henrard, E. Anglaret & J.L. Sauvajol, “Diffraction by finite-size crystalline bundles of single wall nanotubes”, *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems* **10** (1999), 263–270 (*cf.* p. 50)
- [111] N. Ashcroft & N. Mermin, *Solid State Physics*, Holt Saunders, New York, 1976 (*cf.* p. 54).
- [112] M. Bee, “La diffusion quasiélastique des neutrons ; introduction et principes généraux”, *J. Phys. IV France* **10** (2000), 1 (*cf.* pp. 54, 57)
- [113] H. Schober, “Diffusion des neutrons par la matière cristalline ou amorphe non-magnétique”, *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **10** (2010), 159–336 (*cf.* pp. 54, 57)
- [114] H. Schober & S. Rols, “Les excitations dans la matière condensée : vibrations et phonons”, *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **10** (2010), 3–136 (*cf.* pp. 54, 57)
- [115] G. Squires, *Thermal neutron scattering*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978 (*cf.* p. 54).
- [116] L. van Hove, “Sur l’intégrale de configuration pour les systèmes de particules à une dimension”, *Physica* **16** (1950), 137–143 (*cf.* p. 55)
- [117] S. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter*, Clarendon Press, Oxford, 1984 (*cf.* p. 57).
- [118] IN4C, [www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/in4c](http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/in4c) (*cf.* p. 59)
- [119] J. Cambedouzou, M. Chorro, R. Almairac, L. Noé, E. Flahaut, S. Rols, M. Monthieux & P. Launois, “X-ray diffraction as a tool for the determination of the structure of double-walled carbon nanotube batches”, *Physical Review B* **79** (2009), 195423 (*cf.* pp. 66, 68)

- [120] B. Bac, Y. Song, M. Kim, Y. Lee & I. Kang, “Surface-modified aluminogermanate nanotube by OPA : Synthesis and characterization”, *Inorganic Chemistry Communications* **12** (2009), 1045–1048 (*cf.* p. 72)
- [121] V. Stubican & R. Roy, “A new approach to assignment of infra-red absorption bands in layer-structure silicates”, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **115** (1961), 200–214 (*cf.* p. 72)
- [122] S. Mukherjee, K. Kim & S. Nair, “Short, highly ordered, single-walled mixed-oxide nanotubes assemble from amorphous nanoparticles”, *Journal of the American Chemical Society* **129** (2007), 6820–6826 (*cf.* p. 72)
- [123] C. Levard, A. Masion, J. Rose, E. Doelsch, D. Borschneck, L. Olivi, et al., “Synthesis of Ge-imogolite : influence of the hydrolysis ratio on the structure of the nanotubes”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13** (2011), 14516–14522 (*cf.* p. 72)
- [124] V.C. Farmer, A.R. Fraser & J.M. Tait, “Characterization of the chemical structures of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy”, *Geochimica et cosmochimica acta* **43** (1979), 1417–1420 (*cf.* pp. 74, 92)
- [125] V.C. Farmer & A.R. Fraser, “Synthetic imogolite, a tubular hydroxyl-aluminium silicate”, In *International Clay Conference 1978*, ed. M.M. Mortland and V.C. Farmer, Amsterdam (1979), 547–553 (*cf.* p. 74)
- [126] A. Thill & M.S. Amara, “METHOD FOR PRODUCING GERMANIUM IMO-GOLITE NANOTUBES”, pat. WO/2014/147579, 2014, URL: <http://www.sumobrain.com/patents/WO2014147579A1.html> (*cf.* p. 77).
- [127] M. Amara, E. Paineau, M. Bacia-Verloop, M. Krapf, P. Davidson, L. Belloni, C. Levard, J. Rose, P. Launois & A. Thill, “Single-step formation of micron long  $(OH)_3Al_2O_3Ge(OH)$  imogolite-like nanotubes”, *Chem. Commun.* **49** (2013), 11284–11286 (*cf.* pp. 77, 92, 93, 112)
- [128] E. Paineau, I. Dozov, I. Bihannic, C. Baravian, M.E.M. Krapf, A.M. Philippe, S. Rouzière, L.J. Michot & P. Davidson, “Tailoring highly oriented and micropatterned clay/polymer nanocomposites by applying an ac electric field”, *ACS applied materials & interfaces* **4** (2012), 4296–4301 (*cf.* p. 77)
- [129] E. Mendelovici & D.C. Portillo, “Organic derivatives of attapulgite ; I. Infrared spectroscopy and X-ray diffraction studies”, *Clays and Clay Minerals* **24** (1976), 177–182 (*cf.* p. 79)
- [130] L. Bocquet & E. Charlaix, “Nanofluidics, from bulk to interfaces”, *Chemical Society Reviews* **39** (2010), 1073–1095 (*cf.* p. 87)
- [131] V. Farmer, M. Adams, A. Fraser & F. Palmieri, “Synthetic imogolite : properties, synthesis, and possible applications”, *Clay Miner* **18** (1983), 459–472 (*cf.* pp. 92, 126)
- [132] L. Bursill, J. Peng & L. Bourgeois, “Imogolite : an aluminosilicate nanotube material”, *Philosophical Magazine A* **80** (2000), 105–117 (*cf.* p. 92)
- [133] P. Barron, M. Wilson, A. Campbell & R. Frost, “Detection of imogolite in soils using solid state  $^{29}Si$  NMR”, *Nature* **299** (1982), 616–618 (*cf.* p. 92)

