



**HAL**  
open science

# Nanotubes géo-inspirés : structure atomique, transformation en température et dynamiques corrélées nanotube-eau moléculaire

Geoffrey Monet

## ► To cite this version:

Geoffrey Monet. Nanotubes géo-inspirés : structure atomique, transformation en température et dynamiques corrélées nanotube-eau moléculaire. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS388 . tel-02389285

**HAL Id: tel-02389285**

**<https://theses.hal.science/tel-02389285v1>**

Submitted on 2 Dec 2019

**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.

# Nanotubes géo-inspirés : structure atomique, transformation en température et dynamiques corrélées nanotube-eau moléculaire

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
préparée à l'université Paris-Sud  
(Laboratoire de Physique des Solides)

École doctorale n°564 physique de l'Île-de-France (PIF)  
Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 04/11/2019, par

**Geoffrey Monet**

Composition du Jury :

<b>Alejandro Fernandez-Martinez</b> CR, ISTerre (UMR5275)	Rapporteur
<b>Pierre Levitz</b> DR, Phenix (UMR8234)	Rapporteur
<b>Valérie Briois</b> SOLEIL	Présidente
<b>David Louapre</b> Ubisoft	Examineur
<b>Helmut Schober</b> Directeur, ILL	Examineur
<b>Pascale Launois</b> Directrice de recherche, LPS (UMR8502)	Directrice de thèse
<b>Erwan Paineau</b> Chargé de recherche, LPS (UMR8502)	Invité
<b>Stéphane Rols</b> Chercheur, ILL	Invité





UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY



Comprendre le monde,  
construire l'avenir



# THÈSE

présentée à l'Université Paris-Sud  
pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY  
E.D. 564 - SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE

Nanotubes géo-inspirés : structure atomique,  
transformation en température et dynamiques  
corrélées nanotube-eau moléculaire

par

**Geoffrey MONET**

Thèse soutenue à Orsay, le 4 novembre 2019, devant le jury composé de :

Alejandro Fernandez-Martinez	Rapporteur
Pierre Levitz	Rapporteur
Valérie Briois	Présidente
David Louapre	Examineur
Helmut Schober	Examineur
Pascale Launois	Directrice de thèse
Erwan Paineau	Co-encadrant de thèse
Stéphane Rols	Co-encadrant de thèse



# Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique des Solides (LPS, CNRS, UMR 8502) de l'Université Paris-Sud (91405 Orsay) et a été financé par l'École Doctorale de Physique en Île-de-France (EDPIF).

Je tiens d'abord à remercier les membres du jury (Madame Valérie Briois et Messieurs Alejandro Fernandez-Martinez, Pierre Levitz, David Louapre et Helmut Schober) d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche. Ce fut un grand honneur de soutenir ma thèse face à de tels scientifiques tout en suscitant leur intérêt.

Je remercie Madame Pascale Launois, ma directrice de thèse et directrice de recherche au CNRS, qui m'a accordé sa confiance. Elle a su me guider tout au long de mon travail. Débordante d'idées, de connaissances scientifiques et se montrant toujours positive, elle a entretenu ma motivation malgré les difficultés inhérentes au travail de recherche.

Je remercie Monsieur Erwan Paineau, mon co-encadrant de thèse et chargé de recherche au CNRS. Avec Erwan, je pouvais aussi bien discuter de travail, de science-fiction et de jeux vidéo rétro. Mais au-delà de cette complicité, son expérience et sa vision pluridisciplinaire du sujet de thèse ont été une grande source d'inspiration et m'ont permis de découvrir des domaines scientifiques passionnants.

Je remercie Monsieur Stéphane Rols, mon second co-encadrant de thèse et responsable de ligne à l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble. J'ai commencé à travailler avec Stéphane à partir de la moitié de ma thèse. Cette étape a représenté un véritable défi pour moi. J'ai dû découvrir un monde scientifique, la diffusion de neutrons, et m'approprier de nombreuses données. Stéphane m'a guidé durant ce cheminement et, grâce à son aide et à son énergie communicative, j'ai pu obtenir des résultats dont je suis très fier.

Mes encadrants de thèse ont été fabuleux. Telle une famille, ils m'ont soutenu durant ces trois années. Sans eux, ma thèse n'aurait jamais conduit à de tels résultats. Je n'oublierai jamais ces moments passés avec eux, par exemple, lors des expériences en Synchrotron, à l'ILL ou lors des séminaires.

Je remercie Monsieur Stéphane Rouzière, ingénieur de recherche CNRS au LPS, qui a été présent et attentif durant toute ma thèse. Il a participé activement aux expériences en laboratoire et en synchrotron et il s'est toujours montré disponible pour discuter des résultats de ces expériences, des simulations ou de la rédaction des articles scientifiques.

Je remercie mon parrain de thèse, Monsieur Alexandre Gloter, directeur de recherche au CNRS, et mon tuteur de thèse, Monsieur Vincent Jacques, chargé de recherche au CNRS. Ils ont joué leurs rôles respectifs en se montrant accessibles et à l'écoute.

Un grand merci à Monsieur Gilberto Teobaldi, chef du groupe de physique théorique et computationnelle du STFC (Royaume-Uni), avec qui j'ai collaboré étroitement et qui m'a apporté un enseignement très enrichissant du point de vue théorique. Mais au-delà de cela, il a toujours communiqué son enthousiasme et participé activement à la rédaction des articles.

J'aimerais aussi remercier Madame Delphine Vantelon, responsable de la ligne de lumière LUCIA au synchrotron Soleil, pour son engagement lors des expériences réalisées sur sa ligne. Elle a été d'une aide précieuse pour l'analyse et l'interprétation des données d'absorption X.

Je remercie Madame Christina Coelho-Diogo et Monsieur Baptiste Rigaud de l'université Pierre et Marie Curie pour leur implication dans l'acquisition et l'analyse des données RMN.

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Louis Bantignies, professeur au laboratoire Charles Coulomb (L2C, Montpellier) pour avoir pris part à mon travail de recherche. Il m'a notamment aidé pour interpréter les données d'absorption de rayons X. Durant le mois de septembre 2019 et avec Monsieur David Maurin, nous avons étroitement collaboré pour réaliser des expériences de spectroscopie infrarouge inédites et je n'oublierai pas ces travaux prometteurs que nous avons réalisés ensemble.

Je tiens aussi à remercier Madame Pascale Foury, professeure et co-responsable du groupe MATRIX au LPS, pour ses conseils et son aide concernant ma mission d'enseignement et mon avenir professionnel après la thèse.

Je remercie l'équipe MATRIX et le service Mécanique et Cryogénie du LPS (Claire, Denis, Gilles, Pierre-Antoine, Stéphane, Victor) où j'ai évolué tout au long de ma thèse et avec qui je déjeunais à 11h45 précisément !

Enfin, je voudrais dire un grand merci à mes proches, mes amis, mes parents et ma famille pour leur soutien et leur présence.

# Table des matières

Acronymes, abréviations et logos	vii
Introduction générale	ix
<b>I Les nanotubes d'imogolite, après 60 ans d'investigation</b>	<b>1</b>
A Nanosciences et nano-objets . . . . .	2
A.1 Intérêt pour les nanosciences . . . . .	2
A.2 Nanotubes organiques et inorganiques . . . . .	2
B Imogolite : origine et structure cristallographique . . . . .	4
C Synthèse et fonctionnalisation des nanotubes d'imogolite . . . . .	7
D Méthodes d'analyse expérimentales . . . . .	12
D.1 Analyse chimique, d'adsorption et de masse . . . . .	12
D.2 Microscopie électronique . . . . .	13
D.3 Diffraction électronique et diffusion des rayons X . . . . .	16
D.4 Mesures spectroscopiques . . . . .	18
E Propriétés, enjeux et applications . . . . .	20
F Conclusion . . . . .	23
<b>II Résolution de la structure des nanotubes d'imogolite</b>	<b>25</b>
A Introduction . . . . .	26
B Principe de la diffusion des rayons X . . . . .	26
B.1 Les rayons X . . . . .	26
B.2 Interactions rayons X-matière . . . . .	27
C Structures à symétrie hélicoïdale . . . . .	30
C.1 Réseau bidimensionnel pseudo-hexagonal . . . . .	30
C.2 Enroulement du feuillet bidimensionnel : les indices chiraux . . . . .	31
C.3 Symétries de la structure enroulée . . . . .	32
C.4 Enroulements « armchair » et « zigzag » . . . . .	34
C.5 Maille hexagonale des nanotubes d'imogolite . . . . .	37
C.6 Degrés de liberté d'un nanotube d'imogolite . . . . .	40
D Diffusion par les nanotubes d'imogolites . . . . .	41
D.1 Diffusion par un nanotube d'imogolite unique . . . . .	41
D.2 Diffusion par une fibre de nanotube d'imogolite . . . . .	44
D.3 Diffusion par un film de nanotubes d'imogolite . . . . .	45
D.4 Diffusion par une poudre de nanotubes d'imogolite . . . . .	47
E Expériences de diffusion des rayons X . . . . .	52
E.1 Diffractomètres de laboratoires . . . . .	52
E.2 Diffusion des rayons X sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL	59
F Procédure de détermination de la structure . . . . .	61

F.1	Les échantillons étudiés . . . . .	61
F.2	Détermination de la période des nanotubes d'imogolite . . . . .	62
F.3	Réduction du nombre de degrés de liberté par minimisation des contraintes géométriques . . . . .	64
F.4	Affinement des expériences . . . . .	70
G	Conclusion . . . . .	78
	Résumé . . . . .	80
<b>III Transformation en température des nanotubes d'imogolite</b>		<b>81</b>
A	Introduction . . . . .	82
B	Les échantillons étudiés . . . . .	85
C	Étude de l'organisation à longue distance . . . . .	87
C.1	Formation d'une phase lamellaire à haute température? . . . . .	87
C.2	Transformation en mullite à 1000°C . . . . .	96
D	RMN . . . . .	98
D.1	Principe de la spectroscopie RMN . . . . .	98
D.2	Les mesures réalisées . . . . .	100
D.3	Évolution de l'environnement local de l'aluminium . . . . .	101
E	Structure fine d'absorption de rayons X . . . . .	106
E.1	Principe de la spectroscopie d'absorption X . . . . .	106
E.2	Structure fine du coefficient d'absorption X . . . . .	107
E.3	XANES au seuil K de l'aluminium . . . . .	108
E.4	EXAFS au seuil K du germanium . . . . .	118
F	Discussion des résultats obtenus par les différentes méthodes . . . . .	122
G	Conclusion . . . . .	123
	Résumé . . . . .	125
<b>IV Confinement de l'eau dans des nanotubes hydrophiles</b>		<b>127</b>
A	Introduction . . . . .	128
B	Principe de la diffusion inélastique de neutrons . . . . .	129
B.1	Le neutron . . . . .	130
B.2	Interaction neutron-matière . . . . .	131
B.3	Longueur de diffusion . . . . .	131
B.4	Section efficace cohérente et incohérente . . . . .	132
B.5	Fonction de diffusion des neutrons . . . . .	134
C	Les spectromètres pour l'étude de la diffusion inélastique de neutrons . . . . .	136
C.1	Sources de neutrons . . . . .	137
C.2	Spectromètre à temps de vol : IN4c . . . . .	139
C.3	Spectromètre à haute énergie : IN1-LAGRANGE . . . . .	146
C.4	Spectromètre à rétrodiffusion : IN16b . . . . .	149
D	Simulations moléculaires . . . . .	153
D.1	Thermalisation . . . . .	153
D.2	Carte de densité de présence atomique . . . . .	155
D.3	Analyse de la densité d'états vibrationnels . . . . .	157
D.4	Comparaison entre simulation et expérience avec la densité d'états généralisée . . . . .	158
D.5	Méthode de visualisation et d'attribution des modes de vibrations . . . . .	161
E	Nanotubes hydrophobes . . . . .	162
F	Nanotubes hydrophiles . . . . .	166

F.1	Analyse thermogravimétrique et états d'hydratation . . . . .	167
F.2	Simulations moléculaires de nanotubes hydrophiles . . . . .	168
F.3	Comparaison avec l'expérience . . . . .	180
G	Conclusion . . . . .	188
	Résumé . . . . .	189
<b>V</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>191</b>
<b>A</b>	<b>Symétrie hélicoïdale d'un feuillet pseudo-hexagonal enroulé</b>	<b>193</b>
<b>B</b>	<b>Fonction de diffusion des neutrons <math>S(\vec{Q}, E)</math></b>	<b>197</b>
A	Section efficace différentielle partielle . . . . .	197
B	Diffusion incohérente . . . . .	201
	<b>Bibliographie</b>	<b>209</b>
	<b>Articles et conférences</b>	<b>227</b>





# Acronymes, abréviations et symboles

## Symboles

🔗 Symbole cliquable - Contenus supplémentaires (vidéos, figures interactives) disponibles sur le site internet : [gmonet.github.io/these](https://gmonet.github.io/these)

## Échantillons

**SiOH** Pour un nanotube de formule chimique  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$

**GeOH** Pour un nanotube de formule chimique  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{GeOH}$

**SiCH<sub>3</sub>** Pour un nanotube de formule chimique  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiCH}_3$

**GeCH<sub>3</sub>** Pour un nanotube de formule chimique  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{GeCH}_3$

**SW** *Single-Walled* - Pour un nanotube à simple paroi

**DW** *Double-Walled* - Pour un nanotube d'imogolite à double paroi

## Techniques expérimentales

**DRX** Diffusion des Rayons X

**WAXS** *Wide-Angle X-ray Scattering* - Diffusion des rayons X à grands vecteurs d'onde

**ATG** Analyse ThermoGravimétrique

**ATD** Analyse ThermoDifférentielle

**IR** Infra Rouge

**RMN** Résonance Magnétique Nucléaire

**XANES** *X-ray Absorption Near Edge Structure* - Structure près du front d'absorption des rayons X

**EXAFS** *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* - Structure fine d'absorption des rayons X au-delà du front d'absorption

**TEM** *Transmission Electron Microscopy* - Microscopie Électronique en Transmission

## Autres

**AC** *ArmChair* - "bras de chaise", pour désigner une structure tubulaire achirale où l'organisation de la maillepseudo-hexagonale rappelle cette forme

**ZZ** *ZigZag* - zigzag, pour désigner une structure tubulaire achirale où l'organisation de la maillepseudo-hexagonale rappelle cette forme

**DFT** *Density Functional Theory* - Théorie de la fonctionnelle de la densité

**DFT-MD** *Density Functional Theory Molecular Dynamic* - Simulation de dynamique moléculaire basée sur des potentiels DFT

**GDOS** *Generalized Density of States* - Densité d'états généralisée

# Introduction générale

Le monde de l'infiniment petit fascine. Grâce à des instruments de mesure toujours plus précis tels que les microscopes électronique ou à force atomique, la possibilité d'étudier les lois de la nature à l'échelle de l'atome est devenue de plus en plus accessible. De l'observation de molécules biologiques individuelles (nanobiologie) à l'étude des nanopoussières interstellaires en passant par le nanomagnétisme et l'électronique de spin, tous les domaines de la science présentent un volet à l'échelle de l'atome.

L'étude de la dynamique des fluides à l'échelle nanométrique, la « nanofluidique », n'échappe pas à la règle [1]. Réduire l'échelle des dispositifs n'a pas seulement comme conséquence d'en restreindre l'encombrement. Cela peut, par exemple, conduire à une amélioration considérable des techniques d'analyse dans le domaine biologique avec, pour objectif final, la possibilité d'isoler et d'étudier des macromolécules individuelles. En réduisant l'espace accessible au fluide, les effets de surface deviennent substantiels et exploitables. Des transistors et des diodes nanofluidiques ont été, par exemple, développés de cette manière.

Un autre aspect de la nanofluidique, plus fondamental, concerne la compréhension des nouvelles propriétés des fluides confinés. Paradoxalement, le terme « fluide » dans « nanofluidique » perd quelquefois son sens à l'échelle du nanomètre. En effet, les phénomènes collectifs, décrits par exemple par l'équation de Navier-Stokes, peuvent disparaître face aux phénomènes individuels qui sont issus des interactions quantiques. Les aquaporines, des nanocanaux qui permettent la filtration de l'eau au travers de membranes biologiques, sont des exemples fascinants. En plus de sélectionner avec précision les molécules à filtrer, ces canaux ont une perméabilité trois fois supérieure à ce qui est attendu pour des pores de cette dimension sur la base d'équations classiques. Encore plus surprenant, l'eau glisse sans frottement dans des nanotubes de carbone. De nouveaux états de glace ont également pu être observés dans ces nanotubes de carbone ou sur des feuillets bidimensionnels de graphène. Face à ces perspectives, la possibilité de disposer de systèmes modèles (contrôle du diamètre et des interfaces) permettrait de mieux appréhender expérimentalement et théoriquement les propriétés de l'eau en (nano)confinement.

D'origine naturelle, les nanotubes d'imogolite sont des minéraux argileux. Ils sont également synthétisables par chimie douce et leur diamètre comme la nature de leur paroi interne peuvent être contrôlés par substitutions atomiques. Leur géométrie et leurs caractéristiques font des nanotubes d'imogolite des objets privilégiés pour étudier les propriétés uniques de molécules confinées à l'échelle nanométrique. C'est dans ce contexte que ce travail de thèse s'insère. En effet, nous déterminerons la structure de

nanotubes d'imogolite hydrophiles ou hydrophobes de manière à pouvoir y étudier le confinement de molécules d'eau. Nous étudierons aussi la transformation en température de ces nanotubes d'imogolite, avec la perspective de disposer de nouvelles nanostructures que l'on appelle « meta-imogolites ».

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous montrons comment géologues, chimistes et physiciens ont étudié les nanotubes d'imogolite depuis leur découverte dans les années 1960. Différents nanotubes géo-inspirés des imogolites naturels, avec des fonctionnalisations et des compositions chimiques différentes, ont été utilisés dans ce travail de thèse : nous en ferons la liste en spécifiant les protocoles de synthèses employés. Un rapide tour d'horizon des différentes techniques expérimentales les plus communément utilisées pour caractériser et explorer les propriétés des nanotubes d'imogolite sera également réalisé. Ce chapitre se terminera sur les principales propriétés et les applications potentielles de ces objets fascinants.

Des données quantitatives sur la structure atomique des nanotubes d'imogolite faisaient défauts pour analyser leurs propriétés et, notamment, le nanoconfinement moléculaire. Dans le chapitre II, nous présentons une méthodologie originale pour déterminer quantitativement l'organisation atomique des nanotubes d'imogolite sur la base de leur diagramme de diffusion des rayons X. Cette méthode, transférable à d'autres nanotubes à stœchiométrie complexe, est issue d'une étude approfondie des symétries de l'objet et de ses effets sur la diffusion des rayons X, couplée à une minimisation énergétique simple. Notre approche révèle notamment que la fonctionnalisation des nanotubes d'imogolite avec des groupements méthyles implique un nouveau mode d'enroulement.

Au-delà de leur aspect tubulaire, les nanotubes d'imogolite peuvent se déformer sous l'effet notamment de la température. Les études précédentes [2, 3] ont proposé que les imogolites se transforment à haute température en une phase lamellaire qui, à l'instar des nanorubans de graphène, aurait pu être utilisée pour étudier le confinement moléculaire bidimensionnel. Nous avons étudié la transformation de nanotubes d'imogolite à base de germanium en fonction de la température par une approche multitechnique (diffusion des rayons X, spectroscopie d'absorption des rayons X et résonance magnétique nucléaire). Nous concluons que la phase intermédiaire ne serait pas lamellaire et nous apportons des informations nouvelles sur la structure des « méta-imogolites ».

Dans la dernière partie de ce manuscrit, nous étudions le confinement de molécules d'eau dans des nanotubes d'imogolite hydrophiles et hydrophobes, sur la base d'expériences de diffusion inélastique et quasi-élastique de neutrons. Les résultats des expériences ont été analysés à la lumière de simulations de dynamique moléculaire DFT. Une méthode de visualisation dans l'espace direct a notamment été élaborée dans le cadre de cette thèse pour l'attribution des modes de vibration. Au final, cette étude a permis de mettre en évidence une dynamique spécifique et une organisation inédite des molécules d'eau lorsqu'elles sont confinées au niveau de la surface interne des nanotubes d'imogolite hydrophiles.

# Chapitre I

## Les nanotubes d'imogolite, après 60 ans d'investigation

### Sommaire

---

A	Nanosciences et nano-objets . . . . .	<b>2</b>
A.1	Intérêt pour les nanosciences . . . . .	2
A.2	Nanotubes organiques et inorganiques . . . . .	2
B	Imogolite : origine et structure cristallographique . . . . .	<b>4</b>
C	Synthèse et fonctionnalisation des nanotubes d'imogolite . . . . .	<b>7</b>
D	Méthodes d'analyse expérimentales . . . . .	<b>12</b>
D.1	Analyse chimique, d'adsorption et de masse . . . . .	12
D.2	Microscopie électronique . . . . .	13
D.3	Diffraction électronique et diffusion des rayons X . . . . .	16
D.4	Mesures spectroscopiques . . . . .	18
E	Propriétés, enjeux et applications . . . . .	<b>20</b>
F	Conclusion . . . . .	<b>23</b>

---

## A. NANOSCIENCES ET NANO-OBJETS

### A.1. Intérêt pour les nanosciences

« There is plenty of room at the bottom » (« Il y a plein de place en bas »), c'est ce que déclara Richard P. Feynman en 1959, lors de la conférence annuelle de l'American Physical Society à Caltech. Par ces mots, il invitait la communauté scientifique à explorer l'univers de l'infiniment petit et la possibilité de manipuler les propriétés physiques atome par atome. C'est devenu une réalité grâce, en particulier, aux développements technologiques en microscopie (microscopie à effet tunnel ou à force atomique). C'est la naissance des nanosciences et, plus généralement, des nanotechnologies. Avec le préfixe « nano », ces termes traduisent l'étude et la fabrication de la matière à une échelle inférieure à la centaine de nanomètres, jusqu'au nanomètre ( $1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA} = 10^{-9} \text{ m}$ ).

À cette échelle, les phénomènes physiques liés aux effets de surface et de bords deviennent prépondérants par rapport aux effets de volume. Les nano-objets présentent aussi des propriétés profondément différentes de celles de la matière à l'échelle macroscopique du fait de la manifestation des interactions quantiques. L'eau, par exemple, dont le comportement collectif macroscopique est entièrement décrit par les équations de Navier-Stokes, présente des caractéristiques inédites lorsqu'elle est nanoconfinée [4-6]. La manifestation de nouvelles propriétés pour un même matériau ou une même molécule ouvre la voie à des applications dans des domaines aussi variés que la mécanique, l'optique, la chimie et l'électronique.

Face à ces possibilités, le domaine des nanosciences s'est rapidement développé. De nouvelles techniques de synthèse et de caractérisation sont apparues. Des matériaux, qui semblaient bien connus, sont ré-examinés sous un nouvel angle. C'est le cas par exemple des argiles qui, avec leurs pores de taille nanométrique, peuvent être le berceau de phénomènes physiques et d'applications inédites [7].

### A.2. Nanotubes organiques et inorganiques

Les dimensions, la forme géométrique et la composition des nano-objets déterminent leurs propriétés. Dans ce contexte, les nanotubes sont des objets unidimensionnels modèles. Avec leur cavité cylindrique dont le diamètre est de l'ordre de grandeur des dimensions de certaines molécules, ils peuvent être, par exemple, utilisés pour l'étude du confinement et du transport moléculaire à l'échelle nanométrique.

Les nanotubes de carbone, observés dès 1952 par Radushkevich et Lukyanovich [8] mais rendus célèbres en 1991 par Iijima [9], sont certainement les objets les plus emblématiques des nanosciences, formés simplement par l'enroulement d'une monocouche de graphène (Figure 1a). Les nanotubes de carbone présentent des qualités exceptionnelles à la fois pour le transport électrique, le renforcement des matériaux et la nanofluidique [10, 11]. Selon leur structure (diamètre, hélicité), ces nanotubes sont conducteurs ou semiconducteurs [12] ouvrant la voie à la réalisation de nouveaux transistors [13] pour des microprocesseurs [14], à la réalisation de diodes [15] ou mémoires RAM [16]. Avec un module d'Young supérieur à 10 GPa [17], ces objets ont été incorporés dans différents matériaux pour en améliorer les propriétés mécaniques [18] (Figure 1b). Enfin,

leur structure nanoporeuse a conduit les scientifiques à s'intéresser à leur capacité de confinement. En particulier, un remplissage spontané [19, 20], accompagné d'un transport exceptionnel [21] de l'eau dans les nanotubes de carbone à simple et multiples parois ont été rapportés dans la littérature. De telles propriétés pourraient être utilisées pour des dispositifs nanofluidiques [22, 23] avec des objectifs sociétaux ambitieux associés à la désalinisation de l'eau [24, 25] ou la production d'électricité [26].

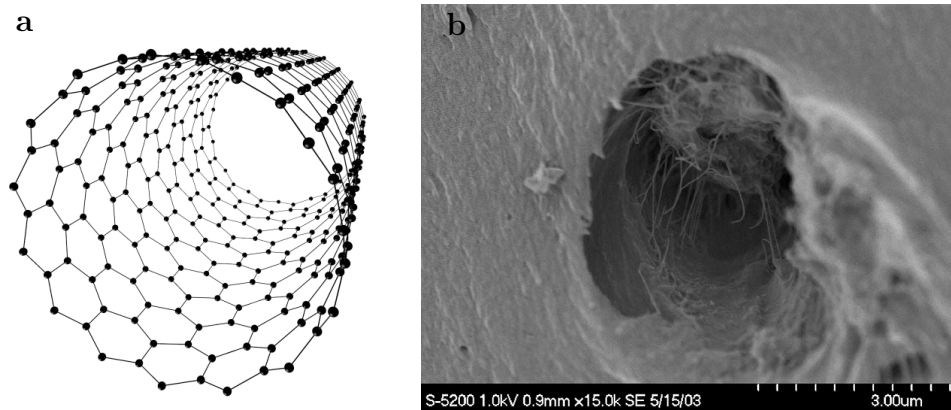


FIGURE 1 – (a) Organisation atomique dans un nanotube de carbone. (b) Image haute résolution de microscopie électronique à balayage de nanotubes de carbone dans une fibre fracturée. D'après Siochi *et coll.* [18].

Toutefois, les nanotubes de carbone présentent certains inconvénients. Leur synthèse se fait à très haute température, par arc électrique [9] ou laser [27], ou par dépôt chimique en phase vapeur [28]. Ils sont difficiles à fonctionnaliser [29]. À l'issue de la synthèse, les nanotubes présentent en général une distribution en diamètre et en hélicité. Les progrès en termes de tri sélectif sont relativement récents [30].

Face à ces défis, la communauté scientifique a vu dans les nanotubes inorganiques une alternative prometteuse avec, par exemple, la plus grande flexibilité offerte par ces structures pour la fonctionnalisation de surface. De nombreux travaux sont consacrés à la synthèse et à l'étude de nanotubes inorganiques [31]. Citons, à titre non exhaustif, les nanotubes  $WS_2$  [32],  $MoS_2$  [33],  $GaN$  [34],  $TiO_2$  [35],  $ZrO_2$  [35],  $ZnO$  [36],  $SnO_2$  [37],  $SnS_2$  et  $SnS_2/SnS$  [38]. Comme on peut le voir sur la Figure 2, ces objets présentent en général un diamètre moyen supérieur à 10 nm. Dans cette grande famille des nanotubes inorganiques, il n'existe à notre connaissance que deux systèmes équivalents aux nanotubes de carbone à simple paroi en terme de diamètre : les nanotubes de nitrure de bore et les nanotubes d'« imogolite ». Nous verrons que ces derniers présentent l'intérêt d'être synthétisable par chimie douce et d'être monodisperses à l'issue de la synthèse.



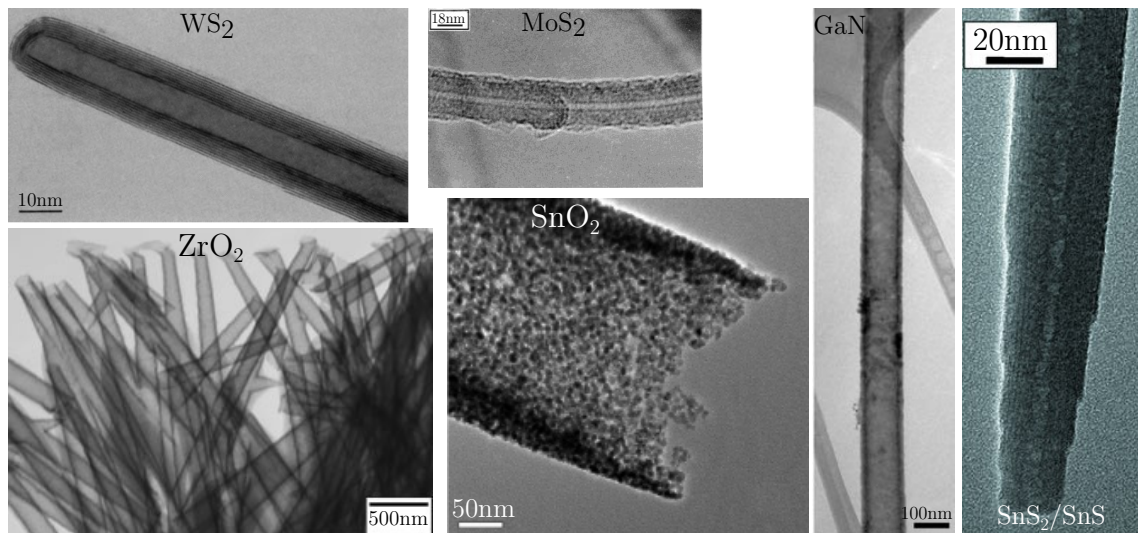


FIGURE 2 – Images de microscopie électronique à transmission pour des nanotubes  $\text{WS}_2$  [32],  $\text{MoS}_2$  [33], GaN [34],  $\text{ZrO}_2$  [35],  $\text{SnO}_2$  [37] et  $\text{SnS}_2/\text{SnS}$  [38].

## B. IMOGOLITE : ORIGINE ET STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

C'est en étudiant les sols volcaniques du bassin de Kuma, situé dans la préfecture de Kumamoto au Japon, que deux chercheurs japonais, Dr. Yoshinaga et Dr. Aomine, mettent en évidence en 1962 [39] un composé se distinguant des allophanes. Les allophanes sont des minéraux composés de silicate d'aluminium hydraté, mal cristallisés, et que l'on trouve communément dans les roches volcaniques du Japon et de Nouvelle-Zélande. En séparant ces deux composés et en étudiant leur cristallinité par diffusion des rayons X, il apparaît que ce composé inconnu présente une structure bien plus cristalline que les allophanes. Les premiers clichés de microscopie électronique révélaient une texture remarquable : le composé forme des fibres entrelacées de quelques nanomètres de diamètre (voir Figure 10). Les deux chercheurs s'inspirèrent alors du nom donné au sol brun-jaunâtre « Imogo » contenant ce composé pour lui attribuer le nom de « **Imogolite** ». La Commission des nouveaux minéraux et de leur nomenclature de l'association minéralogique internationale a d'abord conclu que cette différence ne justifiait pas une classification en tant que minéral distinct [40]. Toutefois, le nom d'imogolite a été définitivement approuvé par l'association internationale pour l'étude des argiles (AISAM) en 1971 [41], avec la reconnaissance de l'imogolite comme une nouvelle espèce minérale.