- [134] K. MacKenzie, M. Bowden, I. Brown & R. Meinhold, “Structure and thermal transformations of imogolite studied by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  high-resolution solid-state nuclear magnetic resonance”, *Clays Clay Miner* **37** (1989), 317–324 (*cf.* pp. 92, 149)
- [135] K. Tamura & K. Kawamura, “Molecular dynamics modeling of tubular aluminum silicate : Imogolite”, *The Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002), 271–278 (*cf.* pp. 92, 93, 119, 132, 142)
- [136] M. Amara, S. Rouzière, E. Paineau, M. Bacia-Verloop, A. Thill & P. Launois, “Hexagonalization of Aluminogermanate Imogolite Nanotubes Organized Into Closed-Packed Bundles”, *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014), 9299–9306 (*cf.* pp. 92, 93, 142, 149)
- [137] D. Kang, J. Zang, E. Wright, A. McCanna, C. Jones & S. Nair, “Dehydration, Dehydroxylation, and Rehydroxylation of Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes”, *ACS nano* **4** (2010), 4897–4907 (*cf.* pp. 93, 126, 127, 148, 149, 158)
- [138] F. Zigan, W. Joswig & N. Burger, “Die Wasserstoffpositionen im Bayerit,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ”, *Zeitschrift fur Kristallographie* **148** (1978), 255–273 (*cf.* pp. 93, 94)
- [139] I.D. Brown & D. Altermatt, “Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database”, *Acta Crystallographica* **B 41** (1985), 244–247 (*cf.* pp. 95, 98)
- [140] B. Creton, “Etude par dynamique moléculaire du comportement d’aluminosilicates tubulaires hydratés : structure et dynamique du système eau-imogolite”, PhD thesis, 2006 (*cf.* p. 95).
- [141] A. Wright, G. Etherington, J. Desa, R. Sinclair, G. Connell & J. Mikkelsen Jr, “Neutron amorphography”, *Journal of Non-Crystalline Solids* **49** (1982), 63–102 (*cf.* pp. 95, 98)
- [142] R. Oeffner & S. Elliott, “Interatomic potential for germanium dioxide empirically fitted to an ab initio energy surface”, *Physical Review B* **58** (1998), 14791 (*cf.* p. 95)
- [143] R. Oeffner, “A computational study of germanium dioxide”, PhD thesis, 1999, URL: <http://oeffner.net/doc/phd.pdf> (*cf.* p. 95).
- [144] C. Stone, A. Hannon, T. Ishihara, N. Kitamura, Y. Shirakawa, R. Sinclair, N. Umesaki & A. Wright, “The structure of pressure-compacted vitreous germania”, *Journal of non-crystalline solids* **293** (2001), 769–775 (*cf.* pp. 95, 98)
- [145] D. A. Ksenofontov & Y. K. Kabalov, “Structure refinement and thermal stability of gibbsite”, *Inorganic Materials* **48** (2012), 142–144 (*cf.* p. 98)
- [146] W. Cochran, F. Crick & V. Vand, “The structure of synthetic polypeptides. I. The transform of atoms on a helix”, *Acta Crystallographica* **5** (1952), 581–586 (*cf.* pp. 99, 176)
- [147] A. A. Lucas & P. Lambin, “Diffraction by DNA, carbon nanotubes and other helical nanostructures”, *Reports on Progress in Physics* **68** (2005), 1181 (*cf.* p. 99)
- [148] E. Jahnke & F. Emde, *Tables of functions*, Dover Publications, New York, 1943 (*cf.* pp. 101, 177).