Après la découverte de Yoshinaga et Aomine, les études se sont succédées mettant en évidence la présence de l'imogolite dans différentes régions de la planète (Figure 3) : Japans [42], Allemagne [43] , Chili [44] et, plus tard, Nouvelle Guinée [45], Nouvelle-Zélande [46]...

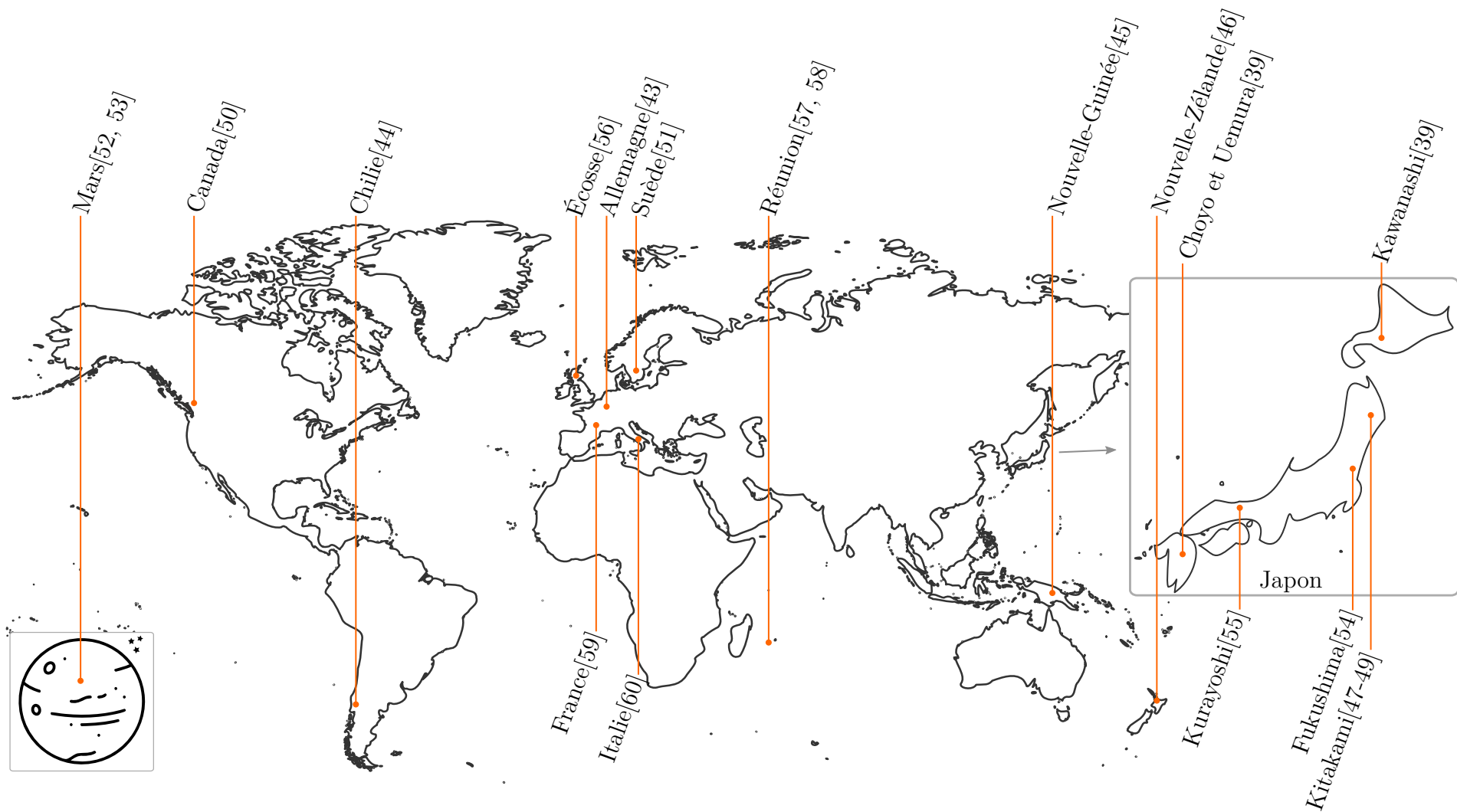


FIGURE 3 – Quelques exemples de localisation de nanotubes d'imogolite naturels prélevés dans des sols.

Pour comprendre la composition chimique, les propriétés et la structure atomique de ces objets, les chercheurs ont eu recours à de multiples techniques : analyse chimique, analyse thermogravimétrique (ATG), microscopie électronique, spectroscopie infrarouge (IR), diffusion des rayons X (DRX) et diffraction électronique. Dans leur article de revue de 1969, Koji Wada et Naganori Yoshinaga [47] sont les premiers à tenter d'expliquer la structure des imogolites. S'inspirant de l'organisation atomique des argiles, ils proposent une structure selon une chaîne unidimensionnelle de groupements  $\text{AlO}_6$  sous forme octaédrique reliés latéralement par des groupements  $\text{SiO}_4$  tétraédriques. Mais, un peu plus tard, grâce à des expériences de microscopie électronique à haute résolution, ils concluent que les imogolites sont en réalité tubulaires [55].

Bien que les éléments structuraux élémentaires (octaèdres  $\text{AlO}_6$  et tétraèdres  $\text{SiO}_4$ ) étaient correctement décrits, il faudra attendre 1972 et un article qui a rassemblé les différentes équipes qui avaient travaillé sur l'analyse de la structure des imogolites pour appréhender cette structure tubulaire [61], sur la base de mesures de diffraction électronique (Figure 4). Le nombre exact d'entités élémentaires sur une circonférence n'avait néanmoins pas pu être déterminé avec certitude, nous y reviendrons au chapitre II. Le diamètre moyen des tubes étant de l'ordre de 2 nanomètres, on parle alors de « nanotubes » d'imogolite.

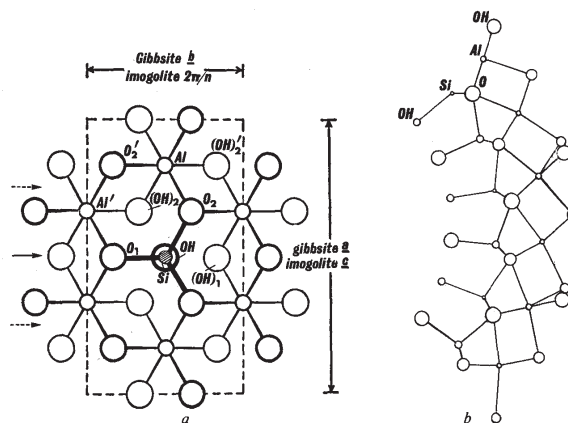


FIGURE 4 – Organisation des atomes dans un nanotube d'imogolite selon Cradwick *et coll.* [61]

Les nanotubes d'imogolite ont une structure relativement similaire aux nanotubes de carbone. En effet, alors que ces derniers peuvent conceptuellement être visualisé comme résultant de l'enroulement d'un feuillet de graphène, les nanotubes d'imogolite peuvent aussi être construits à partir d'une structure planaire possédant une symétrie hexagonale. Cette structure fictive, que l'on appellera par commodité « feuillet d'imogolite », est organisée de la manière suivante (Figure 5) :

- Une première couche de type « gibbsite », i.e., composée d'oxide d'aluminium  $\text{AlO}_6$  sous forme octaédrique où les octaèdres sont disposés de manière à former un réseau en nid d'abeille. Les atomes d'oxygène sont alors liés à deux atomes d'aluminium.
- Une seconde couche formée de tétraèdres d'oxide de silicium  $\text{SiO}_4$  placés à la verticale au-dessus des cavités octaédriques de la première couche.

L'effet de courbure peut être compris de manière très simplifiée en notant que la

distance entre les atomes d'oxygène adjacents sur les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  ( $\sim 0.3$  nm) est plus courte que celle dans les cavités octaédriques ( $\sim 0.32$  nm). L'enroulement permet donc d'accomoder ces distances. Les tétraèdres forment alors la couche interne et leurs sommets pointent vers l'intérieur du tube.

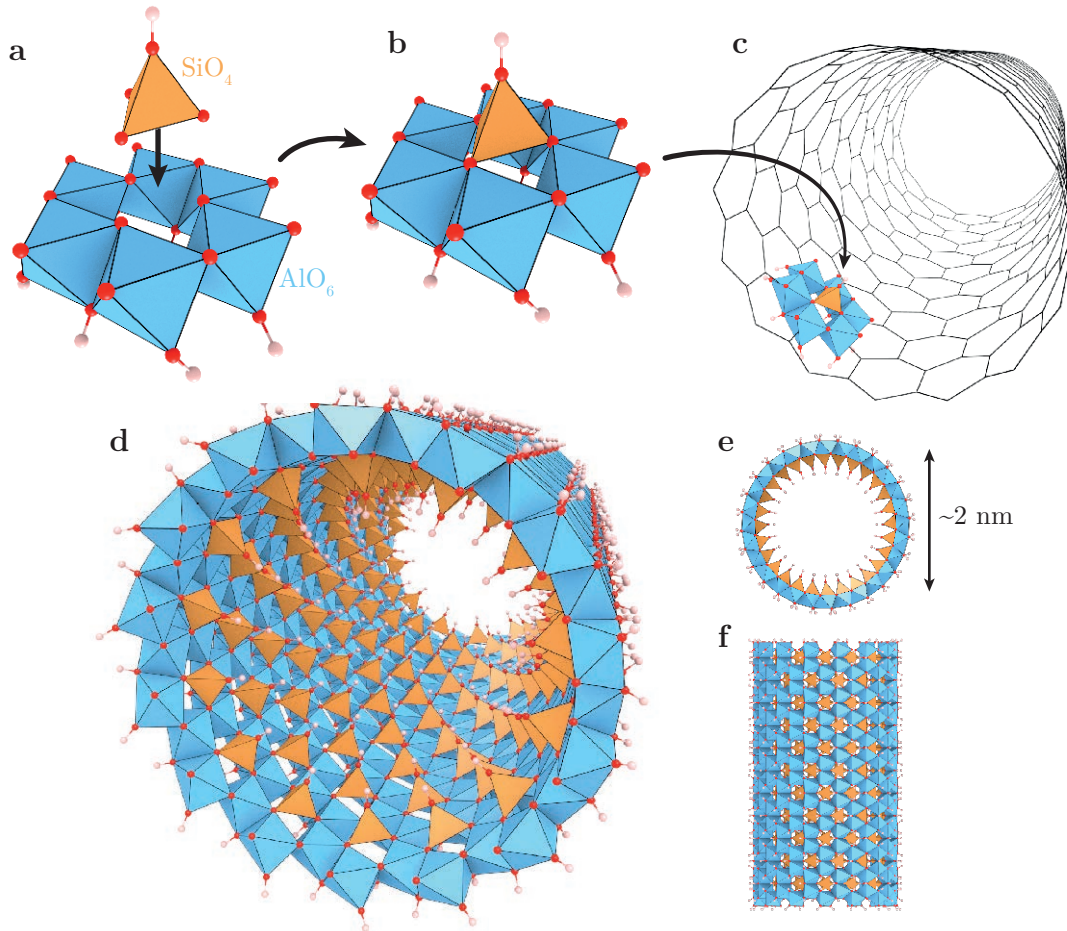


FIGURE 5 – Structure atomique d'un nanotube d'imogolite. Les atomes d'oxygène et d'hydrogène sont représentés par des sphères respectivement rouges et rosées. Les tétraèdres oranges représentent les groupements  $\text{SiO}_4$  alors que les octaèdres bleus correspondent aux groupements  $\text{AlO}_6$ . La figure (c) met en évidence le réseau hexagonal enroulé. ↗

La formule chimique des nanotubes d'imogolite est  $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$  où les espèces chimiques sont appelées dans l'ordre d'occurrence lorsqu'on passe de la paroi externe à la paroi interne du nanotube.

### C. SYNTHÈSE ET FONCTIONNALISATION DES NANOTUBES D'IMOGOLITE

Malgré une répartition large à la surface du globe (Figure 3), l'étude des propriétés physico-chimique des nanotubes d'imogolite se trouve fortement ralentie par la faible pureté des échantillons naturels. En effet, les conditions de formation de ces minéraux peuvent différer d'un sol à l'autre, ces derniers contenant également d'autres phases minérales qui doivent être éliminées.

Reproduire en laboratoire les nanotubes d'imogolite s'avère donc indispensable pour mieux les utiliser. En 1977, Farmer, Fraser et Tait [62] synthétisent, pour la première fois, des nanotubes d'imogolite par coprécipitation de silicium et d'aluminium en solution aqueuse. Il est établi que le rendement et la vitesse de formation des nanotubes d'imogolite sont optimales pour (i) un  $pH = 4.5$  [62], (ii) des concentrations en réactifs faibles (sinon, les structures de type allophanes sont plus susceptibles de se former [63] ainsi que des phases parasites d'oxydes d'aluminium [64]) et (iii) une température comprise entre 90 et 100 °C. Dans ces conditions, la production d'1 g d'imogolite nécessite de produire un volume de suspension de l'ordre de 5 L [65]. Ce n'est que 30 ans plus tard que Levard *et coll.* [66] propose un nouveau protocole de synthèse permettant d'augmenter significativement le rendement de production des imogolites.

En 1982, peu de temps après la synthèse des nanotubes d'imogolite, Wada *et coll.* sont parvenus à substituer les atomes de silicium par des atomes de germanium dans ces structures, en modifiant les précurseurs de la synthèse [67]. A l'aide de la microscopie électronique et de la diffusion des rayons X, ils ont notamment constaté que le diamètre des nanotubes d'imogolite augmente avec le ratio  $[Ge]/([Ge] + [Si])$ . *A contrario*, ils ont également observé une diminution de la longueur des tubes avec l'augmentation de ce taux de substitution.

Avec cette découverte, on serait tenté de généraliser les possibilités de substitution aux colonnes XIV et XIII du tableau périodique (colonne XIV : C, Si, Ge, Sn, colonne XIII : B, Al, Ga, In). Dans ce cadre, en 2009, Alvarez-Ramirez [68] a réalisé des calculs *ab initio* sur la structure électronique potentielle de nanotubes d'imogolite XIII/XIV. Alvarez-Ramirez conclut son étude en s'interrogeant sur la stabilité thermodynamique de tels composés. En effet, à ce jour, seuls des nanotubes d'imogolite germanium ont pu être synthétisés dans des conditions analogues aux nanotubes de silicium. Notons que certaines équipes de chercheurs ont réussi à substituer les atomes d'aluminium par des atomes Fe [69-71] et plus récemment, par de l'arsenic [72]. Néanmoins, la formation de tels nanotubes d'imogolite n'est possible qu'avec un taux de substitution de quelques pourcents au maximum.

Concernant les nanotubes d'aluminogermanate, il faudra attendre 2010 pour réaliser que ces nanotubes peuvent se présenter avec deux parois. Maillet *et coll.* [73] mettent en évidence l'existence de ces nanotubes à double paroi et proposent un protocole de synthèse qui sera, par la suite, complété [74] pour contrôler l'occurrence de nanotubes à simple paroi versus ceux à double paroi. En 2013, Amara *et coll.* [75] proposent un protocole de synthèse pour produire une quantité importante d'imogolites à deux parois avec des tubes pouvant atteindre plusieurs microns de longueur.

Enfin, il est possible de substituer les groupements OH par d'autres groupements pour modifier l'affinité chimique de la paroi interne et/ou externe des nanotubes. On parle alors de fonctionnalisation des nanotubes d'imogolite et cette flexibilité ouvre la voie vers une large gamme d'applications[76]. Par exemple, en greffant des composés hydrophiles ou hydrophobes sur la paroi externe [77-79], il est possible de rendre l'imogolite compatible avec des polymères et de les utiliser pour réaliser des matériaux composites.

En mélangeant différentes espèces chimiques à base de silicium avec des nanotubes

d'aluminosilicate préalablement déshydratées, Kang *et coll.* [80] ont mis en évidence une substitution partielle des groupement internes OH hydrophiles par des groupements radicaux hydrophobes. Une autre méthode consiste à remplacer le précurseur à l'origine de la couche tétraédrique par un composé similaire comportant le groupement fonctionnel souhaité. Ainsi, Bottero *et coll.*[81] ont réalisé la première synthèse de nanotubes d'imogolite à base de silicium avec une paroi interne entièrement méthylée. Quelques années plus tard, la technique est transposée avec succès aux nanotubes d'imogolite germanium [82]. Le contrôle de l'affinité chimique de la paroi interne de nanotube offre un intérêt aussi bien fondamental qu'applicatif. En effet, les nanotubes de diamètre et d'interaction contrôlable tel que les nanotubes d'imogolite synthétiques sont d'excellents candidats pour étudier finement le rôle des interactions avec la surface pour des molécules confinées et pour l'eau en particulier (voir chapitre IV). De plus, la méthylation des nanotubes d'imogolite induit une augmentation importante de leur affinité avec des molécules telles que le CO<sub>2</sub>, le N<sub>2</sub> ou le CH<sub>4</sub> [83].

En résumé, la fonctionnalisation de la paroi interne et externe de l'imogolite assure une grande modularité pour ce système avec des perspectives dans le renforcement des composites, la séparation moléculaire, le stockage et la catalyse [81, 83, 84]. Dans la partie E, nous reviendrons plus en détail sur les applications possibles des nanotubes d'imogolite.

Après ce court exposé sur la synthèse et la fonctionnalisation des imogolites, nous détaillons dans les deux paragraphes qui suivent les échantillons étudiés et les protocoles de synthèse associés. Les nanotubes (OH)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si(OH), notés **SiOH**, et qui seront étudiés dans le chapitre II proviennent du broyage d'une fibre préparée par Olivier Poncet avec un protocole de synthèse détaillé dans l'article de Belorizky *et coll.* [85]. En dehors de cet échantillon, tous les nanotubes d'imogolite étudiés dans ce travail de thèse ont été synthétisés au laboratoire de Physique de Solides en amont de ce projet de thèse.

Les nanotubes (OH)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ge(OH) notés **GeOH** ont été synthétisés en suivant le protocole d'Amara *et coll.* [86]. Une solution de tétraéthoxygermanium (Ge(OEt)<sub>4</sub>), notée TEOG, a été ajoutée à une solution aqueuse de perchlorate d'aluminium nonahydrate (Al(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 98 %) à 1 mol/L jusqu'à ce qu'un rapport [Al]/[Ge] de 2 soit atteint. Ensuite, une solution de NaOH à 1 mol/L a été ajoutée lentement (0.5 mL/min) jusqu'à ce qu'un rapport [OH]/[Al] de 2 soit aussi atteint (protocole de Denaix de coll. [87]). Ce mélange a été agité pendant 12h puis chauffé à 90 °C dans une étuve pendant 5 jours.

Les nanotubes GeOH ainsi synthétisés sont à simple paroi (**SW**) comme les nanotubes SiOH. La longueur des nanotubes GeOH est de l'ordre de 50 nm alors que les nanotubes SiOH sont, en moyenne, plus long (500 nm) [75]. Comme présenté précédemment, il est possible d'obtenir des nanotubes avec deux parois (**DW**). Cela peut être réalisé en ajustant la concentration en aluminium C<sub>Al</sub> [74] ou la nature des précurseurs [65, 75]. Des nanotubes DW pouvant atteindre plusieurs microns de longueur ont ainsi été obtenus par la procédure simple en une seule étape décrite par Amara *et coll.* [75]. Dans ce protocole, le TEOG est mélangé à une concentration initiale d'aluminium de C<sub>Al</sub> = 0.2 mol/L avec une solution d'urée (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) jusqu'à un rapport [urée]/[Al] de 1. L'avantage ici est que la décomposition lente de l'urée engendre *in situ* des ions



hydroxyle (deux hydroxyles par molécule d'urée) distribués de manière homogène dans la solution. Immédiatement après le mélange, la solution est transférée dans un autoclave puis placée dans un four à 140 °C pendant 5 jours.

La synthèse des nanotubes méthylés  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}(\text{CH}_3)$  (notés **SiCH<sub>3</sub>**) et  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ge}(\text{CH}_3)$  (notés **GeCH<sub>3</sub>**) a été réalisée selon la procédure décrite par Amara *et coll.* [82]. Une solution de perchlorate d'aluminium a été mélangée dans un pot en téflon avec une solution de méthyltriéthoxysilane (MTES, Sigma-Aldrich, 99 %) pour la synthèse de SiCH<sub>3</sub> ou de méthyltriéthoxygermane (MTEG, ABCR, > 95 %) pour les GeCH<sub>3</sub>. La concentration initiale de perchlorate d'aluminium a été fixée à  $C = 0.1 \text{ mol/L}$  et la concentration de MTES (ou MTEG) a été choisie de manière à ce que le rapport  $[\text{Al}]/[\text{Si}]$  ou  $[\text{Al}]/[\text{Ge}]$  soit égal à 2. Les mélanges obtenus ont été lentement hydrolysés par addition d'une solution à 0.1 mol/L de NaOH (rapport d'hydrolyse  $[\text{OH}]/[\text{Al}]$  égal à 2), agités pendant 12h à température ambiante puis placés dans un four à 90°C pendant 5 jours. Les nanotubes méthylés présentent une distribution de longueur centrée autour de 20 nm [82].

La Figure 6 résume les synthèses des différents échantillons étudiés au cours de ce travail de thèse.

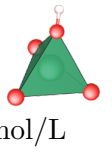
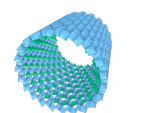
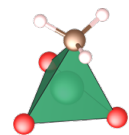
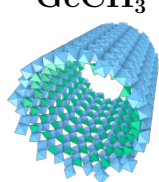
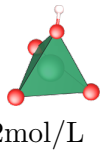
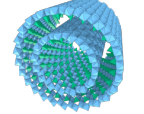

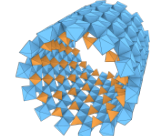
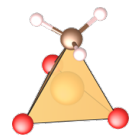
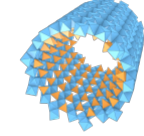
	OH	CH <sub>3</sub>
Ge	<p><b>GeOH SW</b> II - III - IV</p> <p><math>\text{AlClO}_4</math> TEOG NaOH <math>C_{\text{Al}}=1\text{mol/L}</math></p>   <p><math>x=9</math> SW</p> <p><math>x=4</math> SWb</p>	<p><b>GeCH<sub>3</sub></b> II - IV</p> <p><math>\text{AlCl}_3</math> MTEG NaOH</p>  
	<p><b>GeOH DW</b> III</p> <p><math>\text{AlClO}_4</math> TEOG Urée <math>C_{\text{Al}}=0.2\text{mol/L}</math></p>   <p><math>x=9</math> DW</p> <p><math>x=4</math> DWb</p>	
Si	<p><b>SiOH</b> II</p> <p><math>\text{AlCl}_3</math> <math>\text{Si}(\text{OR})_4</math> NaOH</p>  	<p><b>SiCH<sub>3</sub></b> II</p> <p><math>\text{AlCl}_3</math> MTEG NaOH</p>  

FIGURE 6 – Tableau récapitulatif des différentes synthèses de nanotubes d'imogolite  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{XY}$  avec  $\text{X}=\text{Si}/\text{Ge}$  et  $\text{Y}=\text{OH}/\text{CH}_3$ .  $x$  est le nombre de dialyse effectué (voir paragraphes suivants). En haut à droite de chaque cellule sont indiqués, en rouge, les numéros de chapitre dans lesquels les nanotubes correspondants sont étudiés.

Après l'étape de vieillissement en étuve, les suspensions sont récupérées à température ambiante. Les sels et l'alcool résiduels provenant de la synthèse ont été préalablement dialysés : les suspensions ont été transvasées dans des membranes en cellulose ( $\sim 10 \text{ kDa}$ ) qui sont ensuite immergées dans un réservoir d'eau ultrapure pendant environ 12 heures,  $x$  fois.

Depuis les travaux de Wada et Yoshinaga [47], des mesures de microscopie électronique ont montré que les nanotubes d'imogolite initialement en suspension pouvaient

s'assembler en fagot une fois les échantillons séchés [55, 88]. Pour expliquer leurs mesures de porosité, Wada et Henmi [89] furent les premiers à proposer que les fagots de nanotubes d'imogolite s'organisent sur un réseau hexagonal impliquant alors des pores à la fois intra et intertubes. De nombreuses études expérimentales [3, 71, 88, 90] et numériques [91-93] considèrent que l'organisation des nanotubes d'imogolite se fait sur un réseau hexagonal bidimensionnel. D'autres études en revanche ont proposé un agencement monoclinique à la fois pour des nanotubes GeOH et SiOH [94-96]. Mais récemment, Amara *et coll.* [86] ont démontré que pour de larges fagots de nanotube d'imogolite ( $\sim 60$  tubes) l'agencement suivait bien une organisation hexagonale tout comme pour les nanotubes de carbone [27] et d'autres nanotubes inorganiques [97]. Enfin, nous avons montré [98] que la force ionique dans la solution initiale était à l'origine de la fagotisation des nanotubes d'imogolite et que l'on pouvait jouer sur ce facteur pour contrôler l'agrégation des nanotubes d'imogolite. Des calculs mettent également en avant le fait qu'il n'est pas possible de faire la distinction entre organisation hexagonale ou monoclinique si les fagots présentent une taille limitée.

Ainsi, en variant le nombre d'étapes de dialyse  $x$ , le degré d'organisation des nanotubes peut être contrôlé. Pour les nanotubes GeOH à simple et double paroi, deux ensembles de suspensions ont été préparés : (i)  $x = 4$  pour obtenir des nanotubes d'imogolite qui forme des fagots contenant quelques dizaines de tubes, ces échantillons seront appelés **SW<sub>b</sub>** et **DW<sub>b</sub>** et utilisés dans le chapitre III, (ii)  $x = 9$  pour les nanotubes isolés ou ne formant que de petits fagots de deux à quatre tubes (échantillons **SW** ou **DW**).

Après dialyse, les suspensions purifiées ont été séchées à température ambiante pendant une semaine dans des coupelles de pesée en polystyrène pour obtenir des films autosupportés [65, 99] (voir la photographie sur la Figure 7a) . Une partie de ces films a été stockée telle quelle pour des expériences de diffusion des rayons X tandis que le reste a été broyé en une poudre fine dans un mortier en agate (Figure 7b). Les échantillons utilisés pour la diffusion neutronique étaient eux aussi sous forme de poudre.

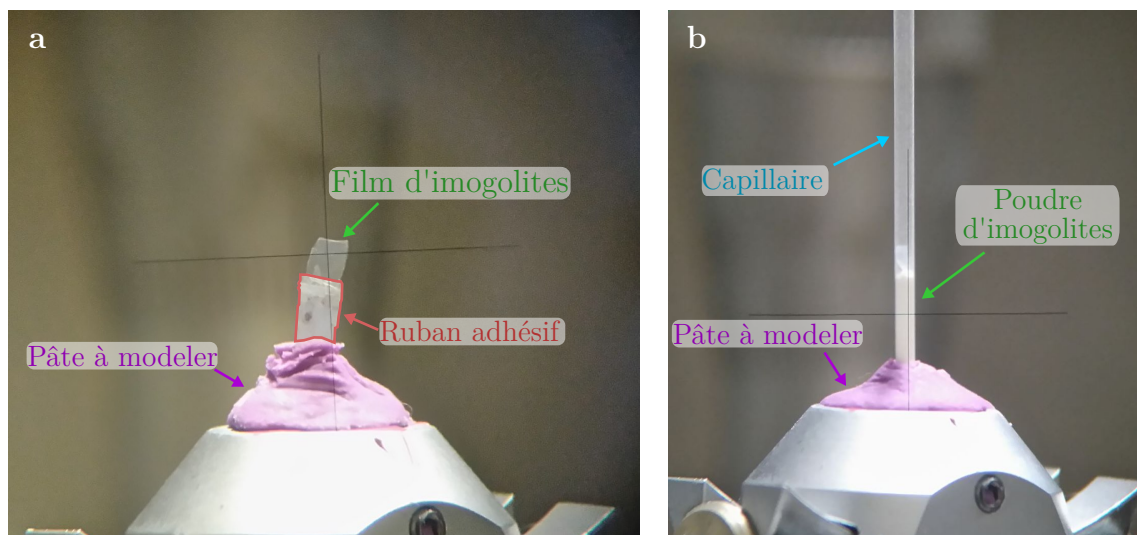


FIGURE 7 – (a) Photographie d'un film d'imogolite maintenu sur la tête goniométrique d'un diffractomètre. (b) Photographie d'une poudre d'imogolite dans un capillaire en borosilicate de 1 mm de diamètre.



## D. MÉTHODES D'ANALYSE EXPÉRIMENTALES

De nombreuses expériences ont été réalisées pour déterminer la structure et les propriétés physico-chimiques des nanotubes d'imogolite. Le mode d'assemblage et les symétries des nanotubes d'imogolite ont été décrits par Cradwick *et coll.* dès 1972 [61] mais de nombreux paramètres structuraux restent à affiner tels que les rayons interne et externe, le nombre d'atomes de Si sur la circonférence, la disposition précise des atomes et la possibilité de lacunes et de défauts structuraux. De plus, cette étude structurale concernait les nanotubes d'imogolite SiOH naturels. Or, depuis, les imogolites peuvent être synthétisées et fonctionnalisées de différentes manières produisant toute une famille de nanotubes de type imogolite. Cette modularité s'accompagne nécessairement d'un important travail de caractérisation pour, par exemple, (i) savoir si les objets synthétisés sont bien des imogolites et (ii) en extraire les propriétés physico-chimiques.

C'est dans ce contexte que nous présenterons par la suite une liste des techniques expérimentales les plus communément utilisés pour caractériser ces nano-objets.

### D.1. Analyse chimique, d'adsorption et de masse

L'analyse chimique permet d'étudier la composition chimique d'un échantillon. Réalisée par spectrométrie d'absorption atomique (atomisation des éléments métalliques à l'aide d'une flamme puis dosage de ces éléments par des méthodes optiques), cette technique est sans doute la plus ancienne et la plus éprouvée pour caractériser les minéraux argileux [100]. Dans le cas des nanotubes d'imogolite, le rapport  $[Al]/[Si]$  (ou  $[Al]/[Ge]$ ) doit théoriquement être égal à 2. Cette valeur a été confirmée expérimentalement tant pour les nanotubes SiOH naturelles [39, 47, 101] et synthétiques [62] que GeOH [67, 94, 102, 103]. Même aujourd'hui et malgré les techniques de spectroscopie modernes, l'analyse chimique est utilisée pour caractériser la pureté d'une synthèse ou la formation des nanotubes d'imogolite [102, 104].

Les échantillons de nanotubes d'imogolite ont différents niveaux de porosité. De nombreuses expériences d'absorption de gaz ont été réalisées sur ces objets. Acherman *et coll.* [90] ont notamment identifié trois types de pores (Figure 8) : les pores de type C de taille mésoscopique et provenant de l'espace entre les fagots d'imogolites, les micropores de type B entre les nanotubes d'un même fagot et les pores de type A correspondant à l'espace à l'intérieur des nanotubes d'imogolite. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux pores de type A (chapitre IV).

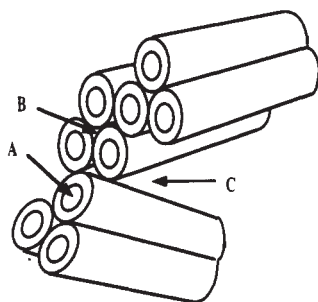


FIGURE 8 – Schéma représentant les trois types de pore dans un échantillon de nanotubes d'aluminosilicate d'après Ackerman *et coll.* [90]

Enfin, l'analyse thermogravimétrique (ATG) est une autre technique régulièrement utilisée. Celle-ci consiste à mesurer la masse d'un échantillon alors qu'il est chauffé. Cette expérience permet de mettre rapidement en évidence les températures caractéristiques de perte de masse à cause, par exemple, d'une déshydratation (perte de l'eau) ou d'une déshydroxylation (perte de groupement hydroxyle OH). L'ATG est quelques fois couplée à une analyse thermodifférentielle (ATD) qui consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon et un milieu de référence lorsque ceux-ci sont placés dans une enceinte soumise à une rampe en température. L'ATG et l'ATD ont permis d'identifier trois étapes d'évolution dans les nanotubes d'imogolite [39, 49, 86, 105] (Figure 9) :

- En dessous de 200 °C, on mesure un pic endothermique correspondant à une déshydratation de l'échantillon.
- Entre 300 et 500 °C, un second pic endothermique est classiquement attribué à la déshydroxylation des parois du nanotube.
- Entre 900 et 1000 °C, un pic exothermique fin traduit une re-cristallisation des structures déshydroxylées sous forme de mullite (la nature de cette phase étant déterminée de manière indépendante).

Nous aurons l'occasion d'étudier plus en détail l'évolution structurale des nanotubes d'imogolite à haute température dans le chapitre III.

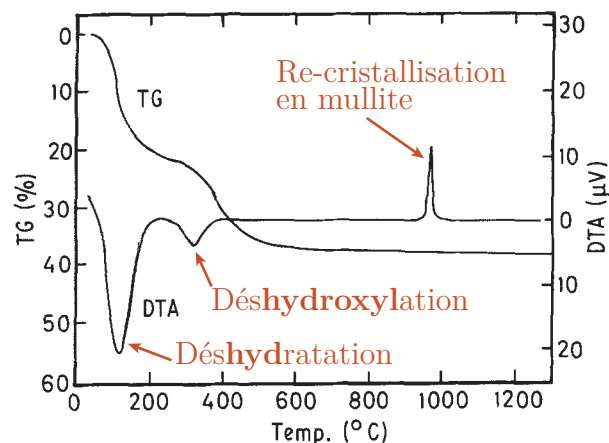


FIGURE 9 – ATG et ATD pour des nanotubes d'aluminosilicate [49].

## D.2. Microscopie électronique

Les nanotubes d'imogolite présentent un diamètre moyen de l'ordre de 2 nm. L'aspect tubulaire de ces objets n'est donc pas observable par microscopie optique conventionnelle. Même les premières expériences de microscopie électronique à transmission (TEM) n'étaient pas suffisamment résolues pour mesurer cette distance caractéristique [39, 101]. C'est en 1970 que la structure tubulaire des imogolites est proposée pour la première fois [55]. En 1982, Wada *et coll.* [67] remarquent, grâce la microscopie électronique, que la substitution des atomes de silicium par des atomes de germanium entraîne une augmentation du diamètre des nanotubes. De la même manière, des expériences TEM sont systématiquement réalisées dès que le protocole de synthèse est modifié (fonctionnalisation, substitution isomorphe ou dopage) [78, 81, 82] (voir Figure 10).

La microscopie TEM est donc une méthode très efficace pour inspecter la morphologie et la pureté d'un échantillon d'imogolite. Néanmoins, les échantillons se présentent souvent sous forme agrégée. Les quelques études [106, 107] ayant réussi à obtenir des nanotubes d'imogolite isolés se heurtent à un autre problème de taille : les nanotubes d'imogolite se détériorent très rapidement sous faisceau électronique [108].

Finalement, en piégeant les nanotubes d'imogolite dans une fine matrice de glace, la résolution des expériences de microscopie électronique a pu être améliorée. Cette technique, appelée Cryo-TEM et très populaire en biologie, a été pour la première fois utilisée par Maillet *et coll.* [73] dans le cas des imogolites. Les mesures ont permis de distinguer les formes mono ou double paroi des nanotubes GeOH.

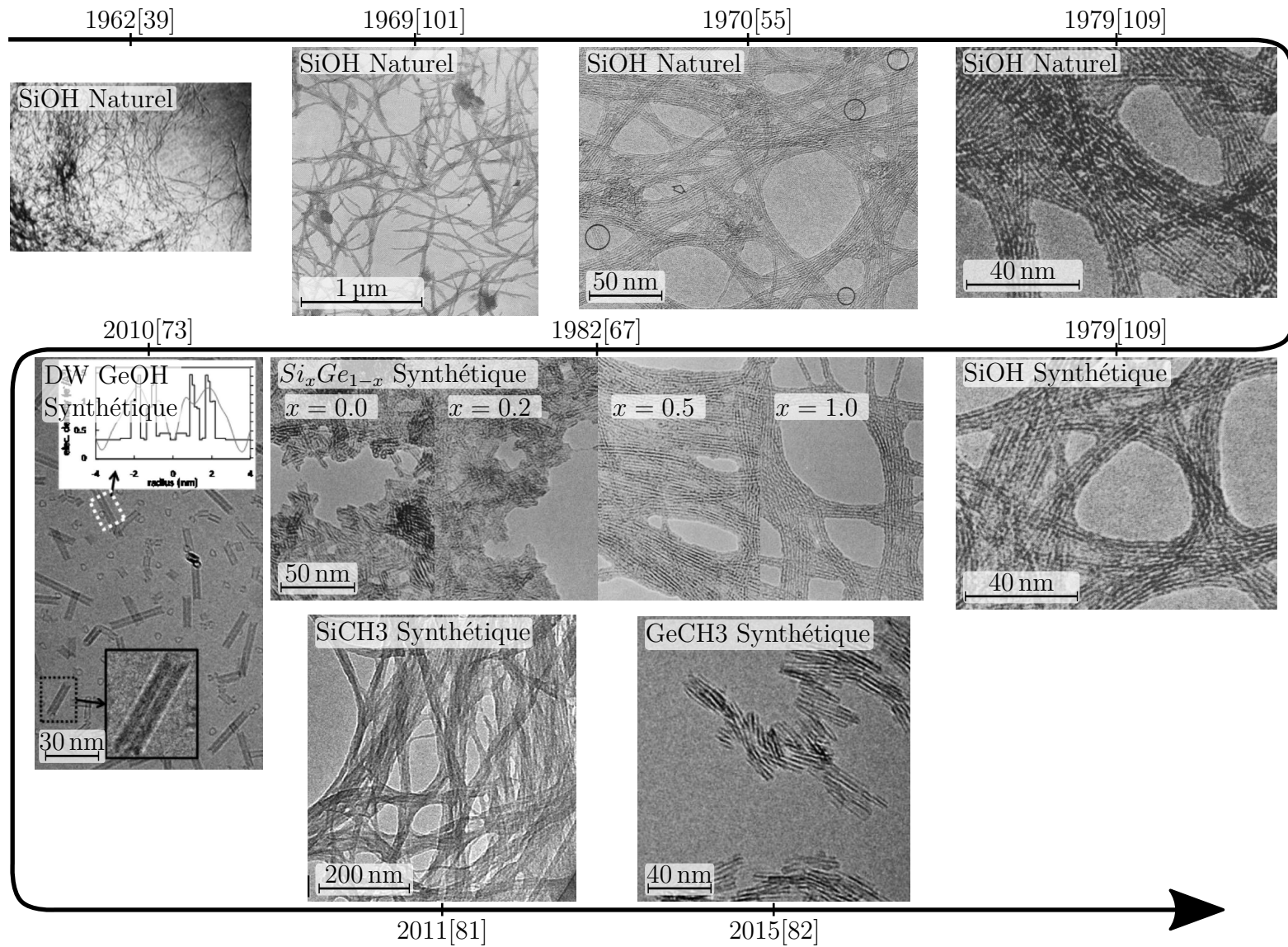


FIGURE 10 – Images de nanotubes d'imogolite par microscopie électronique.

### D.3. Diffraction électronique et diffusion des rayons X

La diffraction électronique et la diffusion des rayons X (DRX) sont des techniques de choix pour étudier l'organisation atomique de la matière. Ces deux méthodes donnent accès à l'espace réciproque (ou, plus précisément, au module carré de la transformée de Fourier de la distribution électronique). Les distances de l'ordre du nanomètre ou de l'angström sont accessibles en accordant les électrons ou les photons sur la bonne longueur d'onde. Contrairement à la diffraction électronique qui est une technique locale, les expériences de diffusion des rayons X sont réalisées sur une quantité de matière relativement importante (typiquement quelques milligrammes) et donnent ainsi accès à une information moyennée.

Les premières expériences de diffusion X et électronique sur les imogolites ont été réalisées, respectivement, en 1962 [39] et 1968 [110]. La structure atomique des imogolites étant encore inconnue, ces travaux restaient descriptifs. Avant que le nom « Imogolite » soit d'ailleurs adopté, certains chercheurs nommaient cette argile « 14 Å clay mineral » [54] (l'argile à 14 Å) en référence à la modulation du diagramme de diffusion X correspondant à une distance de 14 Å et qui n'apparaît pas dans les allophanes (voir Figure 11).

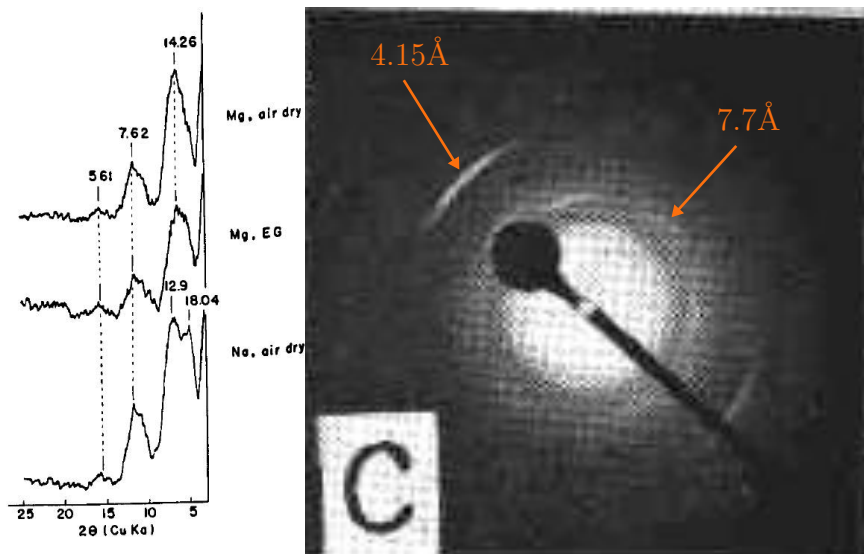


FIGURE 11 – À gauche, diagramme de diffusion X [39] d'imogolites naturelles séparées en solution acide puis séché sous différentes atmosphères. À droite, cliché de diffraction électronique [110] sur un échantillon d'imogolites orientées.

En 1969, Russell *et coll.* [101] réalisent des clichés de diffraction électronique d'une richesse surprenante sur un échantillon orienté (voir Figure 12). En particulier, ils mettent en évidence une période de 8.4 Å le long de ces objets. En effet, ils ont attribué les pics de diffraction correspondant aux ordres 002, 004 et 006 (voir Table 1), avec les ordres impairs éteints, car la période ainsi obtenue était plus en adéquation avec les distances caractéristiques observées dans d'autres minéraux argileux connues.

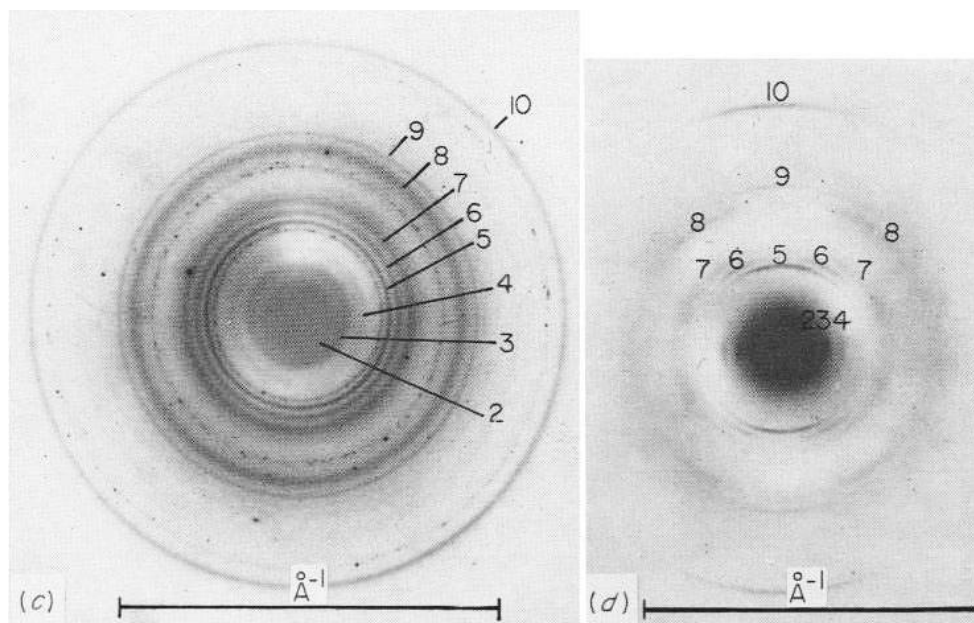


FIGURE 12 – Cliché de diffraction électronique pour des fibres d'imogolite orientées aléatoirement (à gauche) et alignées verticalement (à droite) [101].

Réflexion	$d[\text{Å}]$	$Q_{hkl}[\text{Å}^{-1}]$	Indexation
5	4.12	1.5	002
9	2.11	3.0	004
10	1.4	4.5	006

TABLE 1 – Vecteur d'onde  $Q_{hkl}$  et distance interréticulaire  $d$  pour des réflexions observées sur les clichés de diffraction électronique de la Figure 12.

En 1972, Cradwick *et coll.* [61] résolvent la structure des imogolites et donnent, par ailleurs, un sens à l'extinction des ordres impairs. En se basant sur un cliché de diffraction d'imogolites naturelles et orientées, ils expliquent que les imogolites correspondent à l'empilement de tubes de symétrie  $C_{2nh}$  et de hauteur  $T$  (voir Figure 13),  $T$  étant la période observée par Russell *et coll.* [101]. En projection sur l'axe du nanotube, la période est  $T/2$ , ce qui explique l'extinction des réflexions  $00l$  pour  $l$  impair. Le diagramme de diffusion des rayons X par les nanotubes d'imogolite est formé de larges modulations. Cela n'est pas dû à une mauvaise cristallisation des imogolites, comme cela était supposé à l'origine, mais à l'extension radiale limitée des nanotubes. Nous discuterons en détail au chapitre II de la diffusion par les nanotubes d'imogolite.

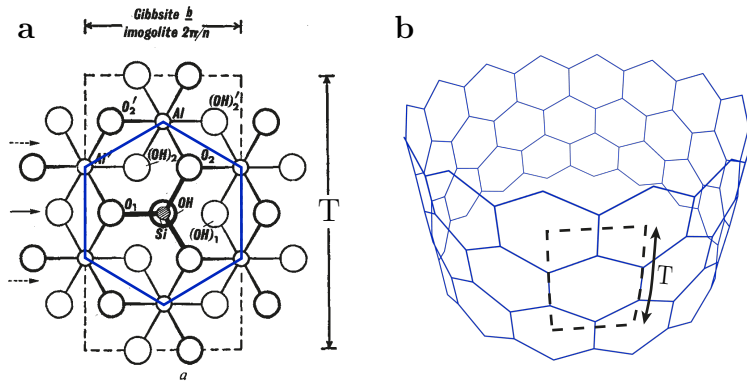


FIGURE 13 – (a) Organisation atomique dans un nanotube d'imogolite selon Cradwick *et coll.* [61]. (b) Représentation de la symétrie  $C_{2nh}$  avec une période  $T$  le long de l'axe du nanotube.

#### D.4. Mesures spectroscopiques

Née avant la diffraction des rayons X, la spectroscopie par rayonnement infrarouge (IR) est une des techniques de caractérisation des imogolites la plus communément utilisée. Elle est employée pour l'identification de composés, la détermination de la composition d'un échantillon et/ou la caractérisation des états vibrationnels d'une molécule.

En 1962, Yoshinaga et Aomine [39] utilisent cette technique sur les imogolites naturelles. Ils constatent que le spectre obtenu entre  $700$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  était semblable à celui des allophanes. Quinze ans plus tard, Farmer *et coll.* [111] étudient le spectre d'absorption des imogolites à plus basse fréquence, entre  $250$  et  $650\text{ cm}^{-1}$ . Ils ont ainsi pu mettre en évidence une bande de vibration à  $348\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'organisation structurale locale des imogolites. Mais c'est en étudiant en détail une bande d'absorption autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , associée aux vibrations Si-O, qu'il est possible de faire la distinction entre imogolites, allophanes et proto-imogolites, ces dernières étant de petites tuiles considérées comme les structures précurseurs aux imogolites [112]. En effet, des études de spectroscopie IR réalisées sur différentes étapes de la synthèse [113, 114] ont montré que le dédoublement du pic d'absorption à  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la formation des nanotubes d'imogolite SiOH.



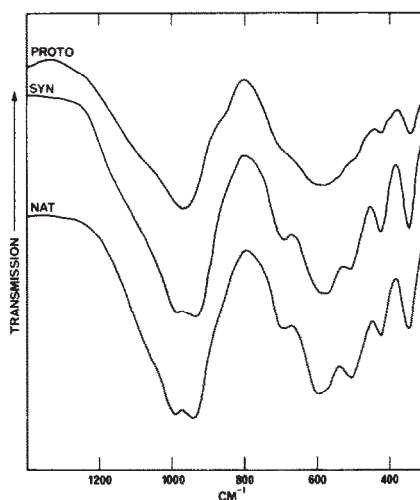


FIGURE 14 – Spectroscopie d’absorption X pour des proto-imogolites (PROTO), des imogolites synthétiques (SYN) et naturelles (NAT) [112].

La substitution des atomes de silicium par des atomes de germanium a permis d’apporter des preuves sur l’attribution de certains modes de vibration [67]. En effet, des modes de vibration entre 900 et  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  sont relocalisés à plus basse fréquence (entre 800 et  $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ ) quand le silicium est substitué par du germanium, plus lourd<sup>a</sup>. Ceci montre que ces modes de vibration impliquent des atomes de silicium ou de germanium. Ce résultat est confirmé par les simulations moléculaires [96, 115]. *A contrario*, la substitution impacte peu les modes de plus basse fréquence, attribués à la vibration des atomes d’aluminium. Il est néanmoins difficile de décrire précisément ces modes de vibration de basse fréquence car, dans une structure complexe comme celle des imogolites, ils sont couplés les uns aux autres.

Pour étudier la structure locale d’une argile, la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique incontournable. Elle permet, par exemple, de caractériser quantitativement la géométrie locale autour des atomes de silicium et d’aluminium. Barron *et coll.* [116] ont été les premiers à utiliser la spectroscopie RMN sur des imogolites. En accord avec la structure proposée par Cradwick *et coll.*, la RMN du  $^{29}\text{Si}$  a mis en évidence des atomes Si en configuration tétraédrique et reliés à 3 atomes d’aluminium via 1 atome d’oxygène (environnement de type  $\text{Q}^3(3\text{Al})$ ). Un peu plus tard, des mesures RMN de  $^{27}\text{Al}$  ont confirmé que tous les atomes d’aluminium sont en configuration octaédrique [117]. Dans le chapitre III, nous verrons que la spectroscopie RMN est nécessaire pour analyser la transformation structurale des nanotubes d’imogolite en fonction de la température.

L’analyse chimique et thermique, la diffusion des rayons X, la microscopie et la diffraction électronique et les spectroscopies infrarouge et RMN sont les approches expérimentales les plus communément utilisées pour caractériser les nanotubes d’imogolite et leurs propriétés physico-chimiques. Mais bien d’autres techniques expérimentales ont été employées comme : la microscopie à force atomique [78] et à effet tunnel [118], la spectrométrie de photoélectrons X [94], la diffusion dynamique

a. Pour un ressort de constante  $k$ , la fréquence de vibration  $\omega$  est reliée à la masse  $m$  par la relation  $\omega = \sqrt{k/m}$



de la lumière [119] et la spectroscopie d'absorption X [120]. Cette dernière technique sera d'ailleurs utilisée dans le cadre du chapitre III. Enfin, des mesures originales de diffusion inélastiques de neutrons ont aussi été réalisées sur les imogolites (chapitre IV).

## E. PROPRIÉTÉS, ENJEUX ET APPLICATIONS

La monodispersité en diamètre mise en évidence par Cradwick [61] est sans doute la propriété structurale la plus remarquable des nanotubes d'imogolite. Guimarães *et coll.* expliquent l'origine de la monodispersité des nanotubes d'imogolite [121]. Pour faire simple, l'énergie d'un nanotube de carbone décroît, au premier ordre, en  $1/D^2$  où  $D$  est le diamètre du tube [122], c'est pourquoi on obtient généralement un échantillon polydispersé à l'issue d'une synthèse de nanotubes de carbone. À l'inverse, l'énergie des nanotubes d'imogolite présente un minimum en fonction du diamètre (et de la chiralité) dont la position dépend du taux de substitution des atomes de silicium par des atomes de germanium et de la fonctionnalisation de la paroi interne comme nous le verrons dans le chapitre II. La monodispersité en diamètre (et en chiralité) des échantillons d'imogolite est donc assurée par cet aspect énergétique.

La possibilité de contrôler à la fois le diamètre de ces objets [67] et les propriétés physico-chimiques de leur surface [81, 82] ont conduit à envisager différentes applications de ces nanotubes [123].

En particulier, les nanotubes d'imogolite ont été utilisés comme renfort dans la fabrication de nanocomposites imogolite/polymère. En réalisant leur synthèse en présence de poly(vinyl alcohol) (PVOH), Yamamoto *et coll.* sont parvenus à obtenir un film aux propriétés optiques (Figure 15) et mécaniques améliorées [124]. Des résultats similaires ont été obtenus avec d'autres polymères tels que le poly(methyl methacrylate) (PMMA) [125] et le poly(acrylic acid) (PAA) [126, 127]. Shikinaka *et coll.* [128] ont montré qu'il est possible de former des gels d'imogolites dont les propriétés d'écoulement varient sous une sollicitation mécanique (thixotropie).

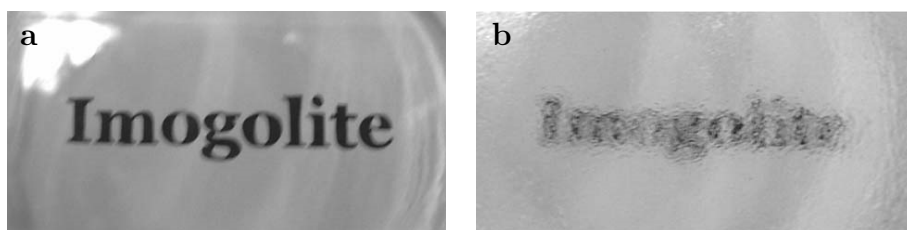


FIGURE 15 – Transparence de films de PVOH/imogolite obtenus de deux manières différentes : (a) synthèse *in situ* en présence de PVOH ; (b) réalisation du film par mélange avec le PVOH après la synthèse des nanotubes [124].

Contrairement à d'autres types de nanotubes, les paramètres morphologiques et les propriétés de surface des nanotubes d'imogolite sont parfaitement ajustables en fonction des conditions de synthèse, faisant de ces objets un système modèle pour l'étude du confinement moléculaire. Dès le début des années 2000, les nanotubes d'imogolite ont été proposés comme un matériau de filtration moléculaire, en particulier pour l'adsorption et le stockage des gaz [48, 129-132]. Il est également intéressant de noter que la fonctionnalisation de l'interface interne entraîne une augmentation de la sélectivité

moléculaire pour le  $\text{CO}_2$ , le  $\text{CH}_4$  et le  $\text{N}_2$  [83]. Les nanotubes d'imogolite méthylés, dont la cavité interne est hydrophobe, peuvent aussi être utilisés en phase liquide pour piéger des molécules organiques [82, 133]. Les imogolites pourraient finalement être utilisées comme des « briques élémentaires » pour des applications de filtration par osmose inverse [134]. En combinaison avec leur compatibilité avec différents polymères, la fabrication de membranes à base d'imogolite suscite de plus en plus d'intérêt depuis quelques années. Dans ce cadre, plusieurs études ont rapporté la réalisation de membranes de filtration à base de nanotubes d'imogolite (Figure 16) conduisant à une augmentation substantielle du flux d'eau tout en obtenant une élimination significative des ions [135-139]. Cependant, les mécanismes impliqués dans l'amélioration de la performance des membranes doivent encore être soigneusement étudiés du point de vue fondamental. C'est aussi dans ce contexte que, dans le chapitre IV de ce travail de thèse, nous étudierons la structuration et la dynamique de l'eau sur la surface interne des nanotubes hydrophiles  $\text{GeOH}$ .

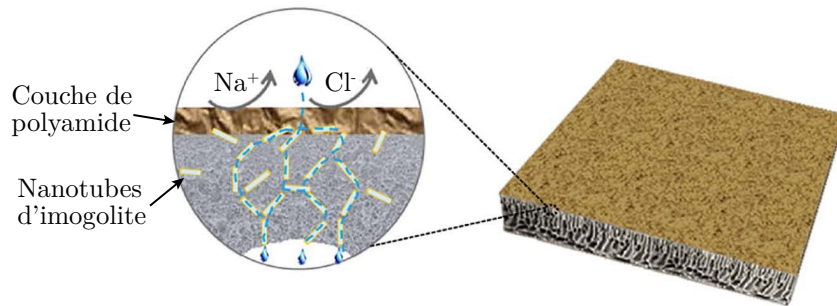


FIGURE 16 – Illustration schématique du processus de désalinisation par une membrane de filtration à base de nanotubes d'imogolite [138].

Il a été reconnu très tôt que les nanotubes d'imogolite étaient de bons adsorbants, surtout dans un contexte environnemental où ils montrent une grande capacité à adsorber des anions et des cations métalliques sur leurs surfaces. Parfitt *et coll.* [45] ont montré que l'imogolite naturelle est capable de fixer de grandes quantités de phosphates, jusqu'à  $120 - 250 \mu\text{mol/g}$ . Les auteurs supposent que le mécanisme d'adsorption serait lié à une réaction d'échange de ligands à la surface des nanotubes d'imogolite. Des mécanismes similaires ont été invoqués pour l'adsorption de cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ) sur la surface externe des imogolites [87, 140]. D'autre part, Levard *et coll.* [58] ont révélé que les atomes de nickel s'incorporent dans les lacunes octaédriques de la paroi externe des nanotubes. Les nanotubes d'imogolite en milieu aqueux agissent également comme un support pour stabiliser la formation de nanoparticules Pt, Au, Ag et bimétalliques sur des sites spécifiques de la surface externe des nanotubes [141-143]. Ces résultats offrent de nombreuses perspectives sur l'utilisation potentielle des nanotubes d'imogolite pour le traitement de l'eau [144-146], comme agents antimicrobiens sous forme de films [147, 148] (voir Figure 17) ou de pansements transparents [149] mais aussi pour des applications en catalyse [150].

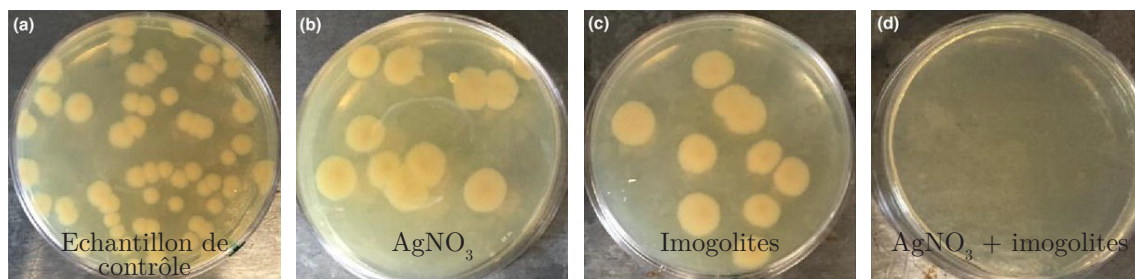


FIGURE 17 – Boîtes de pétri avec des bactéries *E. coli*. (a) Echantillon de contrôle sans nanoparticules d'argent et sans nanotubes d'imogolite. (b) Echantillon avec des nanoparticules d'argent. (c) Echantillon avec des nanotubes d'imogolite SiOH. (d) Echantillon réalisé avec une solution de nanoparticules d'argent et des nanotubes d'imogolite.

Peu de temps après la première synthèse d'imogolite [62], il a été suggéré que ces nanotubes pourraient jouer le rôle de catalyseur [151]. Mais, malgré les nombreux progrès réalisés dans la synthèse des nanostructures d'imogolite, ce domaine reste relativement inexploré. La première étude publiée portait sur le couplage entre des atomes de cuivre et des nanotubes d'imogolite, induisant une activité plus élevée dans la décomposition de l'hydroperoxyde de tert-butyle [150]. Les nanotubes d'imogolite et leurs dérivés ont également été utilisés pour la photodécomposition de l'acétaldéhyde [152], l'hydroxylation des oléfines [153], l'oxydation catalytique des hydrocarbures aromatiques [154], l'isomérisation du glucose en fructose [155] ou la photodégradation des colorants azoïques [71, 156] (voir Figure 18).

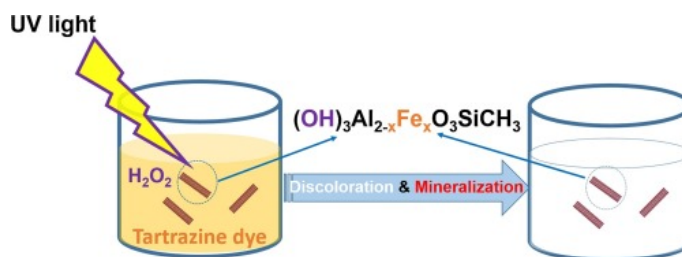


FIGURE 18 – Schématisation de la photodégradation de colorants [156].

Sur le plan théorique, les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) révèlent une caractéristique très intéressante propre à la structure de l'imogolite. En effet, les parois interne et externe des nanotubes d'imogolite sont polarisées, cette polarisation étant associée à une séparation de la bande de valence et de la bande de conduction dans l'espace direct [157, 158]. Les calculs révèlent la présence d'excitations de transfert de charge proche de l'UV de l'intérieur vers l'extérieur des nanotubes, rendant théoriquement les nanotubes d'imogolite efficaces pour des approches de photocatalyse [159, 160]. Malgré l'utilisation antérieure des imogolites comme support de catalyseur et les résultats préliminaires sur leur performance pour la décomposition photocatalytique des colorants organiques [71, 156], l'utilisation des nanotubes d'imogolite comme photocatalyseur reste à explorer.

## F. CONCLUSION

Dans ce chapitre d'introduction, nous avons présenté les objets étudiés lors de cette thèse, les nanotubes d'imogolite. Nous avons notamment souligné les caractéristiques intéressantes de ces nanotubes inorganiques (synthèse par chimie douce, monodispersité et modularité de leurs parois) par rapport aux nanotubes de carbone, qui sont les objets emblématiques des nanosciences.