- [149] J. Cambedouzou, V. Pichot, S. Rols, P. Launois, P. Petit, R. Klement, H. Kataura & R. Almairac, “On the diffraction pattern of  $C_{60}$  peapods”, *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems* **42** (2004), 31–45 (*cf.* p. 103)
- [150] M. Lourenço, L. Guimarães, M. Da Silva, C. de Oliveira, T. Heine & H. A. Duarte, “Supp Info of Nanotubes With Well-Defined Structure : Single-and Double-Walled Imogolites”, *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014), 5945–5953 (*cf.* p. 114)
- [151] S. Van der Gaast, K. Wada, S. Wada & Y. Kakuto, “Small-angle X-ray powder diffraction, morphology, and structure of allophane and imogolite”, *Clays and Clay Minerals* **33** (1985), 237–243 (*cf.* p. 126)
- [152] W. Ackerman, D. Smith, J. Huling, Y. Kim, J. Bailey & C. J. Brinker, “Gas/vapor adsorption in imogolite : a microporous tubular aluminosilicate”, *Langmuir* **9** (1993), 1051–1057 (*cf.* pp. 126, 137)
- [153] H. Lee, Y. Jeon, Y. Lee, S. U. Lee, A. Takahara & D. Sohn, “Thermodynamic Control of Diameter-Modulated Aluminosilicate Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014), 8148–8152 (*cf.* p. 126)
- [154] C. Clark & M. McBride, “Cation and anion retention by natural and synthetic allophane and imogolite”, *Clays Clay Miner* **32** (1984), 291–299 (*cf.* p. 127)
- [155] B. K. G. Theng, M. Russell, G. J. Churchman & R. L. Parfitt, “Surface properties of allophane, halloysite, and imogolite”, *Clays and Clay Minerals* **30** (1982), 143–149 (*cf.* pp. 127, 128)
- [156] C. Su, J. Harsh & P. Bertsch, “Sodium and chloride sorption by imogolite and allophanes”, *Clays and Clay Minerals* **40** (1992), 280–280 (*cf.* p. 127)
- [157] J. Harsh, T. S. J., J. Boyle & Y. Yang, “Adsorption of cations on imogolite and their effect on surface charge characteristics”, *Clays and clay minerals* **40** (1992), 700–706 (*cf.* pp. 127, 128)
- [158] Y. Horikawa, “Electrokinetic phenomena of aqueous suspensions of allophane and imogolite”, *Clay Sci.* **4** (1975) (*cf.* p. 128)
- [159] C. Su & J. Harsh, “The electrophoretic mobility of imogolite and allophane in the presence of inorganic anions and citrate”, *Clays and Clay Minerals* **41** (1993), 461–471 (*cf.* p. 128)
- [160] H. Tsuchida, S. Ooi, K. Nakaishi & Y. Adachi, “Effects of pH and ionic strength on electrokinetic properties of imogolite”, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **265** (2005), 131–134 (*cf.* p. 128)
- [161] N. Arancibia-Miranda, M. Escudey, M. Molina & M. T. García-González, “Kinetic and Surface Study of Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes and Their Precursors”, *Nanomaterials* **3** (2013), 126–140 (*cf.* p. 128)
- [162] C. Zanzottera, A. Vicente, M. Armandi, C. Fernandez, E. Garrone & B. Bonelli, “Thermal Collapse of Single-Walled Alumino-Silicate Nanotubes : Transformation Mechanisms and Morphology of the Resulting Lamellar Phases”, *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012), 23577–23584 (*cf.* pp. 130, 149)