Nous avons présenté l'article fondateur de Cradwick *et coll.* (1972) qui décrit la structure des nanotubes d'imogolite SiOH naturels, tout en soulignant qu'elle n'a pas pu être déterminée de manière entièrement quantitative. Il en va de même pour les nanotubes SiOH et GeOH synthétiques et les nanotubes méthylés (SiCH<sub>3</sub> et GeCH<sub>3</sub>) synthétisés beaucoup plus récemment. Pour ces derniers, les auteurs se contentent de supposer que leur structure est similaire à celle des nanotubes hydroxylés. Le chapitre II est consacré à la détermination quantitative de la structure des nanotubes synthétiques SiOH, SiCH<sub>3</sub>, GeOH et GeCH<sub>3</sub>, sur la base d'expériences de diffusion des rayons X sur poudres. La connaissance de leur structure est nécessaire à la compréhension de leurs propriétés et, au-delà, au développement d'applications basées sur ces systèmes.

Nous avons décrit les divers champs d'applications qui ont commencé à être explorés dans la partie E. Parmi ceux-ci, la nanofluidique est un domaine de recherche très dynamique et dont nous avons souligné l'intérêt au niveau fondamental, comme les potentialités en termes énergétiques et pour la désalinisation de l'eau. Un des intérêts des nanotubes d'imogolite pour la nanofluidique est la possibilité de disposer d'une surface interne hydrophile ou hydrophobe et donc de modifier les interactions entre l'eau et la paroi. Dans ce cadre, au chapitre IV, nous présentons l'étude détaillée de la structure et des propriétés de l'eau liée à la surface interne des nanotubes d'imogolite GeOH. Une première étude de l'eau dans des échantillons hydrophobes GeCH<sub>3</sub> est aussi discutée. Ces travaux ont été réalisés sur la base d'expériences de diffusion inélastique et quasi-élastique des neutrons, couplées à des simulations de dynamique moléculaire qui ont été rendues possibles par la détermination de la structure des nanotubes dans le chapitre II. Dans la partie D, nous avons passé en revue les principales méthodes expérimentales qui ont été utilisées pour étudier les nanotubes d'imogolite ainsi que leur remplissage par des gaz ou par l'eau. La diffusion inélastique des neutrons n'en fait pas partie. De ce point de vue, sa mise en oeuvre ici est donc originale. Soulignons néanmoins que la diffusion élastique et inélastique des neutrons est largement utilisée pour les argiles bidimensionnelles [161, 162] et que son intérêt n'est plus à démontrer.

Enfin, les transformations des argiles en température ont été largement étudiées, comme nous en discutons dans l'introduction du chapitre III. Cela n'est pas le cas pour les nanotubes d'imogolite GeOH. De plus, des zones d'ombres subsistent dans la littérature sur la transformation des nanotubes SiOH en température. Certains auteurs mentionnent une re-cristallisation des imogolites en un matériau cristallin tridimensionnel, la mullite, via une phase amorphe tandis que d'autres évoquent une phase lamellaire. Dans ce contexte, nous présentons au chapitre III une étude multitechnique de la structure locale et de l'ordre à longue distance dans des échantillons d'imogolite GeOH traités en température.

Ce travail de thèse, qui allie expériences et simulations numériques, s'inscrit dans

plusieurs domaines : la cristallographie au sens large (structure et dynamique), les nanosciences et les argiles. Les chapitres II et IV sont naturellement corrélés et s'inscrivent dans le domaine de la nanofluidique, de la structure des nanocontainers à la dynamique de l'eau confinée. Le chapitre III peut sembler relativement disjoint puisqu'il est relié aux transformations en température des argiles. Il ne l'était pas dans l'optique initiale de la thèse. L'objectif était, sur la base des données bibliographiques qui mentionnent l'existence d'une phase lamellaire, de transformer les nanotubes en nanorubans ou en lamelles puis d'étudier le confinement de l'eau dans ces systèmes bidimensionnels. En termes de nanofluidique, cela aurait été un pendant des nombreuses études actuelles sur la structure et le glissement de l'eau entre des feuillets de graphène [163]. Nous avons finalement conclu que la phase intermédiaire n'était pas lamellaire mais ses propriétés, encore inexplorées, pourraient se révéler intéressantes pour, par exemple, la catalyse ou le renforcement des matériaux.

# Chapitre II

## Résolution de la structure des nanotubes d'imogolite

### Sommaire

---

A	Introduction . . . . .	<b>26</b>
B	Principe de la diffusion des rayons X . . . . .	<b>26</b>
B.1	Les rayons X . . . . .	26
B.2	Interactions rayons X-matière . . . . .	27
C	Structures à symétrie hélicoïdale . . . . .	<b>30</b>
C.1	Réseau bidimensionnel pseudo-hexagonal . . . . .	30
C.2	Enroulement du feuillet bidimensionnel : les indices chiraux	31
C.3	Symétries de la structure enroulée . . . . .	32
C.4	Enroulements « armchair » et « zigzag » . . . . .	34
C.5	Maille hexagonale des nanotubes d'imogolite . . . . .	37
C.6	Degrés de liberté d'un nanotube d'imogolite . . . . .	40
D	Diffusion par les nanotubes d'imogolites . . . . .	<b>41</b>
D.1	Diffusion par un nanotube d'imogolite unique . . . . .	41
D.2	Diffusion par une fibre de nanotube d'imogolite . . . . .	44
D.3	Diffusion par un film de nanotubes d'imogolite . . . . .	45
D.4	Diffusion par une poudre de nanotubes d'imogolite . . . . .	47
E	Expériences de diffusion des rayons X . . . . .	<b>52</b>
E.1	Diffractomètres de laboratoires . . . . .	52
E.2	Diffusion des rayons X sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL . . . . .	59
F	Procédure de détermination de la structure . . . . .	<b>61</b>
F.1	Les échantillons étudiés . . . . .	61
F.2	Détermination de la période des nanotubes d'imogolite . . .	62
F.3	Réduction du nombre de degrés de liberté par minimisation des contraintes géométriques . . . . .	64
F.4	Affinement des expériences . . . . .	70
G	Conclusion . . . . .	<b>78</b>
	Résumé . . . . .	<b>80</b>

---

## A. INTRODUCTION

Aujourd’hui, la structure des nanotubes de carbone est connue avec une excellente précision notamment grâce à des expériences de diffusion électronique couplées à la théorie de la diffusion par une hélice mais également par l’étude de diffractogrammes X obtenus sur des échantillons de poudre [164-166]. Pour des structures de nanotubes plus complexes, la résolution de structure se fait généralement sur des échantillons orientés, typiquement sous forme de fibres [165]. Dans le cas des nanotubes d’imogolite, les récents progrès dans leur synthèse ont mis en évidence l’obtention de phases cristal-liquide pouvant être manipulées sous champ électrique [167] mais avec une concentration trop faible pour réaliser des études structurales quantitatives. De façon générale, le manque d’échantillons de nanotubes d’imogolite orientés semble être un obstacle majeur pour déterminer finement leurs structures atomiques.

Dans ce contexte, l’interprétation quantitative des diffractogrammes X d’imogolite n’a pas encore été effectuée, malgré des recherches intensives et alors que les positions atomiques pour les nanotubes d’imogolite  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Si,Ge})\text{OH}$  sont étudiées dans des articles de simulations numériques [168, 169]. Ni une analyse fine de la fonction de distribution de paires [170], ni la comparaison entre courbes expérimentales et courbes issues de simulations *ab initio* [121] n’ont permis de conclure quant à la structure de ces objets.

L’objectif de ce chapitre de thèse est de proposer une nouvelle approche à ce problème qui, nous le verrons, permettra de déterminer la structure des nanotubes d’imogolite sur la seule base de leurs diagrammes de diffusion poudre. Nous commencerons ce chapitre avec des notions générales sur les rayons X et ses interactions avec la matière. L’importance des symétries dans la diffusion des rayons X sera expliquée, nous amenant naturellement à étudier les symétries d’un nanotube d’imogolite. Après avoir caractérisé l’enroulement du tube avec les indices chiraux, nous verrons que les symétries de la structure se décomposent en une symétrie de révolution et une symétrie hélicoïdale. Cette étude permettra de définir la maille élémentaire de l’imogolite et finalement, de dénombrer le nombre de paramètres nécessaires pour caractériser la structure atomique, c.-à-d., le nombre de degrés de liberté du problème. En nous basant sur des simulations numériques, nous étudierons la diffusion d’un nanotube orienté ou désorienté ce qui nous permettra d’analyser avec pertinence les images et les courbes de diffusion issues des expériences de diffusion des rayons X réalisées en laboratoire et en synchrotron. À partir de ces données, nous expliquerons comment la structure d’un nanotube d’imogolite a été résolue à partir de son diagramme de diffusion des rayons X et d’un modèle semi-empirique introduisant des contraintes géométriques.

## B. PRINCIPE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X

### B.1. Les rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d’onde est comprise approximativement entre 10 nm et 0.001 nm, ce qui correspond à des fréquences entre  $3 \times 10^{16}$  Hz et  $3 \times 10^{20}$  Hz et à des énergies allant de la centaine d’eV au MeV. La Table 2 résume ces grandeurs caractéristiques, notamment pour des rayons



X générés par des anodes au cuivre (Cu) et au molybdène (Mo), utilisées au laboratoire pendant ce travail de thèse.

	Min	Mo	Cu	Max
Longueur d'onde	0.001 nm	0.0711 nm	0.1542 nm	10 nm
Fréquence	$3 \times 10^{20}$ Hz	$4.2 \times 10^{18}$ Hz	$1.9 \times 10^{18}$ Hz	$2 \times 10^{16}$ Hz
Énergie	1.2 MeV	17.4 keV	8 keV	120 eV

TABLE 2 – Grandeurs caractéristiques du rayonnement X.

## B.2. Interactions rayons X-matière

Il existe deux phénomènes d'interaction entre un rayonnement électromagnétique et les atomes constituant la matière :

- L'**absorption** des photons par le solide. Le processus est relativement bien décrit par la loi de Beer-Lambert dès lors que l'intensité de l'onde incidente est quantitativement faible :

$$I = I_0 e^{-\mu l}$$

où  $I$  est l'intensité de l'onde transmise par une couche de matière homogène de longueur  $l$  et de coefficient d'absorption linéique  $\mu$ .  $I_0$  est l'intensité de l'onde incidente. Notons que lorsque l'énergie des photons incidents  $E$  est proche du seuil d'absorption d'un élément chimique constituant le matériau sondé, le coefficient d'absorption  $\mu(E)$  présente des oscillations en fonction de l'énergie  $E$ . L'étude de ces oscillations permet d'obtenir des informations précieuses sur la structure locale autour de l'atome absorbeur. Cette technique spectroscopique est présentée en détail dans le chapitre III, partie E.

- La **diffusion** est un phénomène par lequel des photons sont déviés dans de multiples directions. Concernant les rayons X, les photons peuvent être diffusés par des électrons libres ou faiblement liés. Lors de cette interaction, le photon cède une partie de son énergie à l'électron. Il s'agit donc d'un phénomène de diffusion inélastique appelé **effet Compton**. Dans le cas où l'énergie du photon incident  $h\nu$  est très faible devant l'énergie de masse de l'électron  $mc^2$ , l'interaction est majoritairement élastique, le transfert d'énergie entre ces deux particules est nul. Ce régime particulier est appelé **diffusion Thomson**. Enfin, les photons diffusés par effet Thomson peuvent interférer entre eux : c'est le phénomène de **diffraction** que l'on appelle aussi « diffusion » par abus de langage.

Dans ce chapitre, on se place dans un régime d'interaction élastique tel que les approximations suivantes sont vérifiées :

- L'*approximation de la diffusion élastique* (diffusion Thomson) : la diffusion par un atome est cohérente et peut amener à des interférences. L'interaction étant élastique, la longueur d'onde reste inchangée lors du processus de diffusion. Cette approximation est vérifiée dans les expériences de diffusion des rayons X réalisés lors de ce travail de recherche car l'énergie des photons employés est très faible devant l'énergie de masse des atomes constituant les systèmes étudiés :  $h\nu \ll mc^2$ .
- L'*approximation cinématique* : il n'y a pas de diffusion multiple au sein du composé, les photons n'interagissant qu'avec un atome. Cette approximation est vérifiée car l'intensité de l'onde diffusée est très faible devant l'intensité de l'onde incidente.



- L'*approximation statique* : on prend des clichés « instantanés » de la matière. Cette approximation est vérifiée car la fréquence de l'onde incidente ( $\sim 10^{18}\text{Hz}$ ) est très grande devant la fréquence typique de vibration des atomes ( $\sim 10^{12}\text{Hz}$ ).
- *Régime de Fraunhofer* : les interférences se réalisent à l'infini. Cette approximation est aussi vérifiée car la taille des échantillons étudiés est très petite devant la distance échantillon-détecteur.

Dans les sous-parties suivantes, nous introduirons les concepts et le formalisme associés à la diffusion Thomson.

### B.2.a. Vecteur de diffusion et relation de Bragg

Le **vecteur de diffusion**  $\vec{Q}$  résulte de la différence entre le vecteur d'onde incident  $\vec{k}_i$  et le vecteur d'onde diffusé  $\vec{k}_f$  (Figure 19) :

$$\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$$

La diffusion étant élastique, les faisceaux incidents et diffusés ont la même longueur d'onde  $\lambda$  :

$$\|\vec{k}_i\| = \|\vec{k}_f\| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Enfin, l'angle de diffusion  $2\theta$  entre les vecteurs d'onde incident et diffusé (Figure 19) est souvent employé dans la littérature pour caractériser la diffusion de poudre et est reliée à la norme du vecteur de diffusion par la relation de Bragg suivante :

$$\boxed{\frac{Q}{2} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta} \quad (1)$$

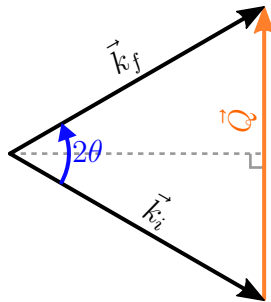


FIGURE 19 – Schéma illustrant la relation de Bragg entre le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  et l'angle de diffusion  $2\theta$ .

### B.2.b. Diffusion Thomson

L'amplitude de l'onde diffusée par diffusion Thomson est :

$$A(\vec{Q}) = \int_V \rho_e(\vec{r}) e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}$$

où  $\rho_e$  est la densité électronique au point  $\vec{r}$  du volume de matière  $V$ . Il est possible de ramener l'intégrale volumique précédente à une somme discrète sur les  $N_V$  atomes constituants le solide :

$$A(\vec{Q}) = \sum_{j=0}^{N_V} f_j(Q) e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} \quad (2)$$

où  $f_j(Q)$  est le facteur de diffusion atomique de l'atome  $j$ , qui dépend uniquement de l'élément chimique, qui décroît avec  $Q$  et qui est égale au numéro atomique  $Z$  en  $Q = 0$  (voir Figure 20).

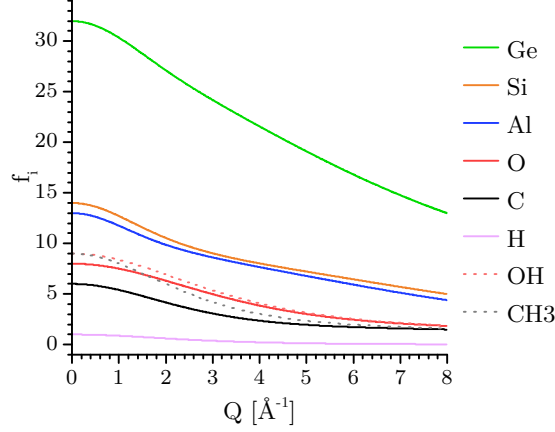


FIGURE 20 – Facteurs de diffusion des différents atomes constituant les nanotubes d'imogolite. Les facteurs de diffusion des groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{OH}$  sont la somme des facteurs de diffusion des atomes les constituant. Ils seront utilisés par la suite car l'intensité diffusée par les atomes d'hydrogène est trop faible pour être exploitée de manière isolée dans le cas de l'imogolite.

L'amplitude diffusée est assimilable à une transformée de Fourier pondérée des positions des atomes dans l'espace. Une étude des symétries du système se révèle essentielle à ce stade pour interpréter plus facilement les résultats d'expériences de diffusion des rayons X.

Les **cristaux** avec leurs nombreuses symétries sont les systèmes modèles pour la diffusion des rayons X que l'on peut définir formellement par :

$$\text{cristal} = \text{maille} \otimes \text{réseau}$$

où un **réseau** est une distribution régulière de points dans l'espace. Les nœuds  $\vec{R}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  avec  $u, v, w \in \mathbb{Z}$  du réseau sont invariants par translation de vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . Une **maille** est le volume fini de l'espace défini par la base  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ . Ainsi

$$A(\vec{Q}) = \sum_{j \in \text{maille}} f_j(Q) e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} \times \sum_{hkl} \delta(\vec{Q} - \vec{Q}_{hkl})$$

où  $\vec{Q}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  appartient au réseau réciproque défini par la base  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$  dual de  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ . Notons que cette formule est valable pour un cristal infini. Lorsque l'on considère un cristal de taille finie, les fonctions de Dirac sont, en quelque sorte, élargies, la largeur étant d'autant plus importante que le cristal est petit.

Ce développement rapide dans le cas d'un cristal infini illustre l'importance des symétries de la distribution atomique au sein de l'échantillon étudié. En effet, l'intensité de l'onde diffusée  $I(\vec{Q}) = |A(\vec{Q})|^2$  n'est non nulle qu'aux alentours des nœuds du réseau réciproque  $\vec{Q}_{hkl}$ . C'est pourquoi, dans la partie suivante, nous discuterons des symétries d'un tube issues de l'enroulement d'un feuillet à symétrie pseudo-hexagonale.

## C. STRUCTURES À SYMÉTRIE HÉLICOÏDALE

Tout comme les nanotubes de carbone, la structure des nanotubes d'imogolites peut être décrite comme l'enroulement d'un feuillet à symétrie hexagonale ou pseudo-hexagonale. Pour résoudre la structure des nanotubes d'imogolite, il est nécessaire de caractériser la structure planaire de base (sous-partie C.1) et l'opération d'enroulement (sous-partie C.2). Nous déterminerons les symétries caractérisant la structure enroulée avec des considérations géométriques élémentaires. Pour une approche faisant intervenir la théorie des groupes, le lecteur peut se référer aux travaux de Damnjanović *et coll.* [171-174] ainsi qu'au chapitre instructif du livre de Stephanie Reich *et coll.* sur les symétries des nanotubes de carbone [11]. Dans un second temps, nous chercherons à caractériser la maille élémentaire d'un nanotube d'imogolite et dénombrer les degrés de liberté du système.

### C.1. Réseau bidimensionnel pseudo-hexagonal

Considérons un réseau bidimensionnel et ses vecteurs de base  $(\vec{a}, \vec{b})$  formant un angle  $\gamma$  tels que représentés sur la Figure 21. Par la suite, on notera  $a$  et  $b$  les longueurs respectives des vecteurs de base  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ . Le triplet  $(a, b, \gamma)$  définit ainsi les paramètres de maille. Dans le cas hexagonal,  $a = b$  et  $\gamma = 60^\circ$ . Notons qu'en cristallographie, on utiliserait  $\gamma = 120^\circ$  mais que nous avons choisi un angle aigu comme cela a été fait pour les nanotubes de carbone [175].

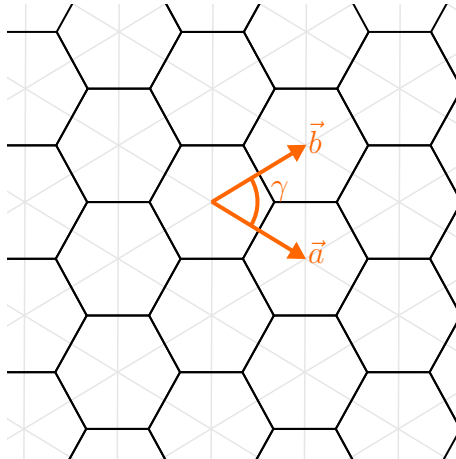


FIGURE 21 – Maille élémentaire d'un réseau hexagonal légèrement distordu ( $\gamma \neq 60^\circ$  et  $a \neq b$ ).

## C.2. Enroulement du feuillet bidimensionnel : les indices chiraux

Pour caractériser l'enroulement du feuillet, nous introduisons le **vecteur chiral**  $\vec{w}$  directement inspiré des notations de Robertson [175] et dont les composantes sur les vecteurs de la base sont deux entiers  $(n_1, n_2)$  :

$$\vec{w} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b}$$

Le vecteur chiral relie deux nœuds du réseau bidimensionnel. Il délimite ainsi la bande de la structure hexagonale à enrouler pour former le tube (Figure 22). Notons que l'on peut générer exactement la même structure par rotation d'angle de  $\pi/3$  du vecteur chiral. De plus, un tube généré avec les paramètres chiraux  $(n_1, n_2)$  se superpose à un tube  $(n_2, n_1)$  par réflexion dans un miroir plan. Pour éviter de générer des tubes dont l'enroulement est équivalent, nous nous placerons dans les conditions énoncées par Mintmire et White [12] :  $n_1 \geq n_2 \geq 0$  (voir zone verte de la Figure 22).

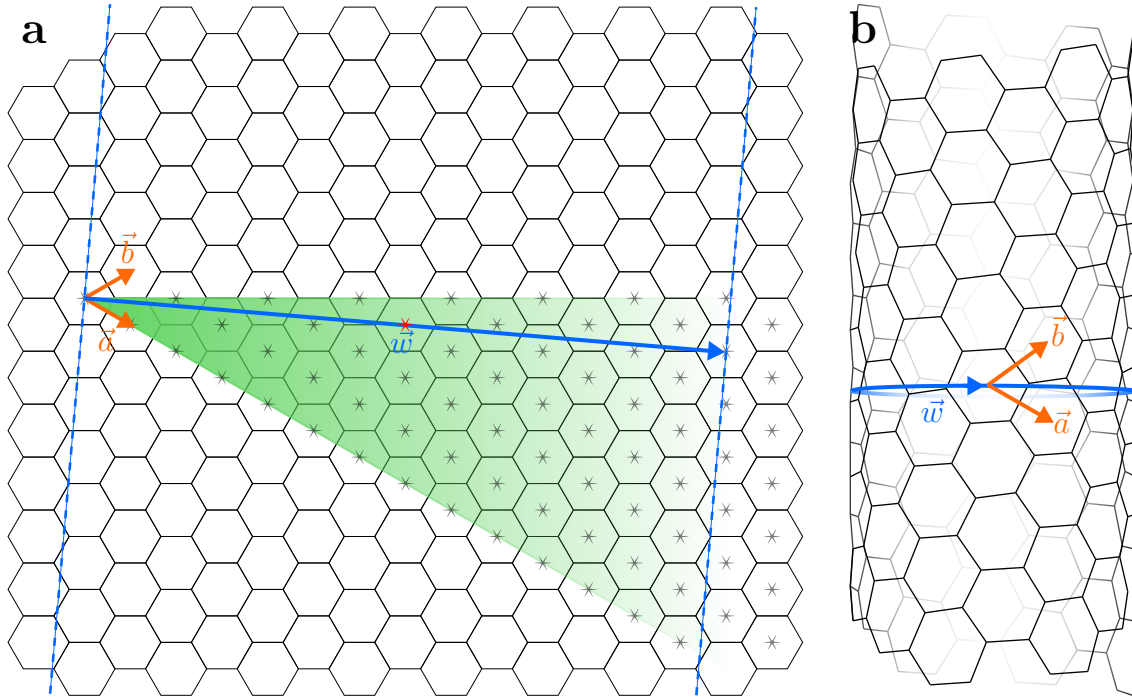


FIGURE 22 – (a) Représentation du vecteur chiral  $\vec{w}$  avec  $(n_1, n_2) = (8, 6)$  sur le réseau hexagonal. Les nœuds du réseau représentés par des étoiles grises sont ceux pour lesquelles la condition  $n_1 \geq n_2 \geq 0$  est vérifiée. Les vecteurs chiraux  $\vec{w}$  ne pourront être en dehors de la section verte. La bande délimitée par les deux lignes en pointillés bleus est celle à découper et à enrouler pour former la structure tubulaire correspondante (b).

On note  $w$  le module du vecteur chiral :

$$\begin{aligned} w &= \|\vec{w}\| \\ &= \|n_1\vec{a} + n_2\vec{b}\| \\ &= \sqrt{n_1^2 a^2 + n_2^2 b^2 + 2n_1 n_2 ab \cos(\gamma)} \end{aligned}$$

Le rayon  $R$  du nanotube généré à partir du réseau hexagonal est :

$$R = \frac{w}{2\pi} = \frac{\sqrt{n_1^2 a^2 + n_2^2 b^2 + 2n_1 n_2 ab \cos(\gamma)}}{2\pi}$$

### C.3. Symétries de la structure enroulée

Par définition, si l'on translate la structure planaire d'un vecteur  $\vec{w}$ , cela correspond à une rotation de  $2\pi$  de la structure tubulaire. Ainsi, une translation portée par un vecteur  $\frac{\vec{w}}{f}$  correspond à une rotation de  $\frac{2\pi}{f}$  de la structure tubulaire. S'il existe un nœud du réseau pseudo-hexagonal qui intersecte le vecteur chiral alors il existe un diviseur  $d$  commun à  $n_1$  et  $n_2$  (voir nœud rouge sur la Figure 22). La translation portée par le vecteur  $\frac{\vec{w}}{d}$  laissant la structure planaire invariante sera associée à une rotation d'angle  $\frac{2\pi}{d}$  qui laisse invariante la structure tubulaire. Cette opération de symétrie est élémentaire lorsque l'angle de rotation est minimal, c.-à-d., lorsque  $d = N = \text{pgcd}(n_1, n_2)$ . La structure tubulaire possède donc **une symétrie de révolution** d'ordre  $N = \text{pgcd}(n_1, n_2)$ .

Lorsque la structure planaire est translatée suivant la direction perpendiculaire au vecteur chiral, direction portée par le vecteur unitaire  $\vec{t}$ , cela correspond à une translation de la structure tubulaire suivant son axe. Comme précédemment, s'il existe un facteur  $T$ , pris minimal, tel que  $T\vec{t}$  soit un nœud du réseau pseudo-hexagonal alors la translation d'amplitude  $T$  suivant l'axe du nanotube sera une opération de symétrie élémentaire. Ainsi, si une telle condition existe, la structure enroulée présente **une symétrie axiale** de période  $T$  suivant son axe. Si  $\gamma = \pi/3$  et  $a = b$ , la condition est toujours vérifiée et :

$$T = \frac{a\sqrt{3}\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2}}{\text{pgcd}(2n_1 + n_2, 2n_2 + n_1)} \quad (3)$$

Enfin, il y a le cas intermédiaire où l'on translate le feuillet d'un vecteur possédant une composante suivant le vecteur  $\vec{t}$  et  $\vec{w}$ . Pour un nœud  $\vec{r}$  du réseau pseudo-hexagonal, il existe  $(r_t, r_w)$  tel que  $\vec{r} = r_t \vec{t} + r_w \vec{w}$ . Une translation de la structure planaire de  $\vec{r}$  correspond alors à une transformation de rotation d'angle  $\frac{2\pi}{r_w}$  avec glissement de  $r_t$  du nanotube. Cette transformation est une opération de **symétrie hélicoïdale** de paramètre  $(P_w, P_z)$  où  $P_w$  est le pas angulaire et  $P_z$  le pas axial. En prenant compte la symétrie de révolution d'ordre  $N$ , on peut montrer que la structure issue de l'enroulement du feuillet pseudo-hexagonal possède une symétrie hélicoïdale élémentaire avec les paramètres suivants (voir Annexe A pour la démonstration) :

$$\begin{cases} P_w &= \frac{h_1 n_1 a^2 + h_2 n_2 b^2 + ab(h_1 n_2 + h_2 n_1) \cos \gamma}{w} \\ P_z &= \frac{ab}{w} N \sin \gamma \end{cases} \quad (4)$$

avec  $|(h_1 n_2 - h_2 n_1)| = \text{pgcd}(n_1, n_2) = N$  et  $r_a^1 \geq 0$ .

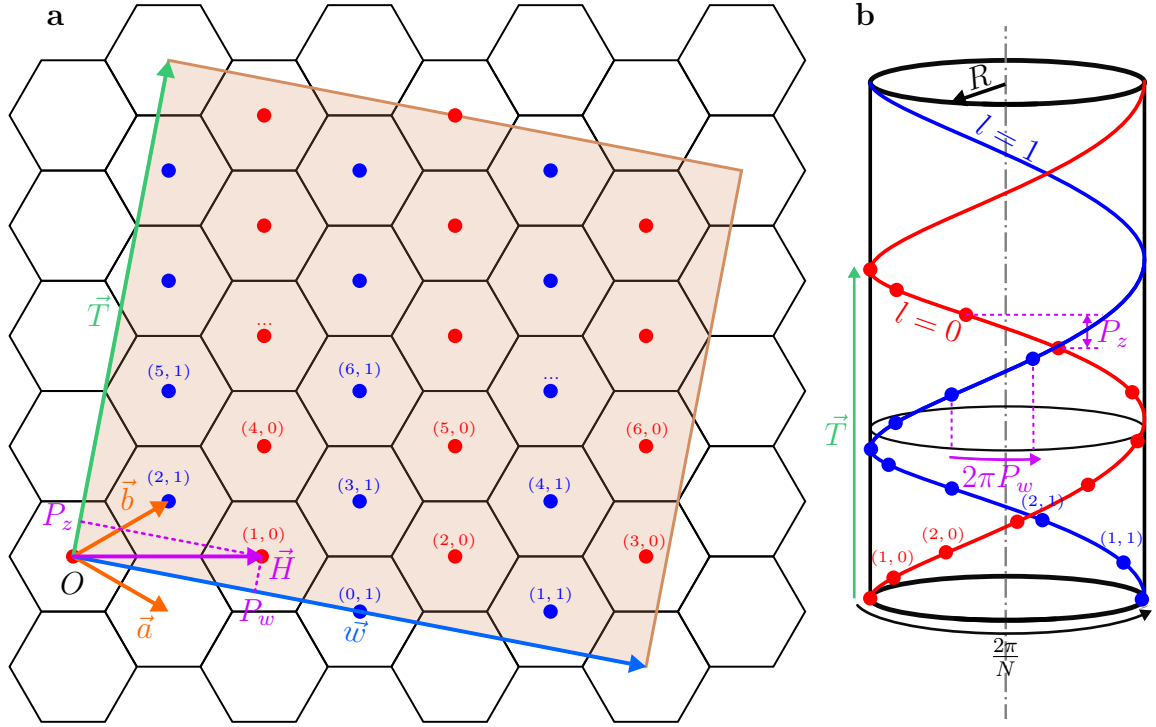


FIGURE 23 – (a) Représentation graphique des paramètres d’enroulements avec  $(n_1, n_2) = (4, 2)$  sur la structure planaire. Le vecteur  $\vec{H}$  permet de construire la symétrie hélicoïdale élémentaire (voir Annexe A).  $T$  est la période de la structure une fois enroulée et le rectangle brun met en évidence la maille rectangulaire correspondante. (b) Représentation des hélices générées par la symétrie hélicoïdale de paramètre  $(P_w, P_z)$  (associée à l’indice  $h$ ) et de la symétrie de révolution d’ordre  $N$  (associée à l’indice  $l$ ). Sur les deux figures, les nœuds du réseau sont indexés avec les indices  $(h, l)$ .

Les coordonnées d’un nœud quelconque de la structure enroulée pourront être obtenues par combinaison linéaire de la symétrie hélicoïdale de paramètre  $(P_w, P_z)$  et de la symétrie de révolution d’ordre  $N$ . Les nœuds sont indexés à l’aide de deux indices entiers  $(h, l)$  (voir Figure 23) et auront pour coordonnées cylindriques  $(\tilde{r}^{h,l}, \tilde{\varphi}^{h,l}, \tilde{z}^{h,l})$  suivantes :

$$\begin{cases} \tilde{r}^{h,l} &= R \\ \tilde{\varphi}^{h,l} &= 2\pi h P_w / w + 2\pi l / N \\ \tilde{z}^{h,l} &= h P_z \end{cases}$$

Notons que l’on appelle  $P_z$  la **période projetée** car si l’on projette un nœud de la structure tubulaire sur son axe de révolution, la distribution des nœuds présente une période axiale égale à  $P_z$ . On verra que cette quantité aura son importance pour déterminer la chiralité d’un nanotube d’imogolite à partir de son diagramme de diffusion poudre (voir sous-partie D.4.b).

De manière générale, pour un atome se situant aux coordonnées cylindriques  $(r^0, \varphi^0, z^0)$ , un atome  $(h, l)$  généré par la symétrie hélicoïdale et la symétrie de révolution aura pour

coordonnées :

$$\begin{cases} r^{h,l} &= r^0 \\ \varphi^{h,l} &= \varphi^0 + 2\pi h P_w / w + 2\pi l / N \\ z^{h,l} &= z^0 + h P_z \end{cases} \quad (5)$$

Ainsi, une structure tubulaire issue de l'enroulement d'un réseau bidimensionnel de paramètres de maille  $(a, b, \gamma)$  suivant le vecteur chiral  $\vec{w} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b}$  possède une symétrie hélicoïdale élémentaire de paramètre  $(P_w, P_z)$  ainsi qu'une symétrie de révolution d'ordre  $N = \text{pgcd}(n_1, n_2)$ . Toutes les mailles pseudo-hexagonales de la structure tubulaire peuvent être générées à partir d'une seule maille à l'aide de la symétrie hélicoïdale et de révolution. Il suffit alors de caractériser ces symétries et la disposition des atomes dans une seule maille hexagonales pour caractériser l'ensemble de la structure enroulée.

Avant d'étudier la disposition des atomes dans la maille d'un nanotube d'imogolite, nous allons nous attarder sur deux chiralités particulières qui jouent un rôle important dans la résolution de la structure de ces objets.

#### C.4. Enroulements « armchair » et « zigzag »

Les nanotubes d'imogolite ne s'enroulent pas suivant un vecteur chiral quelconque. En effet, les données issues de la littérature s'accordent sur le fait que les nanotubes d'imogolite  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Si,Ge})(\text{OH})$  s'enroulent tel que  $n_2 = 0$  [47, 61, 101, 176]. Une telle structure est appelée « **zigzag** » car le réseau pseudo-hexagonal forme un motif zigzaguant le long du vecteur chiral ou, de manière analogue, le long de la périphérie du tube (voir motif en noir sur la Figure 24). Vu que  $n_2 = 0$  pour un tel enroulement, les paramètres caractérisant la géométrie du tube se simplifient :

$$\begin{cases} (n_1, n_2) &= (N, 0) \\ w &= n_1 a \\ P_w &= b \cos(\gamma) \\ P_z &= b \sin \gamma \end{cases} \quad (6)$$

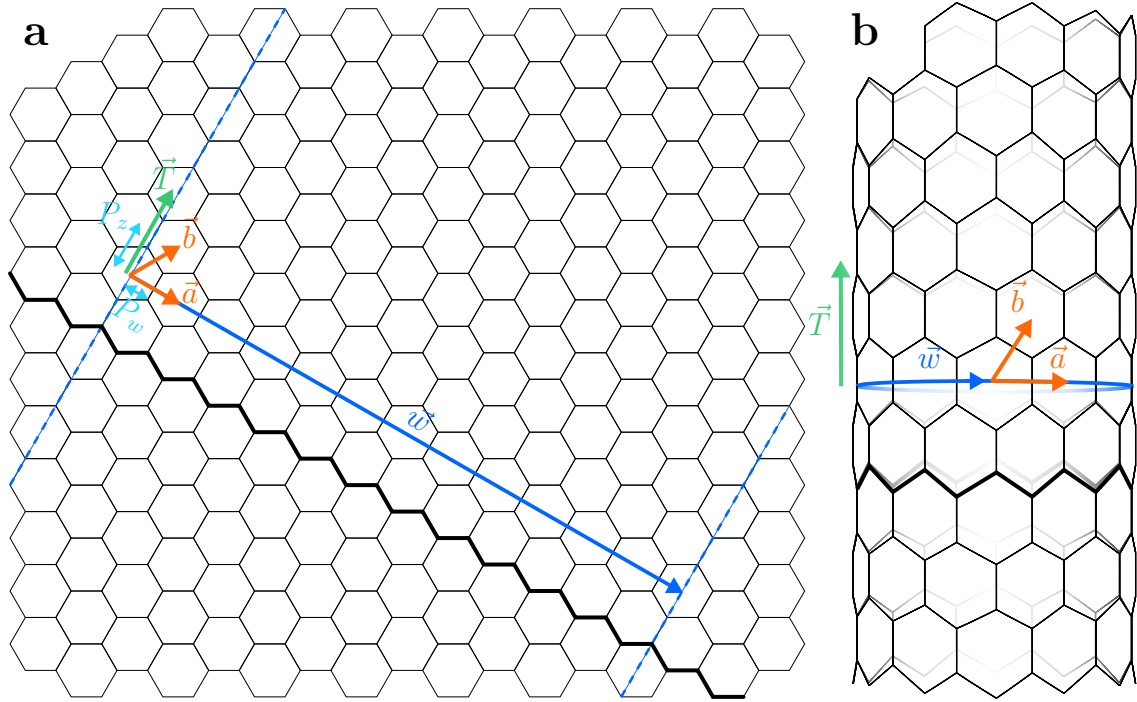


FIGURE 24 – (a) Représentation du vecteur chiral  $\vec{w}$  pour un enroulement « zigzag » avec  $(n_1, n_2) = (12, 0)$  sur le réseau hexagonal. La bande délimitée par les deux lignes en pointillés est celle à découper et à enrouler pour former la structure tubulaire correspondante (b).

En outre, nous serons aussi confrontés à un deuxième type d'enroulement tel que  $n_1 = n_2 = N$ . Le tube généré est dit « **armchair** » car le réseau hexagonal forme un motif en bras de siège le long du vecteur chiral (voir motif en noir sur la Figure 24). Tout comme l'enroulement « zigzag », les paramètres géométriques du tube se réduisent aux relations suivantes :

$$\begin{cases} (n_1, n_2) &= (N, N) \\ w &= N \|\vec{a} + \vec{b}\| = N \sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos \gamma} \\ P_w &= \frac{b^2 + ab \cos \gamma}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos \gamma}} \\ P_z &= \frac{ab}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos \gamma}} \sin \gamma \end{cases} \quad (7)$$



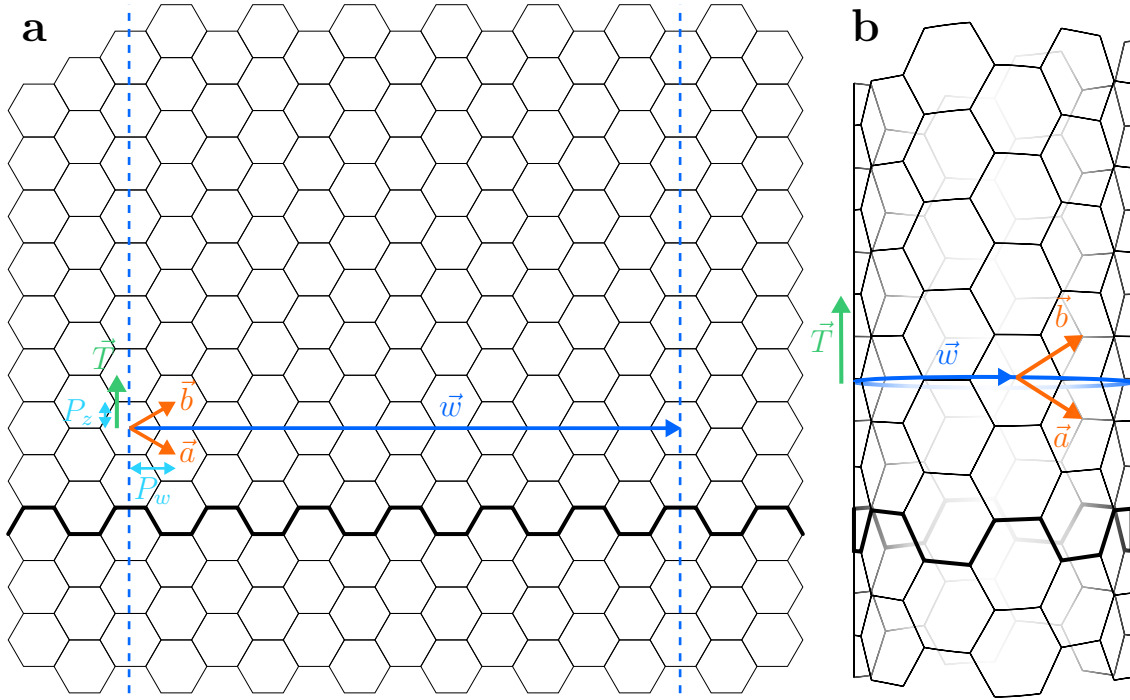


FIGURE 25 – (a) Représentation du vecteur chiral  $\vec{w}$  pour un enroulement « armchair » avec  $(n_1, n_2) = (6, 6)$  sur le réseau hexagonal. La bande délimitée par les deux lignes en pointillés est celle à découper et à enrouler pour former la structure tubulaire correspondante (b).

Dans l'hypothèse où le feuillet avant enroulement est hexagonal ( $a = b$  et  $\gamma = \frac{\pi}{3}$ ), seuls les enroulements « zigzag » et « armchair » conduisent à une structure tubulaire achirale car superposable à son image dans un miroir. C'est pourquoi les enroulements « zigzag » et « armchair » sont dits « achiraux » alors que les autres enroulements sont « chiraux ».

Outre cette particularité géométrique, les enroulements achiraux sont associés à des paramètres chiraux  $(n_1, n_2)$  extrémum pour la condition d'unicité de Mintmire et White [12] ( $n_1 \geq n_2 \geq 0$ ). Autrement dit, les directions portées par le vecteur chiral pour une configuration « armchair »  $\vec{w}_{AC}$  et « zigzag »  $\vec{w}_{ZZ}$  délimite la zone accessible pour les couples  $(n_1, n_2)$  (voir Figure 22).

Un dernier point intéressant est l'évolution de la période projetée  $P_z$  en fonction de la chiralité. D'après l'équation 4, on a :

$$P_z = ab \sin \gamma \left( \left( \frac{n_1}{N} \right)^2 a^2 + \left( \frac{n_2}{N} \right)^2 b^2 + \left( \frac{n_1}{N} \right) \left( \frac{n_2}{N} \right) ab \cos \gamma \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (8)$$

où  $N = \text{pgcd}(n_1, n_2)$ .

Ainsi toutes les configurations possibles seront associées à des périodes projetées strictement plus faibles que dans le cas où l'on a  $n_1 = n_2$  (configuration « armchair ») ou  $n_2 = 0$  (configuration « zigzag »).

La période projetée, facilement identifiable à partir du diagramme de diffusion, sera un paramètre important dans la résolution de la structure des nanotubes d'imogolite (voir

sous-partie F.2). Le nanotube d'imogolite étant issue d'un réseau hexagonal faiblement déformé, c.-à-d.,  $a \approx b$  et  $\gamma \approx \frac{\pi}{3}$ , on peut estimer ce paramètre en réalisant une approximation d'ordre 0 de l'équation 8 :

$$P_z = a \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{N}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2}}$$

Qui se simplifie dans le cas d'un enroulement achiral (AC pour « armchair » et ZZ pour « zigzag ») :

$$\begin{cases} P_z^{AC} &= \frac{a}{2} \\ P_z^{ZZ} &= \frac{\sqrt{3}}{2} a \end{cases} \quad (9)$$

Toujours dans le cas d'un enroulement achiral, d'après l'équation 3, on note que la période axiale  $T$  est égale au double de la période projetée, une relation que l'on peut aisément observer sur les figures 24 et 25.

$$\begin{cases} T^{AC} &= 2P_z^{AC} = a \\ T^{ZZ} &= 2P_z^{ZZ} = a\sqrt{3} \end{cases} \quad (10)$$

Après avoir caractérisé ces modes d'enroulement achiraux, il est important de s'intéresser à la disposition des atomes au sein de la maille d'un nanotube d'imogolite. Cette détermination nous permettra d'estimer les dimensions caractéristiques de la maille et l'épaisseur de la paroi d'un nanotube d'imogolite.

### C.5. Maille hexagonale des nanotubes d'imogolite

La maille élémentaire d'un nanotube d'imogolite est constituée des atomes décrits dans la formule chimique du composé soit  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{XY}$  avec  $\text{X}=\text{Si}/\text{Ge}$  et  $\text{Y}=\text{OH}/\text{CH}_3$ . La disposition de ces atomes dans une maille hexagonale est présentée sur la Figure 26. Afin d'estimer les dimensions de cette maille, nous ferons l'hypothèse qu'elle est parfaitement hexagonale ( $a = b$ ,  $\gamma = \frac{\pi}{3}$ ). Nous verrons par la suite que cette hypothèse n'est pas déraisonnable, la maille d'un nanotube d'imogolite étant très peu déformée (voir Table 12).

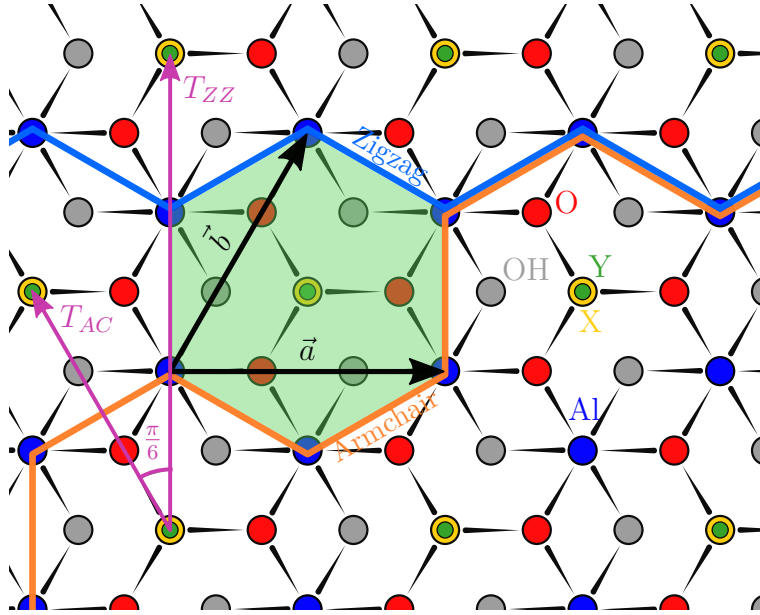


FIGURE 26 – Illustration de la maille hexagonale élémentaire d'un nanotube d'imogolite, mise en évidence en vert. Chaque cercle correspond à des centres diffuseurs : les groupements internes OH ou CH<sub>3</sub> en vert, les atomes de silicium ou germanium en jaune, les atomes d'oxygène en rouge et les groupements hydroxyles externes en gris. Les liaisons interatomiques sont représentées en noir.  $(\vec{a}, \vec{b})$  forme la base hexagonale. La chiralité est représentée par le tracé orange pour la configuration « armchair » et en bleu pour la configuration « zigzag ». Les périodes axiales  $T$  correspondantes sont indiquées par les vecteurs en violet.

Les octaèdres d'aluminium s'organisent sur un réseau hexagonal de type gibbsite tandis que les tétraèdres de silicium ou de germanium s'intercalent au-dessus des cavités octaédriques. En supposant ces solides réguliers et le réseau hexagonal, les dimensions caractéristiques de la maille hexagonale plane d'un nanotube d'imogolite peuvent être estimés. Dans cette partie, cinq entités particulières sont mises en évidence sur la Figure 27. En plaçant l'origine du repère sur l'entité Y=OH/CH<sub>3</sub>, on peut exprimer les coordonnées des autres entités à partir des distances atomiques :

$$\begin{aligned}\vec{r}_X - \vec{r}_Y &= (0, 0, -d_{XY}) \\ \vec{r}_O - \vec{r}_X &= \left(-\sqrt{\frac{2}{9}}d_{XO}, \sqrt{\frac{2}{3}}d_{XO}, -\frac{1}{3}d_{XO}\right) \\ \vec{r}_{Al} - \vec{r}_O &= \left(-\sqrt{\frac{2}{3}}d_{AlO}, 0, -\frac{1}{\sqrt{3}}d_{AlO}\right) \\ \vec{r}_{OH} - \vec{r}_{Al} &= \left(\frac{1}{\sqrt{6}}d_{AlOH}, -\frac{1}{\sqrt{2}}d_{AlOH}, -\frac{1}{\sqrt{3}}d_{AlOH}\right)\end{aligned}$$

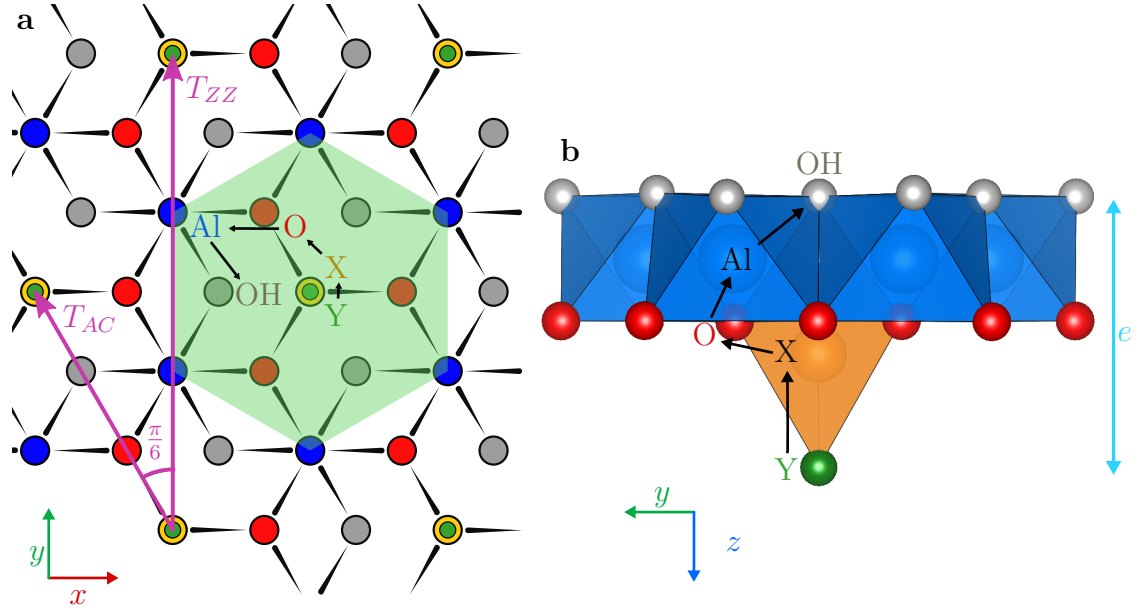


FIGURE 27 – Positionnement des atomes utilisés pour déterminer les dimensions caractéristiques de la maille hexagonale élémentaire plane d'un nanotube d'imogolite.

Ces considérations géométriques permettent d'estimer l'épaisseur  $e$  de la paroi d'un nanotube d'imogolite :

$$e = (\vec{r}_Y - \vec{r}_{OH}) \cdot \vec{e}_z = d_{XY} + \frac{1}{3}d_{XO} + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{AlO} + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{AlOH}$$

De même, on peut déterminer les paramètres de la maille hexagonale ( $a, b$ ) :

$$a = b = 2(\vec{r}_X - \vec{r}_{Al}) \cdot \vec{e}_x = 2 \left( \sqrt{\frac{2}{3}}d_{AlO} + \sqrt{\frac{2}{9}}d_{XO} \right)$$

En se basant sur les longueurs de liaisons interatomiques dans des composés localement analogues au nanotube d'imogolite tels que la gibbsite ou la kaolinite (voir Table 10), on peut définir ces différentes grandeurs géométriques (voir Table 3).

	$e$	$a$	Zigzag		Armchair	
			$P_z^{ZZ}$	$T^{ZZ}$	$P_z^{AC}$	$T^{AC}$
SiOH	4.51	4.63	4.01	8.02	2.31	4.63
GeOH	4.66	4.73	4.10	8.20	2.36	4.73
SiCH <sub>3</sub>	4.76	4.63	4.01	8.02	2.31	4.63
GeCH <sub>3</sub>	4.90	4.73	4.10	8.20	2.36	4.73

TABLE 3 – Épaisseur de la paroi et paramètre de maille  $a = b$  caractéristiques d'un nanotube d'imogolite en fonction de sa composition. La période projetée et axiale ont été déterminées à partir de la relation 10 dans le cas où l'enroulement est « zigzag » ou « armchair ». Les valeurs sont données en ångström.

## C.6. Degrés de liberté d'un nanotube d'imogolite

Maintenant que nous avons décrit les symétries et la maille élémentaire d'un nanotube d'imogolite, nous pouvons dénombrer les degrés de liberté du système, c.-à-d., le nombre de paramètres à connaître pour générer de manière unique la structure atomique d'un nanotube d'imogolite entier.

Il est impossible d'obtenir des informations sur le positionnement des atomes d'hydrogène sur la base d'expériences de diffusion des rayons X. En effet, la diffusion des rayons X par les atomes d'hydrogène est trop faible par rapport à la diffusion des autres éléments chimiques pour pouvoir en extraire des informations (Figure 20). Au lieu de considérer les atomes d'hydrogène séparément des atomes d'oxygène dans les groupements OH ou des atomes de carbone dans les groupements CH<sub>3</sub>, nous chercherons à déterminer la position du centre de charge de ces groupements.

La formule chimique des nanotubes d'imogolite étudiés est (OH)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>XY avec X=Ge/Si et Y=OH/CH<sub>3</sub>. La maille élémentaire d'une telle structure comporte dix entités, groupements, centres diffuseurs ou, plus simplement, « atomes » : 3 groupements hydroxyles externes OH, 2 atomes d'aluminium, 3 atomes d'oxygène, 1 atome de silicium ou de germanium et 1 groupement OH ou CH<sub>3</sub> interne. Positionner ces dix entités dans la maille revient à déterminer les 30 coordonnées spatiales associées. En choisissant un repérage cylindrique, on fixe la coordonnée axiale  $z(X)$  et angulaire  $\varphi(X)$  à zéro pour l'atome de silicium ou de germanium en choisissant la position et l'orientation du repère adéquates. En ajoutant la longueur du nanotube  $L$  au problème, on se retrouve au final avec 34 degrés de liberté, référencés dans la Table 4 :

Paramètres d'enroulement		Paramètres de maille				
	$n_1$					$a$
	$n_2$					$b$
	$L$					$\gamma$
		Coordonnées des atomes de la maille				
		Y	X	O <sup>1</sup>	O <sup>2</sup>	O <sup>3</sup>
$R$		$R(Y)$	$R(X)$	$R(O^1)$	$R(O^2)$	$R(O^3)$
$\varphi$		$\varphi(Y)$	0	$\varphi(O^1)$	$\varphi(O^2)$	$\varphi(O^3)$
$z$		$z(Y)$	0	$z(O^1)$	$z(O^2)$	$z(O^3)$
		Al <sup>1</sup>	Al <sup>2</sup>	OH <sup>1</sup>	OH <sup>2</sup>	OH <sup>3</sup>
$R$		$R(Al^1)$	$R(Al^2)$	$R(OH^1)$	$R(OH^2)$	$R(OH^3)$
$\varphi$		$\varphi(Al^1)$	$\varphi(Al^2)$	$\varphi(OH^1)$	$\varphi(OH^2)$	$\varphi(OH^3)$
$z$		$z(Al^1)$	$z(Al^2)$	$z(OH^1)$	$z(OH^2)$	$z(OH^3)$

TABLE 4 – Degrés de liberté pour générer un nanotube d'imogolite (OH)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>XY de longueur  $L$ .

En résumé, les nanotubes d'imogolite présentent des similarités avec les nanotubes de carbone en terme de mode d'enroulement à partir d'un feuillet pseudo-hexagonal. Pour déterminer la structure atomique de ces objets, il est nécessaire de :

1. Caractériser l'enroulement du nanotube à l'aide des paramètres chiraux  $(n_1, n_2)$ .
2. Déterminer les paramètres de la maille pseudo-hexagonale  $(a, b, \gamma)$ .

3. Positionner les 10 atomes dans la maille élémentaire en calculant leurs coordonnées cylindriques  $(R, \varphi, z)$ .

## D. DIFFUSION PAR LES NANOTUBES D'IMOGOLITES

Dans la partie précédente, nous avons caractérisé la structure et les symétries d'un nanotube d'imogolite. L'objectif est désormais de relier cette caractérisation avec l'intensité diffusée par les nanotubes d'imogolite lors d'expériences de diffusion des rayons X. En commençant par la diffusion d'un nanotube orienté, nous verrons comment évolue l'espace réciproque à mesure que l'on désoriente le système. Cette approche didactique nous permettra d'interpréter soigneusement la figure de diffusion expérimentale provenant d'un film ou d'une poudre de nanotubes d'imogolite.

### D.1. Diffusion par un nanotube d'imogolite unique

La Figure 28 présente les résultats d'une simulation numérique de l'intensité diffusée par un nanotube d'imogolite, illustré ici dans le cas d'un nanotube  $\text{SiCH}_3$  de chiralité  $(9, 9)$ , de période  $T = 4.89 \text{ \AA}$  et de longueur  $L = 100 \text{ \AA}$ . Ces paramètres proviennent de l'affinement des expériences de diffusion des rayons X présentées dans la dernière partie de ce chapitre (voir partie F). Le calcul numérique a été réalisé avec un script Python conçu sur la base de l'équation générale de la diffusion Thomson (équation 2). Ce programme a été écrit et optimisé dans le but de pouvoir calculer l'intensité diffusée sur un très grand nombre de points en un temps raisonnable, typiquement 255 points de calcul suivant les trois directions de l'espace réciproque soit  $255^3 \approx 16.5 \text{ M}$  de points évalués en quelques minutes avec  $Q_{x,y,z} \in [-4, 4]$ . La racine carrée des intensités calculées est ensuite enregistrée sous format binaire en niveaux de gris sur 8 bits pour pouvoir être visualisée à l'aide du logiciel libre Blender (Figures 28, 31, 33 et 34).

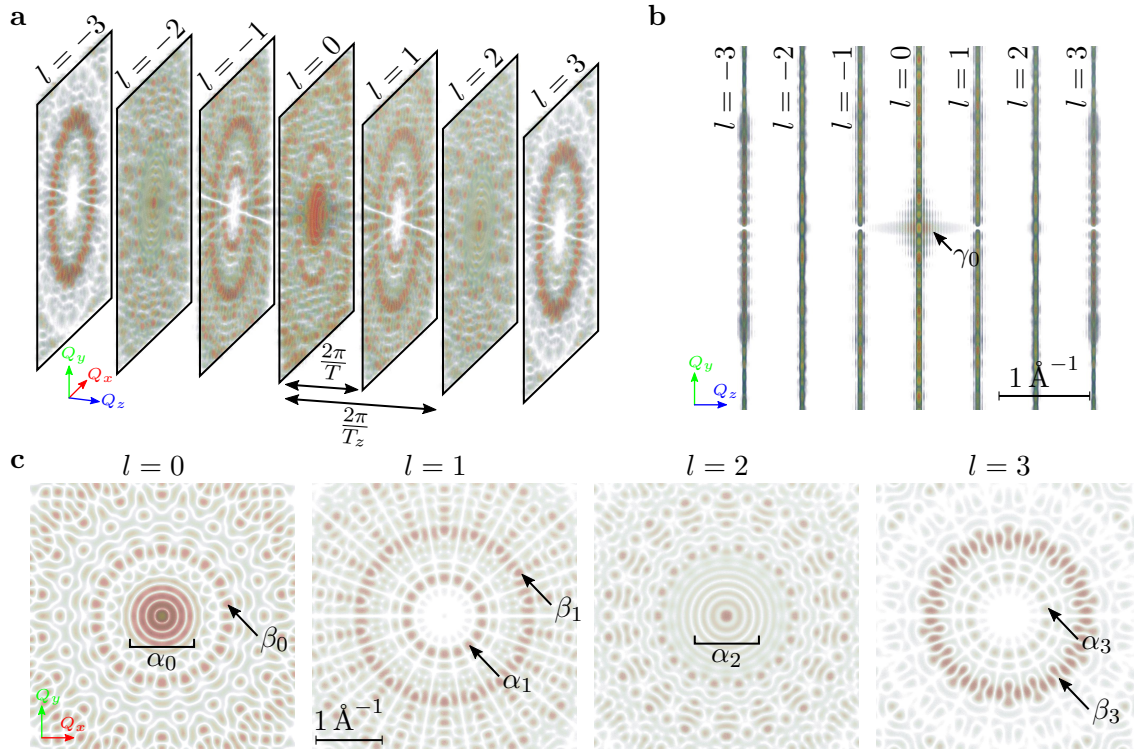


FIGURE 28 – Visualisation de l'intensité diffusée  $I(\vec{Q})$  dans l'espace réciproque pour un nanotube d'imogolite  $\text{SiCH}_3$  (9,9) mettant en évidence son aspect tridimensionnel (a), en projetant sur le plan  $(0, Q_y, Q_z)$  (b) et suivant les premiers plans diffusion (c). L'échelle de couleur est proportionnelle à la racine carré de l'intensité diffusée. ↗

La Figure 28b montre que la diffusion a lieu dans des plans  $Q_z = \frac{2\pi}{T}l$  avec  $l \in \mathbb{Z}$  comme attendu pour un système périodique dans la direction  $z$ . Dans ces plans de diffusion, les composantes d'intensité les plus importantes sont repérées et labélisées par  $\alpha_0, \beta_0, \alpha_1, \beta_1$ , etc. avec l'indice correspondant au plan de diffusion. Ces annotations permettent de suivre l'évolution de ces composantes au fur et à mesure que l'on désoriente les nanotubes d'imogolite.

L'intensité diffusée dans les plans impairs est nulle pour  $Q_x = Q_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$ . Ceci est lié au fait que pour les nanotubes armchair ou zigzag de période  $T$ , leur structure projetée sur l'axe  $z$  présente une périodicité deux fois plus faible :  $T_z = \frac{T}{2}$  (voir Figure 24 et 25 et équation 10).