- [163] B. Creton, D. Bougeard, K. Smirnov, J. Guilment & O. Poncelet, “Molecular dynamics study of hydrated imogolite”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008), 4879–4888 (*cf.* pp. 132, 142, 143, 148, 149, 153, 158)
- [164] K. Smirnov & D. Bougeard, “Water behaviour in nanoporous aluminosilicates”, *Journal of Physics : Condensed Matter* **22** (2010), 284115 (*cf.* pp. 132, 143, 148, 153, 158)
- [165] P. Launois, M. Chorro, B. Verberck, P. Albouy, S. Rouzière, D. Colson, et al., “Transformation of  $C_{70}$  peapods into double walled carbon nanotubes”, *Carbon* **48** (2010), 89–98 (*cf.* p. 139)
- [166] J. Tersoff & R. Ruoff, “Structural properties of a carbon-nanotube crystal”, *Physical Review Letters* **73** (1994), 676 (*cf.* p. 142)
- [167] A. San-Miguel, “Nanomaterials under high-pressure”, *Chemical Society Reviews* **35** (2006), 876–889 (*cf.* p. 142)
- [168] M. Lopez, A. Rubio, J. Alonso, L. Qin & S. Iijima, “Novel polygonized single-wall carbon nanotube bundles”, *Physical Review Letters* **86** (2001), 3056 (*cf.* p. 142)
- [169] J. Tang, L. Qin, T. Sasaki, M. Yudasaka, A. Matsushita & S. Iijima, “Compressibility and polygonization of single-walled carbon nanotubes under hydrostatic pressure”, *Physical Review Letters* **85** (2000), 1887 (*cf.* p. 142)
- [170] M. Motta, A. Moisala, I. Kinloch & A. Windle, “High performance fibres from ”dog bone” carbon nanotubes”, *Advanced Materials* **19** (2007), 3721–3726 (*cf.* p. 142)
- [171] M. Sluiter & Y. Kawazoe, “Phase diagram of single-wall carbon nanotube crystals under hydrostatic pressure”, *Physical Review B* **69** (2004), 224111 (*cf.* p. 142)
- [172] G. Yucelen, R. Choudhury, J. Leisen, S. Nair & H. Beckham, “Defect Structures in Aluminosilicate Single-Walled Nanotubes : A Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Investigation”, *The journal of physical chemistry* **116** (2012), 17149–17157 (*cf.* p. 142)
- [173] J. Zang, S. Konduri, S. Nair & D. Sholl, “Self-diffusion of water and simple alcohols in single-walled aluminosilicate nanotubes”, *ACS nano* **3** (2009), 1548–1556 (*cf.* pp. 142, 148, 149)
- [174] J. Zang, S. Chempath, S. Konduri, S. Nair & D. Sholl, “Flexibility of ordered surface hydroxyls influences the adsorption of molecules in single-walled aluminosilicate nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1** (2010), 1235–1240 (*cf.* pp. 142, 143)
- [175] B. Bonelli, I. Bottero, N. Ballarini, S. Passeri, F. Cavani & E. Garrone, “IR spectroscopic and catalytic characterization of the acidity of imogolite-based systems”, *Journal of Catalysis* **264** (2009), 15–30 (*cf.* p. 142)
- [176] NIST, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html> (*cf.* p. 151)
- [177] K. Shirono & H. Daiguji, “Molecular simulation of the phase behavior of water confined in silica nanopores”, *The Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007), 7938–7946 (*cf.* p. 155)
- [178] A. A. Milischuk & B. M. Ladanyi, “Structure and dynamics of water confined in silica nanopores”, *The Journal of chemical physics* **135** (2011), 174709–174709 (*cf.* p. 155)