Bien que les plans pairs et impairs présentent des caractéristiques très différentes, ils partagent une symétrie de révolution. S'agissant d'un nanotube (9,9), la Figure 28c montre que la symétrie de révolution est d'ordre 18. Cette répétition provient de la symétrie hélicoïdale du nanotube de paramètre  $(P_w, P_z)$ . En effet, une translation de  $P_z$  suivant l'axe  $z$  du nanotube ne modifie pas l'intensité diffusée. Par contre, une rotation de  $2\pi P_w$  autour de l'axe  $z$  entraîne une rotation de  $-2\pi P_w$  de l'espace réciproque autour de l'axe porté par  $Q_z$ . La transformation  $(P_w, P_z)$  laissant la structure atomique des imogolites invariante, l'espace réciproque doit rester aussi invariant par cette transformation. En utilisant l'expression de la diffusion Thomson (équation 2), cette



invariance peut être formalisée de la manière suivante :

$$\begin{aligned} A(\vec{Q}) &= \sum_i f_i(Q) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_i} \\ &= \sum_i f_i(Q) e^{iQ_r r_i \cos(\varphi_{\vec{Q}} - \varphi_i) + Q_z z_i} \end{aligned}$$

Or, l'amplitude diffusée reste inchangée par l'opération de symétrie hélicoïdale.

$$\begin{aligned} A(Q_r, \varphi_{\vec{Q}}, Q_z) &= \sum_i f_i(Q) e^{iQ_r r_i \cos(\varphi_{\vec{Q}} - (\varphi_i - 2\pi P_w/w)) + Q_z(z_i - P_z)} \\ &= \sum_i f_i(Q) e^{iQ_r r_i \cos((\varphi_{\vec{Q}} + 2\pi P_w/w) - \varphi_i) + Q_z z_i} e^{-iQ_z P_z} \\ &= A(Q_r, \varphi_{\vec{Q}} + 2\pi P_w/w, Q_z) e^{-iQ_z P_z} \end{aligned}$$

Le terme de phase disparaît dans l'intensité diffusée :

$$I(Q_r, \varphi_{\vec{Q}}, Q_z) = I(Q_r, \varphi_{\vec{Q}} + 2\pi P_w/w, Q_z)$$

C'est pour cette raison que les plans de diffusions perpendiculaire à l'axe porté par  $Q_z$  présentent une symétrie de révolution d'ordre  $\frac{w}{P_w}$  soit  $2N$  pour les configurations achirales (équations 6 et 7 avec  $a = b$  et Figure 29).

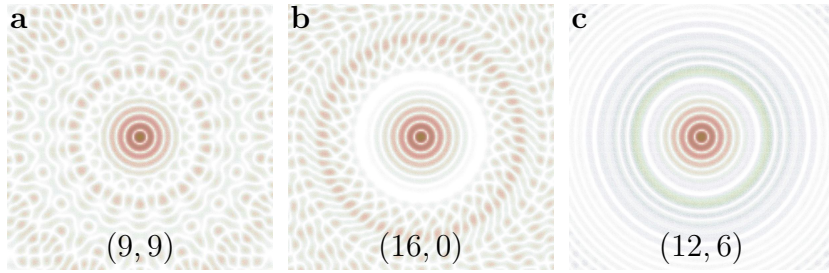


FIGURE 29 – Visualisation de l'intensité diffusée  $I(\vec{Q})$  dans le plan  $l = 0$  pour un nanotube « armchair » (a), « zigzag » (b) et chiral (c). Les rayons interne et externe sont respectivement fixés à  $8.80 \text{ \AA}^{-1}$  et  $13.60 \text{ \AA}^{-1}$  pour les 3 configurations.

En outre, les plans de diffusion pairs peuvent être divisés en deux régions : la périphérie externe qui possède une symétrie de révolution d'angle  $2\pi P_w$  et la région centrale dont la symétrie de rotation devient continue ( $\alpha_0$ ). Dans le cas du nanotube  $\text{SiCH}_3$  simulé (Figure 28), la frontière pour le plan  $l = 0$  se situe aux alentours de  $Q_{xy} = \sqrt{Q_x^2 + Q_y^2} \approx 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette séparation peut s'expliquer par les gammes de distances explorées dans ces deux régions. Pour la région externe, les distances sont suffisamment petites pour que l'on soit sensibles à la disposition atomique dans le nanotube d'imogolite et, ainsi, à la symétrie hélicoïdale alors que, pour la région centrale ( $\alpha_0$ ), les distances sont plus grandes et ne peuvent qu'être associées à l'aspect tubulaire de l'objet. On peut montrer que cette zone centrale peut être correctement et aisément simulée numériquement en considérant comme objet diffractant des cylindres homogènes[65].

Il est intéressant de noter que cette séparation n'existe pas pour les plans impairs, toute l'intensité diffusée dans ces plans de diffusion présente une symétrie d'angle  $2\pi P_w/w$  et est donc associée à la disposition atomique au sein de l'imogolite.



Enfin, avec la Figure 28b, on constate que l'intensité diffusée n'est pas parfaitement confinée dans les plans  $Q_z = \frac{2\pi}{T}l$ , ce phénomène est dû à la longueur finie du nanotube simulé ( $L = 100 \text{ \AA}$ ). Cet effet est particulièrement visible suivant l'axe Oz ( $\gamma_0$ ) où l'on retrouve l'intensité diffractée par une fente de largeur  $L$  :  $I(0, 0, Q_z) \propto \text{sinc}^2 \frac{Q_z L}{2}$ .

Actuellement, il n'est pas possible de réaliser une telle mesure sur un nanotube isolé. Les expériences de diffusion des rayons X en laboratoire sont réalisées sur des échantillons de taille macroscopique, sous forme de fibres (désorientation des nanotubes suivant leur axe), de films (désorientation suivant deux directions de l'espace) ou bien en suspension ou sous forme de poudre (orientation aléatoire des nanotubes).

## D.2. Diffusion par une fibre de nanotube d'imogolite

Il est possible de fonctionnaliser la surface externe des nanotubes d'imogolite par différents groupements fonctionnels [177], permettant de réaliser des fibres à base de polymère dans lequel les nanotubes sont incorporés et alignés suivant l'axe de la fibre [178]. Sous cette forme et dans l'hypothèse où les nanotubes seraient parfaitement orientés le long de l'axe de la fibre, les nanotubes forment une poudre unidimensionnelle suivant leur axe. Si on réalise une expérience de diffusion X sur un tel échantillon, la figure de diffusion est donnée par la moyenne de l'intensité du nanotube autour de son axe.

Ainsi, pour une poudre unidimensionnelle de nanotubes d'imogolite, désorientés suivant leur axe (axe z par convention), l'intensité diffusée s'écrit :

$$\begin{aligned} I^z(\vec{Q}) &= I(Q_r, Q_z) \\ &= \langle I(Q_r, \varphi_Q, Q_z) \rangle_{\varphi_Q} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{\varphi_Q=-\pi}^{\pi} I(Q_r, \varphi_Q, Q_z) d\varphi_Q \end{aligned} \quad (11)$$

avec  $(Q_r, \varphi_Q, Q_z)$  les coordonnées cylindriques du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ .

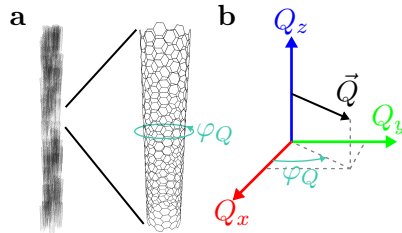


FIGURE 30 – (a) Fibre illustrée par de nombreux nanotubes désorientés suivant leur axes. (b) Coordonnées cylindriques du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ .

La Figure 31 montre l'intensité simulée pour un nanotube d'imogolite  $\text{SiCH}_3$  (celle calculée dans la partie précédente, voir Figure 28) moyennée angulairement autour de l'axe z.

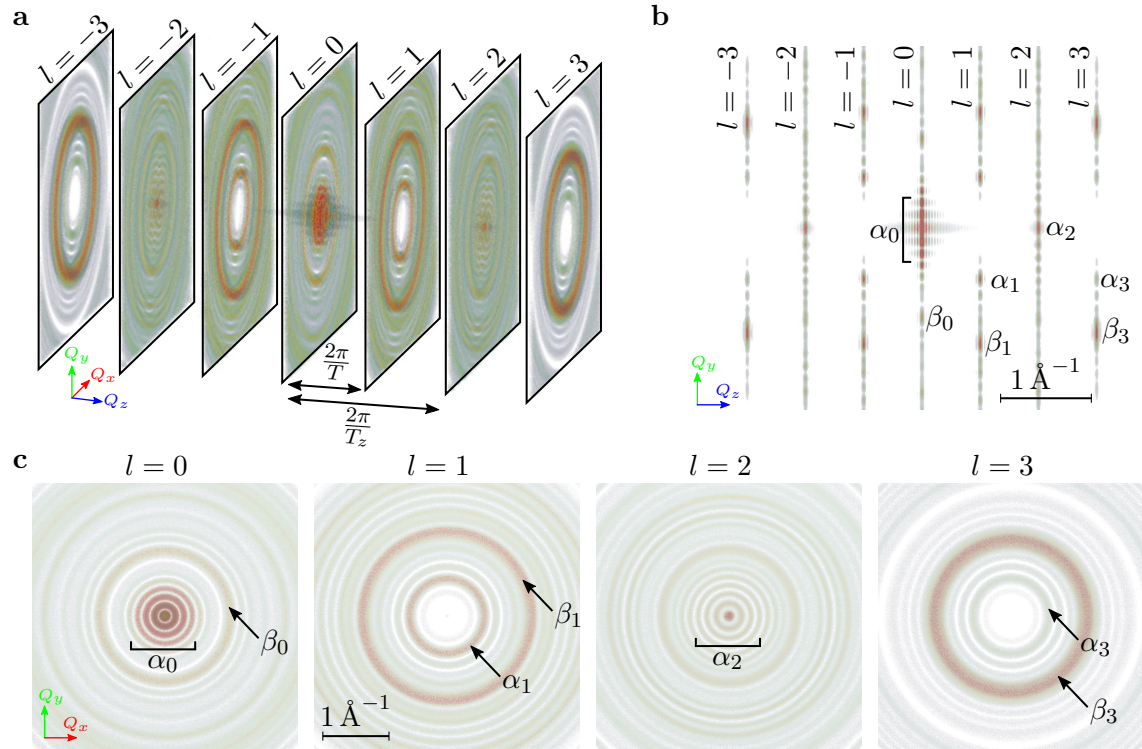


FIGURE 31 – Visualisation de l'intensité diffusée  $I(\vec{Q})$  dans l'espace réciproque pour des nanotubes d'imogolite  $\text{SiCH}_3$  (9,9) avec des orientations quelconques autour de leurs axes longs, qui sont parallèles, en mettant en évidence l'aspect tridimensionnel de l'espace (a), pour  $Q_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$  (b) et dans les premiers plans de diffusion  $Q_z = \frac{2\pi}{T}l$  (c). L'échelle de couleur est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité diffusée. ↗

La Figure 31b montre que l'espace réciproque présente toujours une structuration en plan de diffusion suivant l'axe z, comme attendu puisque la moyenne angulaire a été réalisée autour de l'axe z. Le fait de moyenner l'intensité autour d'un axe entraîne évidemment une perte d'information. Ainsi, il n'est plus possible de distinguer les deux régions de symétries de révolution pour les plans de diffusion pairs ni d'observer directement la symétrie de révolution d'ordre  $2N$ .

### D.3. Diffusion par un film de nanotubes d'imogolite

Les films de nanotubes d'imogolite sont obtenus par simple évaporation de la suspension initiale à l'air libre. Amara *et coll.* [65] et plus récemment, Liao *et coll.* [99] ont montré qu'une fois le solvant évaporé, il reste un film d'imogolite autosupporté. Au sein de ce film, les nanotubes sont orientés aléatoirement autour de leur axe et autour de la direction perpendiculaire au film (par convention l'axe x). On suppose ici que l'axe des nanotubes est exactement dans le plan du film, c-à-d, qu'il n'y a pas de désorientation hors-plan. Un article de vulgarisation dans Reflets de la Physique présente une image de diffusion provenant d'un tel échantillon [179]. Théoriquement, l'intensité diffusée suit la relation suivante :

$$I^{yz}(\vec{Q}) = \langle I(\vec{Q}) \rangle_{\varphi_Q, \psi_Q}$$

où  $\varphi_Q$ ,  $\psi_Q$  sont respectivement les angles polaires du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  formé autour l'axe z et x respectivement. Cette équation revient à moyenner l'intensité diffusée

par une fibre de nanotubes (équation 11) autour de l'axe x perpendiculaire à la direction de la fibre :

$$I^{yz}(\vec{Q}) = \langle I^z(\vec{Q}) \rangle_{\psi_Q}$$

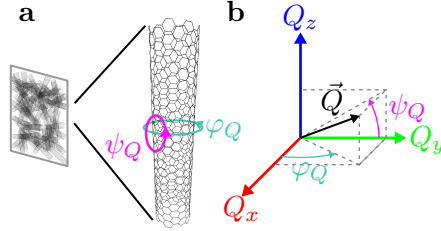


FIGURE 32 – (a) Schématisation d'un film d'imogolite contenant de nombreux nanotubes, désorientés suivant leur axe principal (axe z) puis suivant l'axe perpendiculaire x du film. (b) Représentation des angles  $\varphi_Q$  et  $\psi_Q$  du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ .

Les images de la Figure 33 sont issues du calcul numérique de l'intensité  $I(\vec{Q})$  d'un nanotube orienté (équation 2) qui a été ensuite moyennée radialement autour de l'axe z puis x.

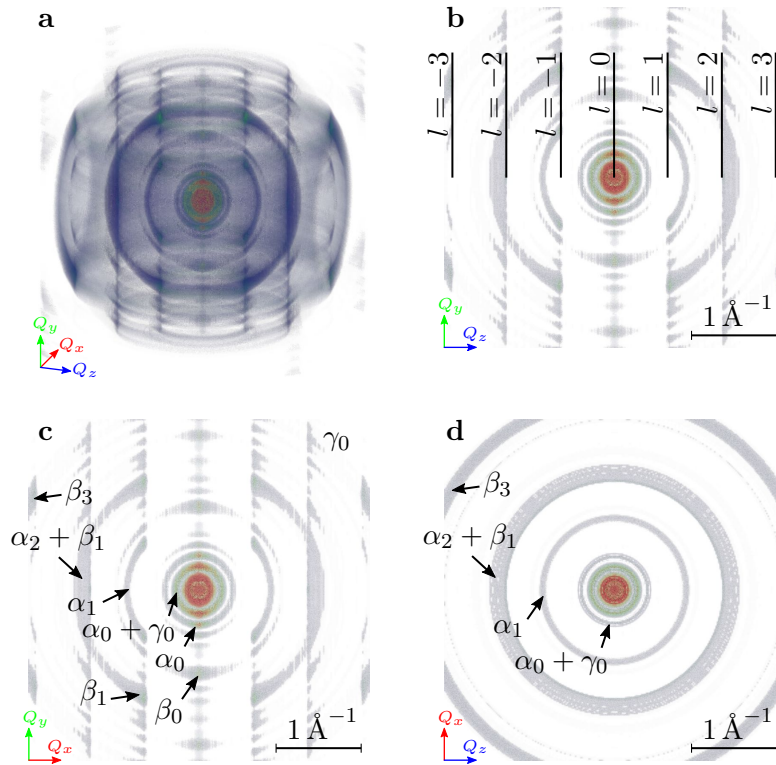


FIGURE 33 – Visualisation de l'intensité diffusée  $I(\vec{Q})$  dans l'espace réciproque pour une poudre 2D de nanotubes d'imogolite  $\text{SiCH}_3$  (9, 9) en mettant en évidence l'aspect tridimensionnel de l'espace (a), pour  $Q_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$  (b), pour  $Q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$  (c) et pour  $Q_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$  (d). L'échelle de couleur est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité diffusée. ↗

En comparant la Figure 31 et la Figure 33, on constate que l'intensité diffusée n'est plus confinée à des plans de diffusion  $Q_z = \frac{2\pi}{T}l$  lorsque que l'on réalise une moyenne

angulaire autour de l'axe x ou y. En revanche, la structuration en plan ne disparaît pas complètement car on observe des modifications importantes de l'intensité diffusée au voisinage de  $\sqrt{Q_z^2 + Q_x^2} = \frac{2\pi}{T}l$  (Figures 33b et c). L'intensité diffusée  $I(\vec{Q})$  présente un ressaut dès lors que l'on traverse un plan de diffusion.

Les plans de diffusion étant suffisamment écartés, il est possible d'associer avec certitude certaines contributions observées sur la Figure 33 telles que les composantes du plan  $l = 0$  ( $\alpha_0$ ), ( $\beta_0$ ) et du plan  $l = 1$  ( $\alpha_1$ ) et ( $\beta_1$ ). A l'inverse, certaines composantes se superposent telles que celle du plan  $l = 2$  ( $\alpha_2$ ) et  $l = 1$  ( $\beta_1$ ).

#### D.4. Diffusion par une poudre de nanotubes d'imogolite

Au cours de cette thèse, les échantillons dont nous disposions étaient principalement préparés sous forme de films ou de poudres. Dans ce chapitre, nous étudions que les poudres. En réalisant des expériences de diffusion des rayons X sur ce type d'échantillons, seule la moyenne radiale de l'intensité diffusée par un nanotube  $I(\vec{Q})$  est accessible :

$$I^{poudre}(Q) = \frac{1}{4\pi} \int_{\theta_Q=0}^{\pi} \int_{\phi_Q=0}^{2\pi} I(\vec{Q}) \sin(\theta_Q) d\phi_Q d\theta_Q$$

où  $(\phi_Q, \theta_Q)$  sont les coordonnées sphériques du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ .

Tout comme les figures 28, 31 et 33, la Figure 34 provient d'une simulation numérique de l'intensité diffusée  $I(\vec{Q})$  par un nanotube d'imogolite  $\text{SiCH}_3$  à partir de l'équation de diffusion Thomson (2) moyennée sur  $4\pi$  stéradians.

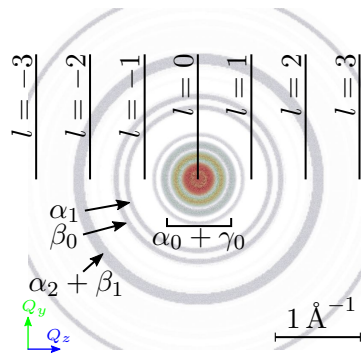


FIGURE 34 – Visualisation de l'intensité diffusée  $I(\vec{Q})$  dans l'espace réciproque pour une poudre de nanotubes d'imogolite  $\text{SiCH}_3$  (9, 9) pour  $Q_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ . L'échelle de couleur est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité diffusée. ↗

Comme attendu, le signal diffusé dans l'espace réciproque pour une poudre est isotrope, les contributions des différents plans de diffusion étant mélangées sur la Figure 34. Dans le cas présent, l'intensité diffusée ne dépend plus que de la norme du vecteur de diffusion  $Q$ . Bien que la perte d'information soit très importante par rapport au signal diffusé par un objet orienté, l'analyse faite jusqu'à présent sur les moyennes angulaires successives permettent de retracer l'origine des anneaux de diffusion que l'on peut observer sur une expérience de diffusion de poudre. En effet, les principales composantes des différents plans de diffusion sont, par chance, associées à des normes de vecteur de diffusion  $Q$  différents. Ainsi, on peut attribuer le premier groupe d'anneaux principalement à

l'aspect tubulaire de l'objet ( $\alpha_0$ ). Le doublet d'anneaux suivant ne correspond pas au même plan de diffusion : le premier provient du plan  $l = 1$  ( $\alpha_1$ ) alors que le second est lié au plan  $l = 0$  ( $\beta_0$ ). Enfin, l'anneau large observé à plus grand angle est le résultat de la superposition de la contribution ( $\alpha_2$ ) dont le bord intérieur est lié à la période projetée  $T_z$  du nanotube et, de façon plus modérée, de la contribution ( $\beta_1$ ).

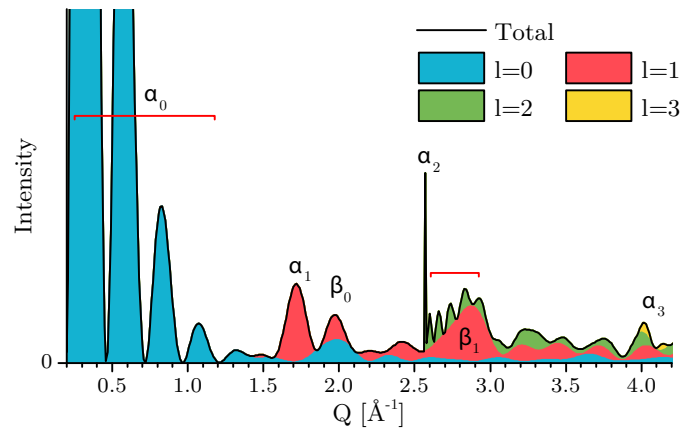


FIGURE 35 – Diagramme de diffusion X pour une poudre de nanotubes d'imogolite  $\text{SiCH}_3$ . La contribution des différents plans de diffusion est indiquée à l'aide d'une représentation en zone empilée.

L'espace réciproque d'une poudre étant isotrope, nous pouvons représenter l'intensité diffusée suivant seulement une direction (Figure 35). En visualisant la contribution des différents plans  $l$  de diffusion en fonction de  $Q$ , la Figure 35 propose une interprétation complète des diagrammes de diffusion X obtenus sur des poudres de nanotube d'imogolite. En effet, on retrouve bien les différents anneaux de diffusion repérés précédemment sur la Figure 34 mais on se rend aussi compte de la complexité croissante avec  $Q$  due à la superposition des plans de diffusion. Il est intéressant de noter que les oscillations de l'intensité pour  $Q < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  et issues du plan  $l = 0$  se retrouvent dans le plan  $l = 2$  (au-dessus de la composante ( $\beta_1$ ) et identifiées par les accolades rouges sur la Figure 35) avec une fréquence plus élevée telle une harmonique d'une composante principale. En outre, on constate que ce sont les plans de diffusion pairs qui sont à l'origine des pics de périodicité ( $\alpha_2$ ) dans un diagramme de diffusion d'une poudre d'imogolite. On peut notamment vérifier que la position de ce pic de périodicité est proche de la valeur attendue :  $\frac{2\pi}{P_z^{\text{AC}}} \approx 2.7 \text{ \AA}^{-1}$  (d'après la Table 3).

#### D.4.a. Formule de Debye

L'approche consistant à calculer un cube de l'espace réciproque d'un nanotube d'imogolite puis à moyenner radialement l'intensité pour obtenir la courbe de diffusion pour une poudre s'avère instructif mais, dans les faits, cette méthode reste extrêmement lourde en terme de calcul. En effet, le temps d'exécution du programme de simulation de l'espace réciproque évolue en  $O(N_Q^3 N_a)$  où  $N_Q$  est le nombre de points  $Q$  considérés et  $N_a$  le nombre d'atomes dans la structure. Si on souhaite obtenir une courbe de diffusion par une poudre avec une très bonne résolution en  $Q$ , le temps de calcul nécessaire devient rapidement prohibitif. Or, nous devons calculer de nombreux diagrammes avec une bonne résolution pour déterminer les degrés de liberté du système. C'est pourquoi,



on utilise un autre programme de simulation basé sur la formule de Debye (12) qui relie l'intensité diffusée par une poudre et les distances interatomiques :

$$I^{xyz}(Q) \propto \sum_{jj'} f_j f_{j'} \frac{\sin(Qd_{jj'})}{Qd_{jj'}} \quad (12)$$

avec  $d_{jj'}$  la distance entre l'atome  $j$  et  $j'$  de la structure.

Le temps d'exécution du programme évolue en  $O(N_Q N_a^2)$  ce qui permet d'augmenter la résolution en  $Q$  sans que le temps de calcul devienne excessif. Le programme a été écrit en C et développé par Neverov [180]. Il utilise le calcul massivement parallélisé sur carte graphique pour réduire considérablement le temps de calcul d'un diagramme de rayons X. Sur une carte graphique d'ordinateur portable (GTX 860m), il faut moins de 2 secondes pour simuler un diagramme avec 2048 points en  $Q$  pour une structure comportant entre 2000 et 5000 atomes. Une interface python a été écrite de manière à intégrer ce programme dans la bibliothèque python créée durant la thèse.

#### D.4.b. Période et chiralité

Rappelons que, dans ce travail de thèse, seul le diagramme de diffusion d'une poudre de nanotube d'imogolite est à notre disposition. Comment extraire des informations sur le mode enroulement et la période axiale à partir de cette seule courbe ? Pour répondre à cette question, il faut d'abord commencer par étudier l'évolution du diagramme de diffusion en fonction de la chiralité. Pour cela, on choisit une chiralité de référence, par exemple la chiralité « armchair » (9,9) pour un nanotube d'imogolite  $\text{SiCH}_3$ . À partir de l'estimation des dimensions de la maille d'un nanotube d'imogolite (Table 3), nous avons vu précédemment qu'il est possible d'évaluer la norme du vecteur chiral  $w$  et le rayon correspondant  $R = \frac{w}{2\pi} \approx 11.5 \text{ \AA}$ . Nous simulons ensuite le diagramme de diffusion poudre des nanotubes d'imogolite dont la chiralité donne un rayon  $R$  proche de la valeur précédemment obtenue (voir Figure 36).

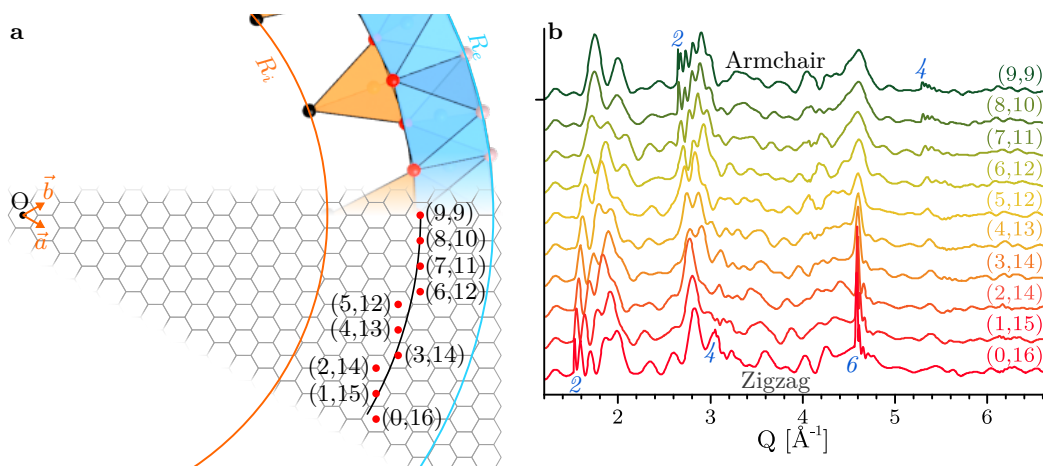


FIGURE 36 – (a) Identification des chiralités permettant d'obtenir un rayon  $R$  proche du rayon obtenu pour la chiralité « armchair » (9,9). Le rayon interne  $R_i$  et externe  $R_e$  issue de la structure résolue d'un nanotube  $\text{SiCH}_3$  sont représentés. (b) Diagrammes de diffusion X pour des poudres de nanotubes d'imogolite de chiralité différente mais dont les rayons interne et externe restent les mêmes. La longueur des nanotubes simulés est  $L = 500 \text{ \AA}$ . Les chiffres en italique bleus indique les pics de périodicité.

Seules les configurations achirales présentent des pics de périodicité. La Table 3 donne une estimation de la période des nanotubes d'imogolite s'ils sont « armchair » ou « zigzag ». Nous pouvons ainsi évaluer la position des pics de périodicité issue des plans de diffusion  $l$  pairs (Table 5).

$l$	Zigzag			Armchair		
	2	4	6	2	4	6
SiOH	1.6	3.1	4.7	2.7	5.4	8.2
GeOH	1.5	3.1	4.6	2.7	5.3	8.0
SiCH <sub>3</sub>	1.6	3.1	4.7	2.7	5.4	8.2
GeCH <sub>3</sub>	1.5	3.1	4.6	2.7	5.3	8.0

TABLE 5 – Estimation de la position en  $\text{Å}^{-1}$  des pics de périodicité issue des plans de diffusion  $l$  pairs.

La Figure 36b montre que les diagrammes de diffusion se transforment continûment en allant de la structure « zigzag » (courbe rouge) à la configuration « armchair » (courbe verte) sans qu'aucun diffractogramme intermédiaire (issu des configurations chirales) ne présente de contribution aussi marquée et effilée que les pics de périodicité des configurations achirales. D'après cette observation, si on observe des pics de périodicité dans un diagramme de diffusion d'une poudre d'imogolite il y a alors de grandes chances que les tubes soient achiraux. Dans ce cas, il sera aisé de savoir s'ils sont « zigzag » ou « armchair » car ces deux configurations sont associées à des pics de périodicité dont la position en  $Q$  est très différente. Toutefois, il sera impossible de savoir si les nanotubes ne sont pas légèrement achiraux ou si l'échantillon de nanotubes ne présente pas une distribution de chiralité. Par exemple, les diffractogrammes (9, 9) et (8, 10) sont tellement semblables qu'on ne pourra pas écarter la possibilité d'un mélange de ces deux configurations dans l'échantillon. Cette incertitude reste limitée car certaines contributions apparaissent très rapidement lorsqu'on passe d'une configuration achirale à l'autre. Par exemple, si l'on a un diagramme expérimental qui ressemble à la courbe (9, 9) simulée avec le doublet d'intensités autour de  $2 \text{Å}^{-1}$ , on pourra écarter avec certitude les chiralités (7, 11) et (6, 12), ces dernières présentant une troisième modulation autour de  $2.1 \text{Å}^{-1}$ .

L'incertitude sur la chiralité est amplifiée par les effets de longueur finie des nanotubes d'imogolite. Dans la Figure 36b, les nanotubes d'imogolite SiCH<sub>3</sub> avaient une longueur de 500 Å. Or, la longueur des nanotubes d'imogolite méthylés est plutôt de l'ordre de 200 Å d'après les observations de microscopie électronique [82]. Une réduction de la longueur des nanotubes aura pour effet un amollissement de l'ensemble du diffractogramme. Le pic de périodicité est fortement affecté par ce paramètre (Figure 37). On voit par exemple dans l'encart supérieur gauche de la Figure 37 que le profil du pic de périodicité du plan  $l = 2$  est nettement altéré lorsque la longueur du nanotube passe de 500 Å à 200 Å.

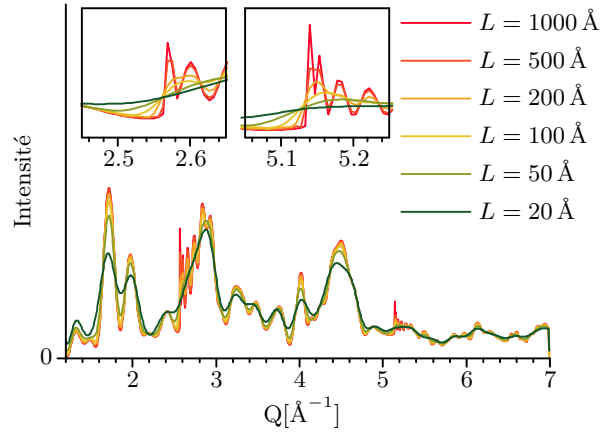


FIGURE 37 – Diagrammes de diffusion X pour des poudres de nanotubes d’imogolite  $\text{SiCH}_3$  de longueurs  $L$ .

La détermination de la chiralité est plus difficile à cause de l’amollissement des courbes de diffusion mais c’est surtout l’évaluation de la périodicité qui est directement affectée par cet effet. C’est pour cette raison que l’on doit savoir où chercher la valeur de la période projetée  $T_z$  dans le diffractogramme. Contrairement à ce que l’on pourrait penser, ce n’est pas la position du maximum du pic de périodicité qu’il faut regarder (celui-ci évolue avec la longueur du tube) mais la position du point d’inflexion [181]. Cette subtilité n’est pas spécifique aux nanotubes d’imogolite ou aux objets à symétrie hélicoïdale car il est possible d’illustrer cet effet avec un système beaucoup plus simple : une chaîne unidimensionnelle de  $N$  atomes de période  $P_z$ . La Figure 38 illustre l’amollissement des pics de périodicité et montre que seule la position du point d’inflexion  $l$  est indépendante de la longueur du système et positionnée à  $\frac{2\pi}{P_z}l$ .

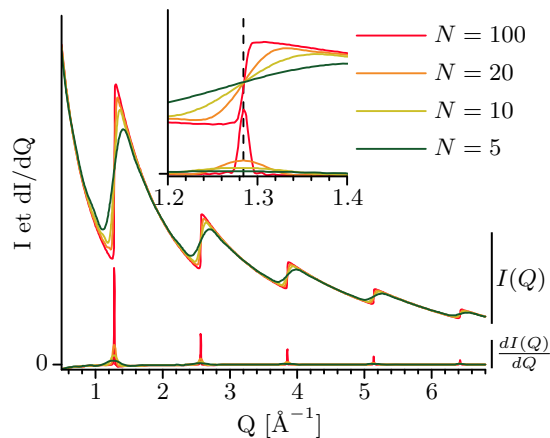


FIGURE 38 – Diagramme de diffusion des rayons X pour une poudre de chaîne 1D de  $N$  atomes de silicium périodiquement espacés avec une période égale à  $T_z = 4.89 \text{ \AA}^{-1}$ . On retrouve sur la même figure l’intensité diffusée  $I(Q)$  et sa dérivée première par rapport à  $Q$ .

En résumé, nous avons successivement simulé et décrit la diffusion des rayons X par un nanotube d’imogolite orienté, une fibre, un film et une poudre. Malgré la perte d’information liée à la diminution de la dimensionnalité, nous pouvons extraire des



informations pertinentes d'un simple diagramme de diffusion d'une poudre telles que la chiralité, la périodicité et la longueur de l'objet.

## E. EXPÉRIENCES DE DIFFUSION DES RAYONS X

### E.1. Diffractomètres de laboratoires

Depuis le premier tube à rayons X réalisé par Coolidge en 1913 [182], le principe de fonctionnement des sources à rayons X est resté relativement le même. Les électrons sont arrachés d'un filament de tungstène puis accélérés à l'aide d'un champ électrique jusqu'à atteindre une cible refroidie à l'eau (voir Figure 39). Ce type de source de rayons X fonctionne aujourd'hui à des tensions typiques de 40 – 50 kV et des courants électriques de 40 à 150 mA. La seule limitation de la puissance de cette « ampoule » est imposée par le refroidissement de l'anode. En effet, seul 1 % de l'énergie cinétique des électrons est effectivement convertie en rayons X, le reste est perdu sous forme de chaleur [183]. Le principal facteur limitant dans l'utilisation des tubes à rayons X est la capacité de charge thermique de l'anode [183]. C'est pourquoi, depuis 1960, les anodes sont des cylindres tournant sur leur axe (ou anode tournante), permettant une meilleure dissipation de la chaleur et donnant la possibilité d'augmenter le flux de rayons X.

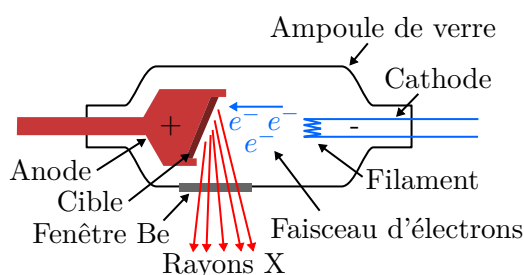


FIGURE 39 – Représentation schématique du fonctionnement d'une source de rayons X.

Il existe deux composantes dans le spectre de rayons X produits par les électrons heurtant le métal de l'anode :

- Une partie continue dont l'origine est la décélération des électrons au voisinage de l'anode : c'est le rayonnement de freinage ou « *bremsstrahlung* ».
- Une partie discrète dont l'origine physique est semblable à l'effet photoélectrique. Le spectre résultant, extrêmement piqué et dont l'intensité est plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle du « *bremsstrahlung* », dépend du métal constituant la cible de l'anode.

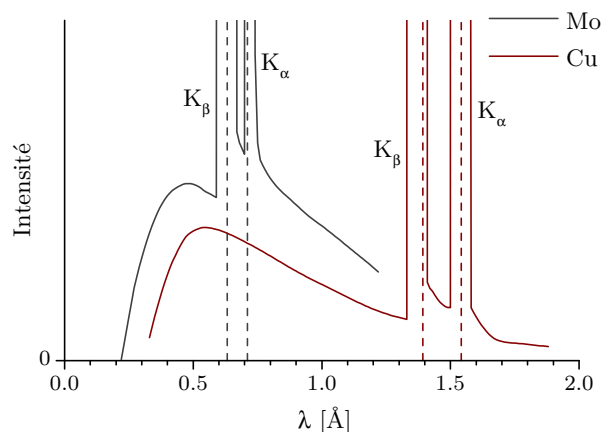


FIGURE 40 – Spectre de rayonnement émis par une anode au cuivre ou en molybdène.

Les anodes tournantes utilisées au laboratoire sont composées de cuivre ou de molybdène et seule la composante  $K_\alpha$  du rayonnement est sélectionnée à l'aide d'un dispositif optique appelée **monochromateur** (voir Table 6). Ainsi pour une même géométrie de détecteur, une anode au cuivre permet d'explorer une gamme en vecteur d'onde diffusée  $Q$  plus faible que l'anode au molybdène. Ces deux configurations ont été utilisées au cours de cette thèse en fonction des objectifs d'études.

Anode	$K_\alpha$	$K_\beta$
Cu	1.541 84 Å	1.392 22 Å
Mo	0.710 73 Å	0.632 29 Å

TABLE 6 – Longueurs d'onde d'émission pour une anode au cuivre ou au molybdène. Seul le rayonnement  $K_\alpha$  est sélectionné par les monochromateurs utilisés en laboratoire.

### *E.1.a. MARCu et MARMO*

Pour effectuer les mesures de diffusion des rayons X au sein du laboratoire, trois diffractomètres ont été principalement utilisés au cours de cette thèse. Deux d'entre eux, appelés MARCu et MARMO, consistent en l'association d'une source de rayons X à anode tournante (Rigaku) fonctionnant à la puissance de 40 kV  $\times$  40 mA, respectivement en cuivre ou en molybdène, et d'un détecteur plan commercial de type MAR345 avec une lecture d'image rapide et automatisée (voir Figure 41) assurée par une plaque photostimulable (communément appelée « image plate »). La monochromaticité du faisceau est assurée par une optique multicouche W/Si (Osmic) qui permet d'obtenir un rayonnement X convergent. Les fentes intégrées au diffractomètre MAR permettent d'avoir un faisceau d'environ 1 mm<sup>2</sup> de section. Ces deux instruments présentent des géométries équivalentes permettant à l'utilisateur de modifier aisément de nombreux paramètres tels que le temps de pause et la distance  $D$  entre le détecteur et l'échantillon. Ces deux paramètres sont d'ailleurs à optimiser pour obtenir la statistique nécessaire sur la gamme de vecteurs d'ondes voulue tout en évitant la saturation du détecteur.

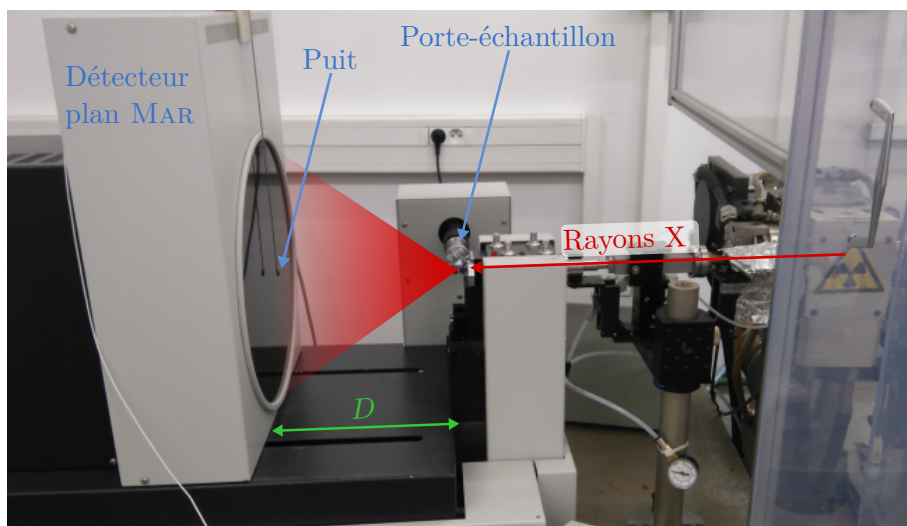


FIGURE 41 – Photographie et schéma de fonctionnement de diffractomètre MARCU ou MARMO.

La Table 7 montre que ces deux dispositifs sont complémentaires. Le dispositif MARCU permet d'obtenir des informations précises en diffusion des rayons X sur une gamme en  $Q$  allant de  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$  à  $4.9 \text{ \AA}^{-1}$  tandis que des mesures de diffusion des rayons X jusqu'à  $Q_{max} = 10 \text{ \AA}^{-1}$  sont accessibles avec le montage MARMO.

	MarCu		MarMo	
$\lambda[\text{\AA}]$	1.542		0.711	
$Px[\text{mm}]$	0.15		0.15	
$R[\text{mm}]$	172.5		172.5	
	$D_{min}$	$D_{max}$	$D_{min}$	$D_{max}$
$D[\text{mm}]$	50	350	50	350
$Q_{min}[\text{\AA}^{-1}]$	0.4	0.05	0.8	0.1
$Q_{max}[\text{\AA}^{-1}]$	4.9	1.8	10	4

TABLE 7 – Quelques paramètres caractéristiques des diffractomètres MARCU et MARMO.  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés.  $Px$  est la taille des pixels constituant le détecteur circulaire de rayon  $R$ .  $D$  est la distance échantillon-détecteur.  $Q_{min}$  et  $Q_{max}$  donnent une estimation de l'intervalle en vecteurs d'onde atteignable.

Il est important de noter que les rayons X à la longueur d'onde d'émission  $K_{\alpha}$  des anodes au molybdène ( $0.711 \text{ \AA}$ ) sont fortement absorbés par les atomes de germanium. L'énergie accumulée est ensuite réémise par fluorescence. Cet effet induit du bruit sur les figures de diffusion de poudre de nanotubes d'imogolite GeOH et GeCH<sub>3</sub> obtenus avec ce type de diffractomètre et rend l'analyse des données plus difficile à exploiter. Pour palier cette limitation et étudier la diffusion des rayons X pour de grandes valeurs de  $Q$  par des imogolite germanium, un troisième diffractomètre de laboratoire a été utilisé

### E.1.b. Chambre de diffusion sous vide CATAXLISM

La chambre de diffusion sous vide CATAXLISM fonctionne avec une anode tournante au cuivre (Rigaku). Le rayonnement X de l'anode tournante est monochromaté par une optique « Osmic » composée de deux miroirs paraboliques multicouches tungstène/silicium (W/Si). Le faisceau est ainsi doublement réfléchi sur les deux miroirs consécutifs. En sortie de cette optique, le faisceau est parallèle, possède la longueur d'onde  $K_\alpha$  du Cuivre et permet de conserver une bonne résolution sur les raies de Bragg lorsque la distance entre le détecteur et l'échantillon est modifiée. La spécificité de cet instrument est que l'échantillon, son environnement et la détection des signaux diffusés par des plaques photostimulables sont confinés dans une enceinte sous vide primaire de manière à éliminer la diffusion par l'air. Le diffractomètre possède deux systèmes de détection :

1. Une plaque photostimulable plane placée à une distance  $D$  variable de l'échantillon, dans une géométrie analogue à celle des MAR (voir zone en surbrillance jaune sur la Figure 42a) permettant d'atteindre une valeur de  $Q_{min} = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ .
2. Une seconde plaque photostimulable installée, en même temps, sur un support cylindrique de rayon  $R_{cyl} = 104.8 \text{ mm}$  couvrant une large gamme d'angles de diffusion  $2\theta \in [-45^\circ, +170^\circ]$  ( $Q \in [0.1 \text{ \AA}^{-1}, 8.1 \text{ \AA}^{-1}]$ ) (voir zone en surbrillance bleue sur la Figure 42).

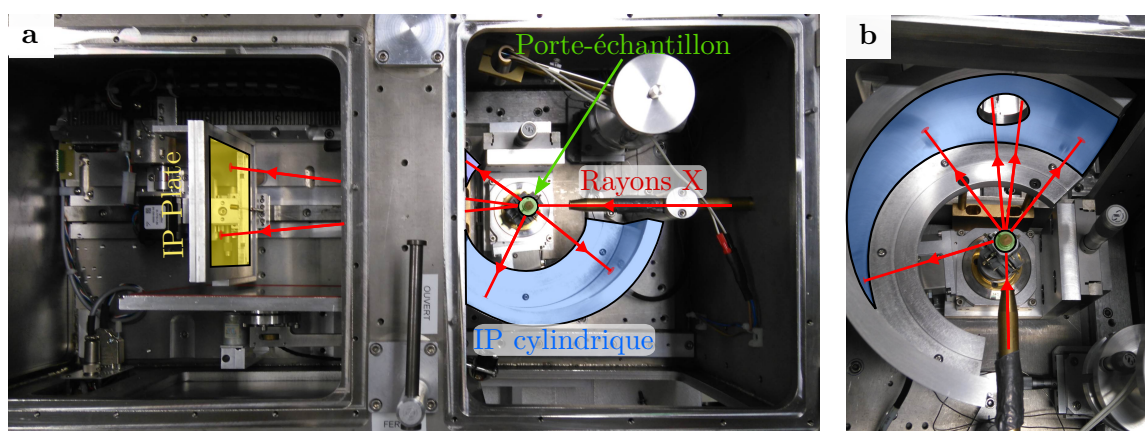


FIGURE 42 – Photographie et schéma de fonctionnement du diffractomètre CATAXLISM. Le porte-échantillon en vert est placé sur l'axe de l'image plate cylindrique (en bleue). La figure b montre que l'image plate cylindrique est percée de manière à laisser passer les rayons X de relativement petits vecteurs d'onde qui sont détectés par la plaque photostimulable plane placée plus loin (en jaune).

Cataxism		Plaque plane		Plaque cylindrique		
			Distance minimale	Distance maximale		
$\lambda[\text{\AA}]$	1.54184	$D[\text{mm}]$	100	300	$R_{cyl}[\text{mm}]$	104.8
$Px[\text{mm}]$	0.2	$Q_{min}[\text{\AA}^{-1}]$	0.16	0.054	$Q_{min}[\text{\AA}^{-1}]$	0.81
		$Q_{max}[\text{\AA}^{-1}]$	2.18*	0.803	$Q_{max}[\text{\AA}^{-1}]$	8.07
		$\delta Q[\text{\AA}^{-1}]$	0.01	0.003	$\delta Q[\text{\AA}^{-1}]$	0.01

TABLE 8 – Paramètres caractéristiques du diffractomètre CATAXLISM et de ses deux régions de détection.  $\lambda$  est la longueur d’onde des rayons X utilisés.  $Px$  est la taille des pixels issue des plaques photostimulables.  $D$  est la distance échantillon-détecteur pour la plaque plane.  $R_{cyl}$  est le rayon de courbure de la plaque cylindrique.  $Q_{min}$  et  $Q_{max}$  donnent une estimation de l’intervalle en vecteur d’onde atteignable et  $\delta Q$  la résolution associée. \*La valeur de  $Q_{max}$  indiquée est celle lorsque la plaque cylindrique est retirée de l’instrument, sinon  $Q_{max} \sim 0.8 \text{\AA}^{-1}$ .

### E.1.c. Construction d’Ewald

Les images de diffusion issues des trois diffractomètres permettent d’accéder à des « coupes » de l’espace réciproque. En effet, la longueur d’onde des rayons X est fixée par la nature de l’anode tournante. La norme des vecteurs d’onde incidents  $k_i$  et diffusés  $k_f$  est fixée à  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  soit  $4.07 \text{\AA}^{-1}$  pour les anodes au cuivre et  $8.84 \text{\AA}^{-1}$  pour l’anode au molybdène. Dans ces conditions, la zone de l’espace réciproque accessible par ces instruments est une sphère de rayon  $k$  et passant par  $Q = 0 \text{\AA}^{-1}$ . Cette sphère est appelée « sphère d’Ewald » et la construction géométrique associée est illustrée sur la Figure 43 suivante

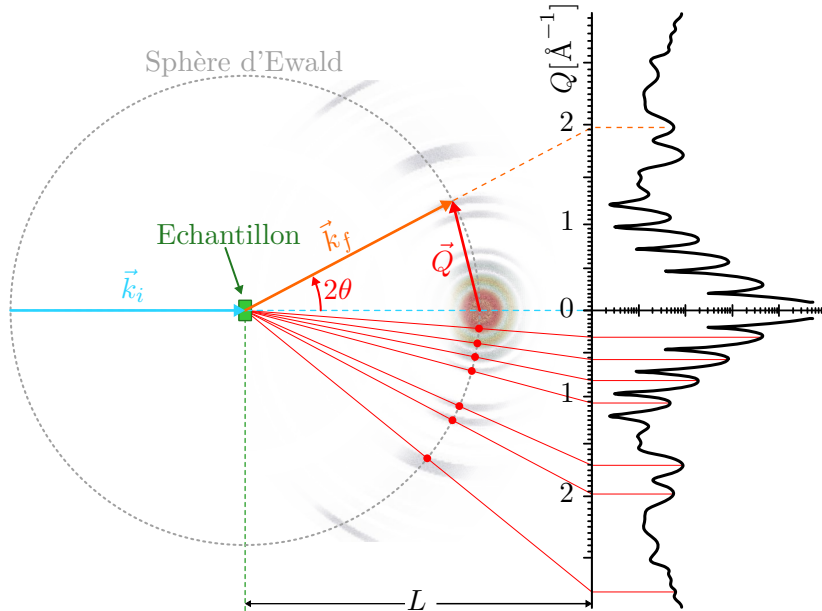


FIGURE 43 – Construction d’Ewald. L’intensité diffusée est non nulle lorsque la sphère d’Ewald intersecte une zone de l’espace réciproque d’intensité non nulle. L’espace réciproque représentée est celui d’une poudre de nanotube  $\text{SiCH}_3$ , voir Figure 34. À droite est représenté le profil d’intensité (en échelle logarithmique) que l’on mesurerait sur un détecteur plan placé à une distance  $L$  de l’échantillon.

### E.1.d. Correction géométrique et de polarisation

Que les détecteurs soient plans ou cylindriques, les images de diffusion enregistrées proviennent de la projection de la sphère d'Ewald sur la géométrie du détecteur. Les déformations de l'intensité provenant de la projection sont illustrées sur la Figure 44 et corrigées par le facteur de correction géométrique suivant :

$$\rho_{geo} = \begin{cases} \cos^3(2\theta) & \text{avec un détecteur plan} \\ \frac{z^3}{(R^2+z^2)^{2/3}} & \text{avec un détecteur cylindrique} \end{cases} \quad (13)$$

avec  $2\theta$  l'angle de diffusion,  $R$  le rayon du détecteur cylindrique et  $z$  la coordonnée axiale du pixel à corriger sur le détecteur cylindrique.

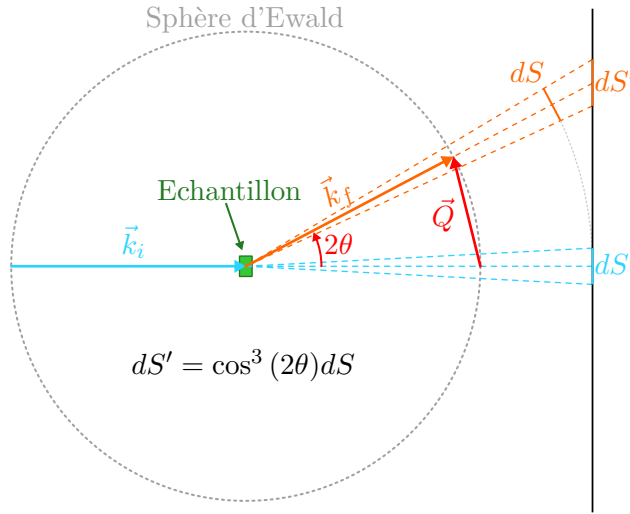


FIGURE 44 – Pour un même angle solide, la surface d'un détecteur plan illuminée par le faisceau augmente lorsque l'angle de diffusion augmente. Le facteur géométrique  $\rho_{geo}$  corrige cet effet.

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques et sont donc diffusés avec une amplitude proportionnelle au sinus de l'angle entre la direction du vecteur électrique du rayonnement incident et la direction de diffusion. Le rayonnement d'un tube à rayons X n'est pas polarisé, mais peut être considéré comme étant constitué de deux composantes, l'une avec le vecteur électrique perpendiculaire au plan de diffusion, et l'autre avec le vecteur électrique situé dans ce plan. L'angle entre la composante normale et le vecteur de diffusion est  $\frac{\pi}{2}$ . L'angle pour l'autre composante est  $\frac{\pi}{2} - 2\theta$ . L'intensité est proportionnelle au carré de l'amplitude, de sorte que le facteur de polarisation soit :

$$\rho_{pol} = \frac{\sin^2 \frac{\pi}{2} + \sin^2 (\frac{\pi}{2} - 2\theta)}{2} = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (14)$$

De façon plus rigoureuse, on note que le rayonnement issu des diffractomètres est monochromaté. Ainsi, les deux composantes de polarisation sont d'intensité inégale et fonction de l'angle de réflexion du faisceau sur le cristal monochromateur  $\theta_M$ . Dans ce cas, le facteur de correction devient :

$$\rho_{pol} = \frac{1 + A \cos^2(2\theta)}{1 + A}$$



où  $A = \cos(2\theta_M)$  où  $\theta_M$  est l'angle de Bragg du cristal monochromateur.

Dans les faits, l'angle de Bragg  $\theta_M$  est suffisamment proche de zéro ( $\theta_M \approx 3^\circ$  pour MARCU par exemple) pour se contenter de l'expression 14 du facteur de correction de polarisation.

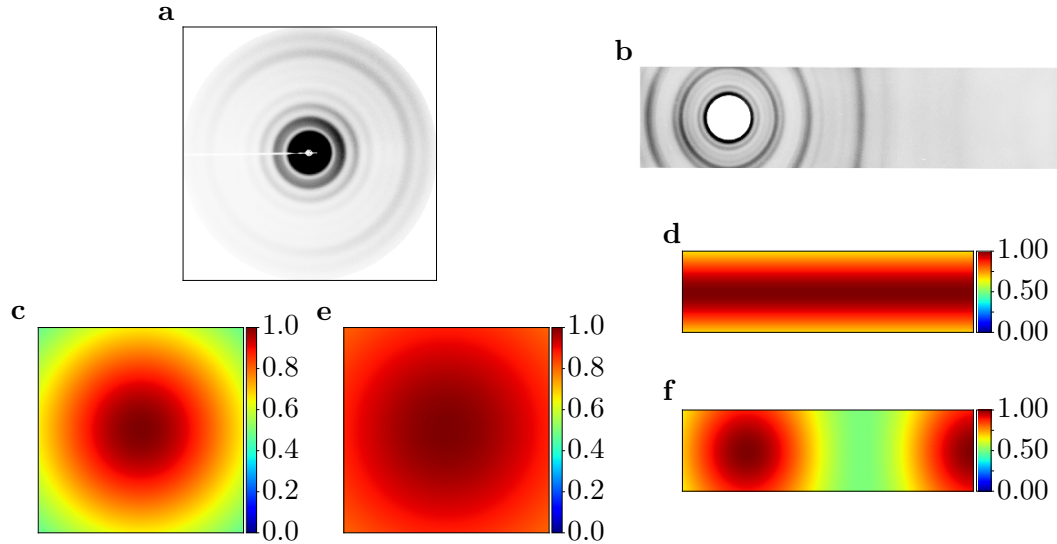


FIGURE 45 – Figure de diffusion pour une poudre de nanotube  $\text{SiCH}_3$  obtenue sur le diffractomètre MARCU (a) avec  $L = 300$  mm et sur le diffractomètre CATAXLISM (b). Le facteur de correction géométrique correspondant est illustré (c) et (d) ainsi que le facteur de correction de polarisation (e) et (f).

### *E.1.e. Intégration de l'intensité sur l'image de diffusion*

Les échantillons étudiés dans ce chapitre sont sous forme de poudre. Comme on a pu le voir précédemment, l'intensité diffusée dépend uniquement de la norme du vecteur de diffusion  $Q$ . C'est pour cela que les figures de diffusion présentées sur la Figure 45 sont formées d'anneaux à  $Q$  constant (les anneaux sont ovalisés pour le détecteur cylindrique du fait de sa géométrie). Il est donc possible d'en extraire un diffractogramme en intégrant l'intensité sur l'ensemble de l'image de manière à maximiser la statistique de la mesure (voir Figure 46). Cette intégration est réalisée grâce à un programme Python que j'ai spécialement développé pour :

1. Trouver le centre de l'image (où  $Q = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ) avec une précision de l'ordre du dixième de pixel. Cette étape est assurée par une interface utilisateur simple et conviviale. Trouver le centre de l'image s'est avéré essentiel pour exploiter précisément les images de diffusion de CATAXLISM. Sur ce diffractomètre, les images plate sont positionnées par l'utilisateur sur des cadres métalliques qui présentent un jeu. Une fois l'expérience terminée, les images plate sont placées sur un scanneur pour en extraire l'intensité accumulée. Ces deux étapes font que la position du centre des images n'est absolument pas constante d'une mesure à l'autre. Ce problème est négligeable sur les diffractomètres MARCU et MARMO car le positionnement du détecteur est automatisé.
2. Masquer les zones de l'image à ne pas intégrer.

3. Diviser l'intensité diffusée par les facteurs de correction géométrique  $\rho_{geo}$  et de polarisation  $\rho_{pol}$ .
4. Intégrer l'intensité de l'image sur l'ensemble de l'image ou sur une portion angulaire (utile pour les échantillons d'imogolite sous forme de fibre ou de film). La géométrie du détecteur est prise en compte dans cette intégration.

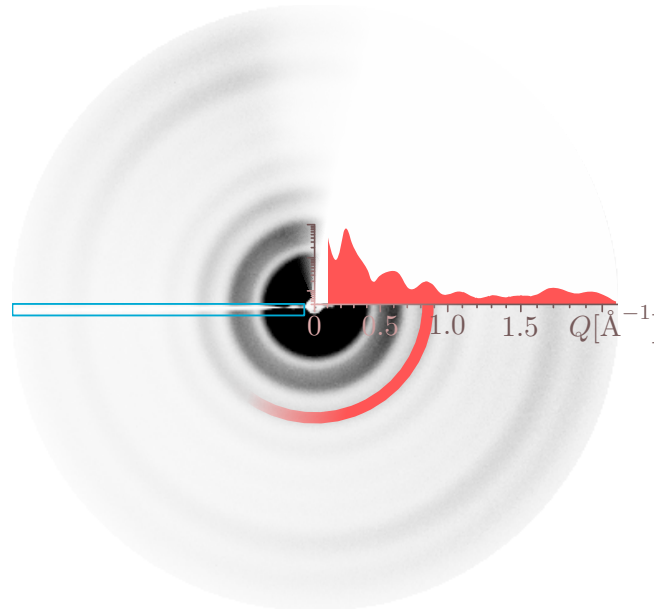


FIGURE 46 – Figure de diffusion d’une poudre de nanotubes  $\text{SiCH}_3$  et diagramme de diffusion extrait par intégration radiale de l’intensité sur l’image entière. L’intensité sur le diagramme est en échelle logarithmique. Le rectangle bleu désigne une zone de l’image non prise en compte dans l’intégration du fait de l’ombre du puits qui bloque les rayons X qui n’ont pas été diffusés par l’échantillon.

## E.2. Diffusion des rayons X sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL

Pour les nanotubes d’imogolite méthylé, des expériences de diffusion des rayons X ont été réalisées avant le début de cette thèse sur la ligne de lumière CRISTAL du synchrotron SOLEIL.

Un synchrotron est un anneau de stockage autour duquel sont installées des expériences ou « lignes de lumière ». Des électrons sont injectés dans l’anneau et leur trajectoire est régulièrement courbée par des champs magnétiques générés par des aimants de courbure. Entre ces aimants, les électrons passent dans des onduleurs et des wigglers. Ces éléments sont des appareils rectilignes, constitués d’un ensemble de dipôles magnétiques espacés périodiquement et de polarité alternée. Les champs magnétiques générés par ces éléments confèrent aux électrons une trajectoire sinusoïdale et qui s’accompagne par l’émission d’un rayonnement X. Le faisceau sortant d’un tel dispositif a des caractéristiques en intensité, spectre, structure temporelle et polarisation plus intéressantes que celui produit par une anode tournante à rayons X. Typiquement, la brillance qui caractérise l’intensité lumineuse produite par une source lumineuse est  $10^{12}$  plus élevée pour un onduleur ou un wiggler d’un synchrotron que pour une anode tournante [184, 185].

La ligne de lumière CRISTAL a été choisie pour étudier la structure atomique des nanotubes d’imogolite car elle est l’une des rares lignes à disposer d’un montage



permettant d'obtenir un diffractogramme de poudre avec une haute résolution angulaire. L'excellente précision de l'instrument ( $< 0.001 \text{ \AA}^{-1}$ ) est assurée par une géométrie 2-cercles. La partie détection de l'instrument consiste en un analyseur composé de 21 cristaux de silicium (Si(111)) suivi d'un détecteur à scintillation YAP(Ce) rapide (Scionix). Comme indiqué sur la Figure 47, le détecteur et l'analyseur sont montés sur une platine de rotation motorisée permettant de mesurer l'intensité diffusée par l'échantillon en fonction de l'angle  $2\theta$ . L'énergie du faisceau de rayons X peut être ajustée entre 4 et 30 keV grâce au monochromateur à doubles cristaux de Si(111) (Accel) avec une résolution en énergie de l'ordre de  $\Delta E/E \sim 10^{-4}$  [186]. Lors des mesures réalisées sur les nanotubes d'imogolite, un faisceau d'énergie égale à 17.067 keV ( $\lambda = 0.7265 \text{ \AA}$ ), proche de l'énergie d'émission  $K_\alpha$  d'une anode au molybdène, a été sélectionné pour accéder à une large gamme en  $Q$  allant de  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  à  $8.6 \text{ \AA}^{-1}$ .