- [179] E. G. Solveyra, E. de la Llave, V. Molinero, G. J. A. A. S. & D. A. Scherlis, “Structure, dynamics, and phase behavior of water in  $TiO_2$  nanopores”, *The Journal of Physical Chemistry C* **117** (2013), 3330–3342 (*cf.* p. 155)
- [180] J. Li, “Inelastic neutron scattering studies of hydrogen bonding in ices”, *The Journal of chemical physics* **105** (1996), 6733–6755 (*cf.* p. 160)
- [181] G. Ruocco & F. Sette, “The high-frequency dynamics of liquid water”, *Journal of Physics : Condensed Matter* **11** (1999), R259 (*cf.* p. 160)
- [182] M. M. Koza, H. Schober, S. F. Parker & J. Peters, “Vibrational dynamics and phonon dispersion of polycrystalline ice XII and of high-density amorphous ice”, *Physical Review B* **77** (2008), 104306 (*cf.* p. 160)
- [183] J. S. Tse, D. D. Klug, C. A. Tulk, I. Swainson, E. C. Svensson, C. K. Loong, V. Shpakov, V. R. Belosludov, R. V. Belosludov & Y. Kawazoe, “The mechanisms for pressure-induced amorphization of ice Ih”, *Nature* **400** (1999), 647–649 (*cf.* p. 162)
- [184] A. I. Kolesnikov, J. Li, S. F. Parker, R. S. Eccleston & C. K. Loong, “Vibrational dynamics of amorphous ice”, *Physical Review B* **59** (1999), 3569 (*cf.* p. 162)
- [185] N. R. De Souza, A. I. Kolesnikov, C. J. Burnham & C. K. Loong, “Structure and dynamics of water confined in single-wall carbon nanotubes”, *Journal of Physics : condensed matter* **18** (2006), S2321 (*cf.* p. 162)
- [186] W. Yan & D. Shun-Le, “Dynamical behaviour of  $H_2O$  in silica gel”, *Chinese physics letters* **19** (2002), 711 (*cf.* p. 162)
- [187] E. Levy, A. I. Kolesnikov, J. Li & Y. Mastai, “Structure of water in mesoporous organo-silica by calorimetry and inelastic neutron scattering”, *Surface Science* **603** (2009), 71–77 (*cf.* p. 162)
- [188] M. C. Bellissent-Funel, S. H. Chen & J. M. Zanotti, “Single-particle dynamics of water molecules in confined space”, *Physical Review E* **51** (1995), 4558 (*cf.* p. 162)
- [189] V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo & V. Venuti, “Diffusive relaxations and vibrational properties of water and H-bonded systems in confined state by neutrons and light scattering : state of the art”, *The Journal of Physical Chemistry A* **104** (2000), 11000–11012 (*cf.* p. 162)
- [190] V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo & V. Venuti, “Neutron scattering study and dynamic properties of hydrogen-bonded liquids in mesoscopic confinement. 1. The water case”, *The Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002), 10884–10894 (*cf.* p. 162)
- [191] A. I. Kolesnikov, J. C. Li & S. F. Parker, “Liquid-like dynamical behaviour of water in silica gel at 5 K”, *Journal of molecular liquids* **96** (2002), 317–325 (*cf.* p. 162)
- [192] C. Corsaro, V. Crupi, D. Majolino, S. F. Parker, V. Venuti & U. Wanderlingh, “Inelastic neutron scattering study of water in hydrated LTA-type zeolites”, *The Journal of Physical Chemistry A* **110** (2006), 1190–1195 (*cf.* p. 162)
- [193] A. A. Levchenko, A. I. Kolesnikov, N. L. Ross, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, G. Li & A. Navrotsky, “Dynamics of water confined on a  $TiO_2$  (Anatase) surface”, *The Journal of Physical Chemistry A* **111** (2007), 12584–12588 (*cf.* pp. 162, 163)

- [194] G. B. Arfken & H. J. Weber, *Mathematical Methods For Physicists International Student Edition*, Academic press, 2005 (*cf.* p. 176).





## Nanotubes d'imogolite et propriétés de l'eau confinée : organisation, structure et dynamique

### Résumé :

Ce travail de thèse concerne l'étude des propriétés structurales et de confinement des nanotubes inorganiques d'imogolite. Ces nanotubes d'alumino-silicate et/ou germanate existent sous forme mono- et double-parois avec des diamètres de l'ordre du nanomètre. Nous avons étudié la synthèse de ces nanotubes et le contrôle de leur organisation, leur structure et leur déformation, ainsi que les propriétés de l'eau confinée.

Dans les deux premiers chapitres, nous présentons un état de l'art sur les nanotubes d'imogolite et les différentes méthodes expérimentales utilisées.

Dans le troisième chapitre, dédié à la synthèse des nanotubes et aux propriétés de nanotubes hybrides, nous présentons une nouvelle méthode de synthèse qui permet d'augmenter d'un ordre de grandeur la longueur des nanotubes double-parois et nous démontrons l'affinité du bromopropanol, une molécule organique, avec des nanotubes hybrides méthylés.

Dans le chapitre suivant, nous nous focalisons sur la détermination de la structure atomique des différents nanotubes d'imogolite, naturels et synthétiques, à base de silicium ou de germanium, mono- et double-parois. Les résultats issus des modèles de minimisation géométrique développés sont confrontés, avec succès, à ceux de diffusion des rayons X expérimentaux aux petits et aux grands angles.

Le contrôle de l'auto-organisation des nanotubes en poudre est présenté dans le cinquième chapitre. On y analyse de plus la déformation de la base des nanotubes selon leur état d'auto-organisation.

Dans le dernier chapitre, nous décrivons le phénomène de déshydratation des imogolites. En combinant les résultats de diffusion des rayons X et de diffusion inélastique des neutrons, nous proposons la séquence de déshydratation suivante : eau externe - eau confinée au centre de tubes - eau liée. Ces deux derniers types d'eau présentent des caractéristiques spécifiques au niveau des modes de translation et de libration.

### Mots clefs :

Nanotubes, Imogolite, Organisation, Structure, Déformation, Eau confinée, Dynamique

---

## **Imogolite nanotubes and properties of confined water : organization, structure and dynamics**

### Abstract :

This work is dedicated to the study of the structure and to the confinement properties of water in imogolite nanotubes. These aluminosilicate (germanate) inorganic nanotubes exist as single (SW) and double-walled (DW) nanotubes with diameters in the nanometer range. This study concerns the synthesis of imogolite nanotubes, the control of their self-assembling, their structure and deformation, and the properties of confined water.

In the first two chapters, we present the state of art on the subject and we describe the different experimental methods used in this work.

The third chapter is dedicated to the synthesis of the nanotubes and the properties of hybrid nanotubes. We first present a new method of synthesis allowing the increase of an order of magnitude of the length of double-walled nanotubes ; secondly, we demonstrate the affinity of the organic molecule bromopropanol with the methylated hybrid nanotubes.

Next chapter focuses on the determination of the atomic structure of different types of imogolite : natural and synthetic, silicon or germanium-based, SW and DW. Results are obtained from computational models based on a geometrical structure minimization, in agreement with the results of small- and wide-angle X-Ray scattering experiments.

In the next chapter, we explain how to control the self-assembling and organization of imogolites in powder. Moreover, we analyze the shape deformation of the nanotubes according to their organization.

In the last chapter, we describe the behavior of confined water molecules in the imogolite powder as a function of temperature. By combining X-Ray and inelastic neutron scattering techniques, we propose the following sequence for dehydration : external water - confined water in the tube center - bounded water. Dynamical properties of confined and bounded waters are found to be drastically different.

### Keywords :

Nanotubes, Imogolite, Organization, Structure, Deformation, Confined water, Dynamics

---