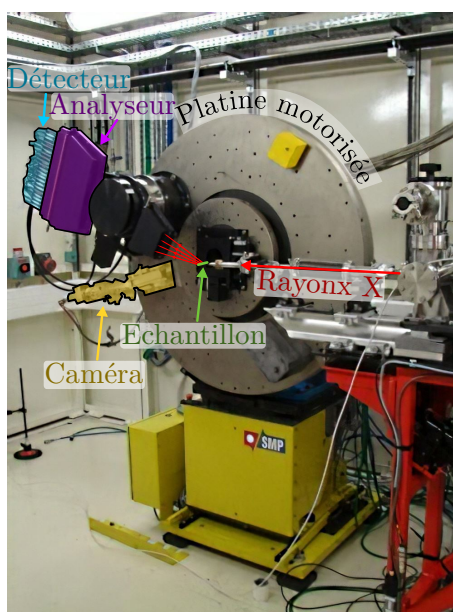


FIGURE 47 – Photographie du diffractomètre 2-cercles de la ligne CRISTAL à SOLEIL. L'échantillon (en vert) sous forme de poudre est scellé dans un capillaire monté perpendiculairement au plan de diffusion. Le positionnement de l'échantillon peut être fait à distance à l'aide de la caméra (en jaune). Les rayons X diffusés sont captés par un analyseur (en violet) puis un détecteur (en bleu).

Les détecteurs du diffractomètre 2-cercles étant ponctuels, il n'y a pas de facteur de correction géométrique à prendre en compte. De plus, le faisceau de rayons X issu de l'onduleur est polarisé dans le plan de diffusion de l'instrument évitant également tout facteur de correction de polarisation.

En résumé, en combinant les données issues d'expériences réalisées sur la ligne de lumière CRISTAL et les données provenant des différents diffractomètres du laboratoire acquis tout au long de la thèse, nous avons une bonne base pour pouvoir étudier la structure atomique des nanotubes d'imogolite.

## F. PROCÉDURE DE DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

Nous arrivons enfin à la partie la plus originale du chapitre dans laquelle notre procédure de détermination de structure est présentée. Nous verrons que celle-ci nous a permis de déterminer la structure atomique de nanotubes d'imogolite de composition différente.

### F.1. Les échantillons étudiés

Dans ce chapitre, les nanotubes d'imogolite étudiés sont :

1. Des nanotubes  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}(\text{OH})$  notés SiOH.
2. Des nanotubes  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ge}(\text{OH})$  notés GeOH.
3. Des nanotubes  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}(\text{CH}_3)$  notés SiCH<sub>3</sub>.
4. Des nanotubes  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ge}(\text{CH}_3)$  notés GeCH<sub>3</sub>.

Les nanotubes SiOH sont issus du broyage d'une fibre préparée par Olivier Poncelet avec un protocole de synthèse détaillé dans l'article de Belorizky *et coll.* [85]. Les trois autres échantillons sont des poudres provenant de synthèses réalisés au laboratoire et dont le protocole de synthèse est donné dans le chapitre introductif.

Pour chaque échantillon, la poudre a été placée dans un capillaire cylindrique en borosilicate (WJM-Glas, Müller GmbH, Allemagne) de 0.7 ou 1 mm de diamètre puis scellés la flamme (Figure 48).

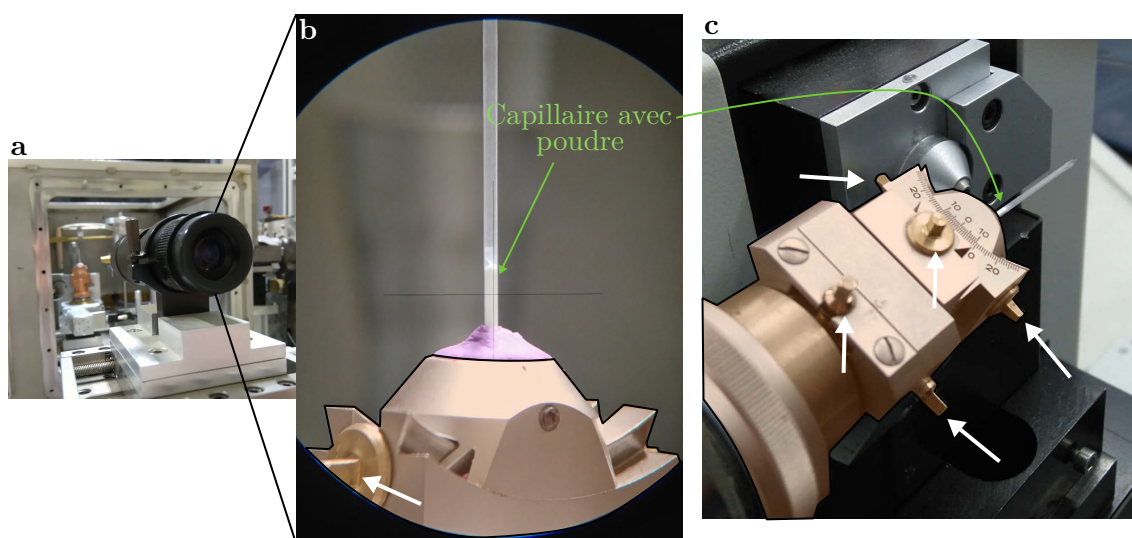


FIGURE 48 – (a) Lunette de visée permettant de positionner le capillaire par rapport au faisceau sur CATAXLISM. (b) Photographie prise à travers la lunette de visée. (c) Positionnement de l'échantillon sur le diffractomètre MARCU. Le capillaire (transparent) dans lequel il y a la poudre de nanotubes d'imogolite (blanche) est maintenu sur une tête goniométrique (en surbrillance orange). L'orientation et le positionnement du capillaire peuvent être réglés avec précision à l'aide des vis de la tête goniométrique (flèches blanches).

Bien que de nombreuses expériences de diffusion des rayons X ont été réalisées sur ces échantillons avec les différents diffractomètres du laboratoire, nous présentons dans

la suite uniquement les mesures réalisées sur la ligne de lumière CRISTAL pour les nanotubes méthylés ( $\text{SiCH}_3$  et  $\text{GeCH}_3$ ) et les diffractogrammes obtenus sur CATAXLISM pour les nanotubes hydroxylés ( $\text{SiOH}$ ,  $\text{GeOH}$ ).

## F.2. Détermination de la période des nanotubes d'imogolite

Les diagrammes de diffusion X (WAXS) aux grands angles pour les nanotubes d'imogolite  $\text{SiOH}$ ,  $\text{GeOH}$ ,  $\text{SiCH}_3$  et  $\text{GeCH}_3$  sont présentés sur la Figure 49. Comme attendu sur la base des simulations réalisées (voir Figure 36b), les diffractogrammes sont constitués de signaux larges du fait de l'extension radiale limitée des nanotubes. Le diffractogramme  $\text{GeCH}_3$  est plus bruité que celui obtenu dans le cas des nanotubes  $\text{SiCH}_3$ . Ceci est liée à l'énergie incidente des rayons X employés sur la ligne CRISTAL ( $E = 17.067 \text{ keV}$ ) qui est absorbée par l'échantillon puis ré-émise par fluorescence due à la présence des atomes de germanium. Cet effet est négligeable lorsque la longueur d'onde des rayons X employés est celle émise par une anode au cuivre ( $E = 8.04 \text{ keV}$ ) comme sur CATAXLISM.

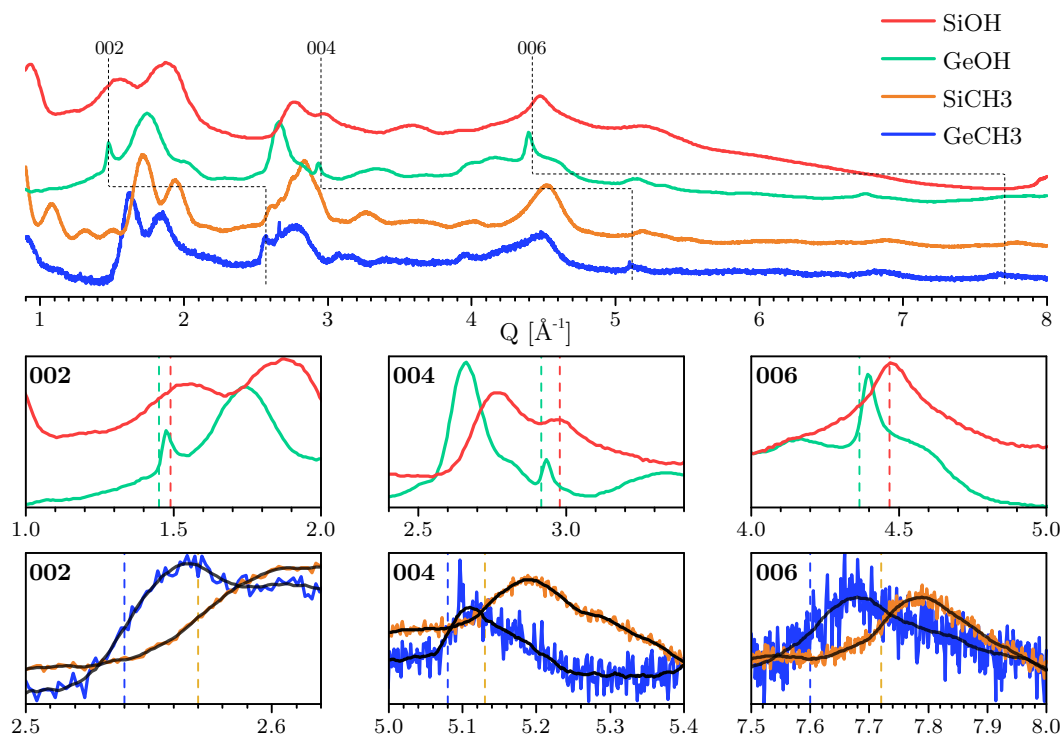


FIGURE 49 – Diagrammes de diffusion des rayons X aux grands angles pour les quatre espèces de nanotubes d'imogolite étudiés. Les six encarts inférieurs mettent en avant les pics de périodicité axiale. Pour les nanotubes méthylés, les courbes noires sont les résultats de l'algorithme Savitzky-Golay (cf. texte) avec un nombre de points dans la fenêtre glissante égale à 15 (respectivement 20) pour le pic 002, 40 (resp. 50) pour 004 et 60 (resp. 120) pour 006 pour les nanotubes  $\text{SiCH}_3$  (resp.  $\text{GeCH}_3$ ). Aucun lissage n'a été nécessaire pour les nanotubes  $\text{SiOH}$  et  $\text{GeOH}$ . Enfin, les lignes en pointillés donnent le vecteur d'onde utilisé pour le calcul de la périodicité.

Pour les signaux larges, la haute résolution de la ligne Cristal ne permet pas d'acquérir plus d'information que sur un diffractomètre de laboratoire. Cette résolution devient

exploitable pour les pics de périodicité qui peuvent devenir très fins lorsque les nanotubes sont achiraux (voir Figure 36). Le fait d'observer des pics étroits et régulièrement espacés sur la courbe GeOH et, dans une moindre mesure, sur la courbe GeCH<sub>3</sub> apporte une information essentielle : ces nanotubes d'imogolite sont achiraux<sup>a</sup>.

Pour savoir si ces nanotubes d'imogolite sont « zigzag » ou « armchair », il suffit de relever la position des pics de périodicité et de comparer ces valeurs avec celles estimées dans la Table 5. Pour cela et comme expliquée dans la sous-partie D.4.b et illustré dans l'article de Bousige [181], la période est calculée à partir de la position du point d'inflexion et non du maximum. Pour extraire la position de ce point, la dérivée seconde de la courbe est calculée. Dans le cas des nanotubes GeCH<sub>3</sub>, le diffractogramme est trop bruité pour que sa dérivée seconde soit exploitable. Nous avons donc utilisé l'algorithme de Savitzky-Golay [187] spécialement conçu pour lisser une courbe et en extraire les dérivées successives. Cet algorithme consiste à réaliser une régression polynomiale de degré  $d$  sur une fenêtre glissante composée d'un nombre de points  $N$ .<sup>b</sup> Ici, puisque l'on s'intéresse à la position des points d'inflexion, la régression est réalisée avec des polynômes d'ordre 3 et avec un nombre de points indiqué dans la légende de la Figure 49.

Les trois premiers pic de périodicité sont  $1.45 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2.91 \text{ \AA}^{-1}$  et  $4.36 \text{ \AA}^{-1}$  pour les nanotubes GeOH et  $2.54 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $5.08 \text{ \AA}^{-1}$  et  $7.6 \text{ \AA}^{-1}$  pour les GeCH<sub>3</sub>. En comparant ces résultats avec ceux de la Table 5, on conclut que :

1. Les nanotubes GeOH sont des nanotubes « zigzag » avec une période axiale  $T = 8.64 \text{ \AA}^{-1}$ . Bien que ce résultat soit attendu au vu de la littérature [47, 61, 101, 176], une analyse aussi précise n'avait jamais été entreprise jusqu'à maintenant.
2. Les nanotubes GeCH<sub>3</sub> présentent un enroulement « armchair » avec une période axiale  $T = 4.89 \text{ \AA}^{-1}$ . C'est un résultat original et surprenant car cela indique que la fonctionnalisation introduite dans la paroi interne du nanotube amène à une modification de l'enroulement. Il s'ensuit que la fonctionnalisation (méthylation dans le cas présent) de la paroi interne des imogolites permet non seulement de contrôler les propriétés de la surface, mais elle conduit également à des changements structurels radicaux tels que le changement du vecteur chiral du nanotube. De plus, ce résultat semble montrer que le réseau formé par les atomes d'hydrogène est la clé dans l'enroulement et la stabilisation des nanotubes, un résultat qui avait été mis en avant, théoriquement, par des calculs DFT et TB-DFT sur des nanotubes OH [168, 169, 188].

La différence de chiralité entre les nanotubes GeOH et GeCH<sub>3</sub> transparait aussi sur l'allure globale des diffractogrammes. Par exemple le doublet de pics entre  $1.6 \text{ \AA}^{-1}$  et  $1.9 \text{ \AA}^{-1}$  sur la courbe GeCH<sub>3</sub> et caractéristique d'une configuration « armchair » d'après la Figure 36, n'apparaît pas pour les nanotubes GeOH. Cette différence se retrouve sur le deuxième (entre  $2.5 \text{ \AA}^{-1}$  et  $2.9 \text{ \AA}^{-1}$ ) et le troisième massif (entre  $4.2 \text{ \AA}^{-1}$  et  $4.7 \text{ \AA}^{-1}$ ). Ceci nous permet d'interpréter les diffractogrammes des nanotubes d'imogolite à base de silicium (SiOH et SiCH<sub>3</sub>). Par exemple, la courbe SiCH<sub>3</sub> présente des modulations semblables à ceux obtenus sur la courbe GeCH<sub>3</sub> ce qui nous amène à penser qu'elles

---

a. Leurs configurations d'enroulement peuvent être très proches d'une configuration achirale comme discuté dans la sous-partie D.4.b sur la base de la Figure 36. Toutefois, pour simplifier la discussion et éviter de surparamétrer le problème, nous considérerons que ces objets sont parfaitement achiraux.

b. On suppose que les abscisses des points expérimentaux sont régulièrement espacées.

partagent la même chiralité. De même, les courbes SiOH et GeOH étant similaires, il est fort possible que les nanotubes d'imogolite SiOH soient « zigzag ». Ce dernier résultat irait dans le sens de la littérature depuis que Cradwick *et coll.* ont décrit la structure des imogolite [61].

Bien que les pics de périodicité apparaissent avec moins d'intensité pour les courbes GeOH et SiOH, nous pouvons estimer leur position en considérant le point d'inflexion du pic asymétrique le plus proche de celui mesuré sur les nanotubes méthylés correspondants (autour de  $1.45 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2.91 \text{ \AA}^{-1}$  et  $4.36 \text{ \AA}^{-1}$  pour SiOH et autour de  $2.54 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $5.08 \text{ \AA}^{-1}$  et  $7.6 \text{ \AA}^{-1}$  pour GeOH) <sup>a</sup>. Tous les résultats sont reportés dans la Table 9 suivante.

	SiOH	GeOH	SiCH <sub>3</sub>	GeCH <sub>3</sub>
$Q_{002}[\text{\AA}^{-1}]$	1.49(2)	1.45(1)	2.57(3)	2.54(3)
$Q_{004}[\text{\AA}^{-1}]$	2.98(4)	2.91(4)	5.13(6)	5.08(7)
$Q_{006}[\text{\AA}^{-1}]$	4.47(6)	4.36(1)	7.7(1)	7.6(2)
$T_z[\text{\AA}]$	4.2(1)	4.32(1)	2.45(1)	2.48(1)
Chiralité	Zigzag ( $N, 0$ )	Zigzag ( $N, 0$ )	Armchair ( $N, N$ )	Armchair ( $N, N$ )
$T[\text{\AA}]$	8.4(1)	8.64(1)	4.89(2)	4.95(3)

TABLE 9 – Période de la structure projetée sur l'axe du tube et période de la structure le long de son axe. La période de la structure projetée est mesurée sur les diagrammes de diffusion des rayons X. Le nombre entre parenthèses donne la barre d'erreur sur la dernière décimale.

Si l'on se réfère seulement à la position des pics de périodicité et à l'allure générale des courbes de diffusion des rayons X, l'étude des dimensions caractéristiques d'une maille d'imogolite et les simulations de diffractogramme poudre en fonction de la chiralité permettent d'identifier une différence de chiralité en fonction de la fonctionnalisation des groupements internes. Pour corroborer ce résultat, dont la justification peut paraître perfectible surtout pour les nanotubes hydroxylés, nous verrons que les enroulements et la périodicité calculée permettent effectivement de simuler une courbe de diffusion aux allures très proches de l'expérience.

### F.3. Réduction du nombre de degrés de liberté par minimisation des contraintes géométriques

Comme expliqué dans la sous-partie C.6, pour déterminer la structure atomique d'un nanotube d'imogolite, il est nécessaire d'en connaître les degrés de liberté. Ces paramètres géométriques sont référencés dans la Table 4.

#### F.3.a. Contraintes et énergie géométriques

L'analyse précédente sur la position des pics de périodicité nous a permis de déterminer la période projetée  $P_z$  et d'obtenir des informations sur la chiralité. Les

<sup>a</sup>. Pour le nanotube SiOH, on estime la position du 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> pic de périodicité à partir du maximum car la modulation est très large et n'est pas asymétrique. Cette approximation est prise en compte dans les barres d'erreurs.

nanotubes d'imogolite SiOH et GeOH sont « zigzag » donc  $n_1 = n_2 = N$  et  $P_z = \frac{ab}{\sqrt{a^2+b^2+2ab\cos\gamma}} \sin\gamma$  (équation 7) alors que les nanotubes méthylés sont « armchair » ( $n_1 = N, n_2 = 0$  et  $P_z = b \sin\gamma$  d'après l'équation 6). On a donc 2 relations sur les 34 paramètres géométriques du système. Par la suite, on appelle  $N$ , le paramètre chirale. Il nous reste à déterminer 32 degrés de liberté ce qui est considérable. Il est illusoire d'affiner un seul diagramme de diffusion avec autant de paramètres car cela revient à surparamétriser le système.

Pour réduire le nombre de degrés de liberté, nous introduisons les contraintes géométriques suivantes :

- Les longueurs de liaisons atomiques doivent être aussi proches que possible de celles existants dans des structures localement similaires aux nanotubes d'imogolite et, aujourd'hui, bien connues, telles que la gibbsite et les silicates.
- Les angles des octaèdres formés par les groupes  $AlO_6$  et les tétraèdres  $O_3XY$  doivent être aussi proches que possible de ceux d'octaèdres réguliers et de pyramides à base triangulaire équilatéral.

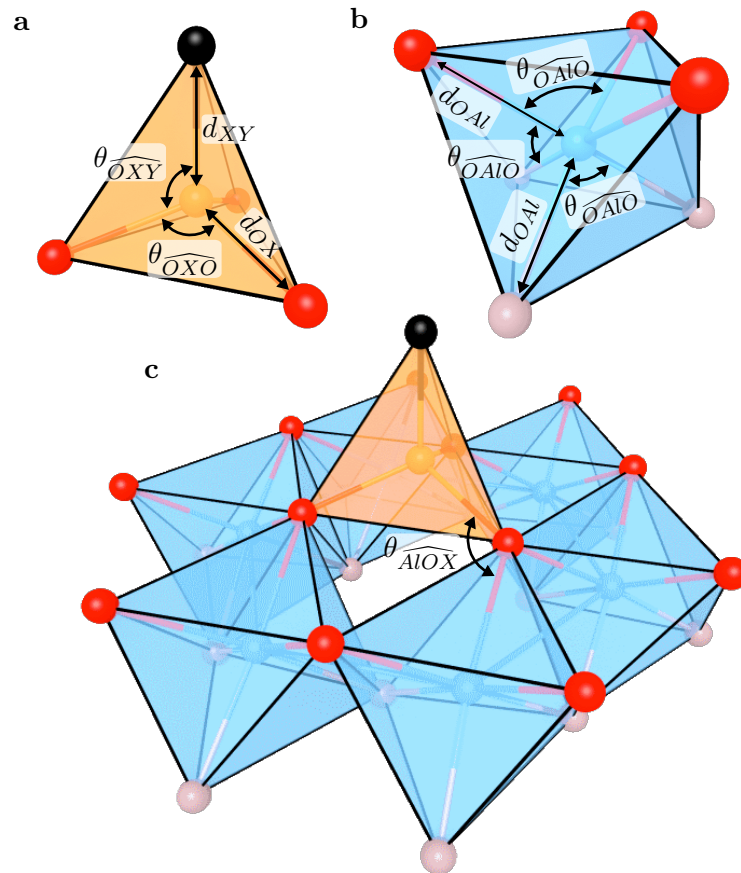


FIGURE 50 – Tétraèdre (a), octaèdre (b) et une maille d'imogolite (c) de la structure non déformée. Les octaèdres étant réguliers et les tétraèdres étant des pyramides à base triangulaire, on a l'angle  $\theta_{\widehat{OAlO}} = 90^\circ$  et  $\theta_{\widehat{OXO}} = \theta_{\widehat{OXY}} = 109.5^\circ$ . De plus, l'angle  $\theta_{\widehat{XOAl}}$  formé par la superposition d'un tétraèdre sur une couche octaédrique sans déformations est égal à  $135^\circ$  (voir aussi la sous-partie C.5 sur les dimensions caractéristiques d'une maille d'imogolite). Les atomes d'oxygène, d'aluminium et les groupements hydroxyles externes sont, respectivement, représentés en rouge, bleu et gris. Les atomes  $X=Si/Ge$  sont en oranges alors que les groupements internes  $Y=OH/CH_3$  sont en noirs.



Ces contraintes sont combinées dans un modèle harmonique. Chaque liaison atomique  $AB$  est modélisée par un ressort de constante de raideur  $k_{AB}^0$  et de longueur à vide  $d_{AB}^0$ . Pour chaque angle formé entre les liaisons atomiques  $AB$  et  $BC$ , des ressorts angulaires de raideur  $k_{\widehat{ABC}}^0$  et d'angle à vide  $\theta_{\widehat{ABC}}^0$  sont pris en compte. L'énergie quadratique  $E_{geo}$  de ce système harmonique s'écrit :

$$E_{geo}(\{\vec{r}_k\}_{N_{at}}, a, b, \gamma, N) = \sum_{\text{liaisons } AB} \frac{k_{AB}^0}{2} (d_{AB} - d_{AB}^0)^2 + \quad (15)$$

$$\sum_{\text{angles } \widehat{ABC}} \frac{k_{\widehat{ABC}}^0}{2} (\theta_{\widehat{ABC}} - \theta_{\widehat{ABC}}^0)^2 \quad (16)$$

où  $\vec{r}_k$  est la position de l'atome  $k$  de la maille élémentaire. Par la suite, ce modèle ou cette énergie seront souvent qualifiés de « géométriques » ou « semi-empirique » pour rappeler le fait qu'ils proviennent de considérations et de contraintes géométriques.

En développant cette approche, nous nous sommes rendu compte que bien que les longueurs et les angles de référence soient cohérents dans l'ensemble de la littérature, la situation est beaucoup plus confuse concernant les constantes de raideur. La plupart des constantes de ressort que nous avons utilisées ont été extraites d'études de dynamique moléculaire basées sur le champ de force CLAYFF [189]. Ce champ de force donne des informations précieuses sur les liaisons basées sur les atomes Si, Al et O, mais il ne prend pas en compte les atomes de germanium ou les groupements méthyles. Les groupements OH et CH<sub>3</sub>, considérés comme objet unique positionné au centre de gravité de la densité électronique, sont assimilés respectivement à des atomes d'oxygène et de carbone pour l'attribution des constantes de force. De plus, des mesures infrarouges ont permis d'estimer certaines constantes harmoniques inconnues à l'aide de la relation  $k = \mu(2\pi\sigma c)^2$  où  $\mu$  est la masse réduite,  $k$  la constante de raideur et  $\sigma$  le nombre d'ondes <sup>a</sup>. Par exemple, le mode de stretching SiO et GeOH sont localisés à  $\sigma_\nu(\text{Ge}-\text{O}) \sim 980 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sigma_\nu(\text{Si}-\text{O}) \sim 810 \text{ cm}^{-1}$  d'après les expériences infrarouges [65, 67, 190]. On déduit de la relation  $\frac{k_{\text{GeO}}^0}{k_{\text{SiO}}^0} = \frac{\mu_{\text{GeO}}}{\mu_{\text{SiO}}} \left( \frac{\sigma_\nu(\text{Ge}-\text{O})}{\sigma_\nu(\text{Si}-\text{O})} \right)^2$  que les constantes harmoniques associées sont similaires et on a calculé qu'elles valent environ  $550 \text{ Jm}^{-2}$ . Les valeurs des constantes  $k_{AB}^0$  et  $k_{\widehat{ABC}}^0$  sont reportées sur la Table 10.

---

a. La relation  $k = \mu(2\pi\sigma c)^2$  est exacte uniquement lorsqu'il n'y a que deux atomes en interaction dans le système. Dans un système complexe tel qu'un nanotube d'imogolite, cette relation n'est plus exacte mais permet d'estimer la valeur de la constante de raideur  $k$ .

A-B	Longueur de liaison $d_{AB}^0$		Constante harmonique $k_{AB}^0$	
	Valeur (Å)	Source	Valeur ( $\text{J m}^{-2}$ )	Source
Si-O	1.62	[191, 192]	550	[191, 193, 194]
Si-OH	1.72			
Ge-O	1.73	[195]	550	IR
Ge-OH	1.83			
Si-C	1.85	[196]	300	IR
Si-CH3	1.97			
Ge-C	1.95	[196]	300	IR
Ge-CH3	2.07			
Al-O	1.9	[197, 198]	150	[191, 194, 199]
Al-OH	2			

A-B-C	Valeur	Angle $\theta_{ABC}^0$	Constante harmonique $k_{ABC}^0$	
		Source	Valeur ( $10^{-20} \text{J rad}^{-2}$ )	Source
O-Al-O	90	Octaèdre régulier	70	[194, 199]
Al-O-Al	90	Octaèdre régulier	14	[194]
O-Si-O	109.5	Octaèdre régulier	70	[194, 200]
O-Ge-O	109.5	Octaèdre régulier	70	= O-Si-O
O-Si-C	109.5	Octaèdre régulier	70	= O-Si-O
O-Ge-C	109.5	Octaèdre régulier	70	= O-Si-O
Si-O-Al	135	Lien entre octaèdre et tétraèdre régulier	10	[194]
Ge-O-Al	135	Lien entre octaèdre et tétraèdre régulier	10	= Si-O-Al

TABLE 10 – Longueurs et angles interatomiques de référence et constantes de raideur associées. L’origine des valeurs est donnée dans la colonne « source ». Lorsque ces valeurs sont issues de la littérature, la référence associée est donnée entre crochets. « IR » indique que la valeur de la constante harmonique a été déduite de mesures infrarouges. La valeur des angles entre les liaisons interatomiques est issue de considérations géométriques, en supposant les polyèdres réguliers (voir Figure 50).

### F.3.b. Relaxation structurale

Le potentiel semi-empirique construit précédemment est désormais entièrement paramétrisé. La structure peut être relaxée en minimisant son énergie harmonique  $E_{geo}$ . L’initialisation de la structure et sa minimisation sont réalisées avec un script Python. La partie minimisation est assurée par optimisation quadratique successive (SQP) [201], un algorithme de minimisation de fonction non linéaire permettant de prendre en compte des contraintes d’égalité ou d’inégalité entre les paramètres d’optimisation. L’algorithme SQP tout comme la plupart des algorithmes de minimisation ne permettent pas d’avoir un paramètre entier, c’est pourquoi la chiralité  $(n_1, n_2)$  est fixée en amont de la minimisation<sup>a</sup>. En outre, l’étape d’initialisation consiste à disposer les atomes de la maille d’un nanotube d’imogolite (*i*) en partant de la structure plane décrite dans la partie sous-partie C.5 et illustrée sur la Figure 26, (*ii*) en orientant cette construction suivant le vecteur chiral et (*iii*) en courbant cette structure sur un cylindre de rayon

a. Une exploration de l’influence de ce paramètre sur l’énergie géométrique et la structure est réalisée avec une simple boucle.



atomique estimé avec la relation  $R = \frac{w}{2\pi}$ . Cette étape est importante car la fonction a minimisé, l'énergie géométrique  $E_{geo}(\{\vec{r}_k\}_{N_{at}}, a, b, \gamma, n_1, n_2)$ , présente un grand nombre de paramètres. Or, l'algorithme de minimisation converge bien vers le minimum global car le point initial dans cet espace à 31 dimensions est suffisamment à proximitier de la solution.

Une fois le paramètre chiral  $N$  figé ( $(N, 0)$  pour SiOH et GeOH et  $(N, N)$  pour SiCH<sub>3</sub> et GeCH<sub>3</sub>) et la période projetée fixée à partir des mesures expérimentales (voir Table 9), on minimise l'énergie géométrique. Les résultats pour différente valeur de  $N$  sont reportés sur la Table 11 ci-dessous. On constate que le potentiel semi-empirique permet de générer des tubes dont le diamètre est cohérent avec une simple estimation géométrique.

SiOH	$n_1$	13	14	15	GeOH	$n_1$	21	22	23
	$n_2$	0	0	0		$n_2$	0	0	0
	$R_i$	6.80	7.55	8.30		$R_i$	12.87	13.63	14.39
	$R_e$	11.42	12.17	12.91		$R_e$	17.57	18.33	19.09
	$R_{est}$	9.58	10.32	11.05		$R_{est}$	15.81	16.56	17.31
SiCH <sub>3</sub>	$n_1$	8	9	10	GeCH <sub>3</sub>	$n_1$	10	11	12
	$n_2$	8	9	10		$n_2$	10	11	12
	$R_i$	7.22	8.52	9.82		$R_i$	9.83	11.15	12.46
	$R_e$	12.04	13.33	14.62		$R_e$	14.79	16.10	17.41
	$R_{est}$	10.21	11.49	12.76		$R_{est}$	13.04	14.34	15.65

TABLE 11 – Rayon interne  $R_i$  et rayon externe  $R_e$  des nanotubes d'imogolite obtenues après une minimisation de l'énergie géométrique  $E_{geo}$  avec la chiralité  $(n_1, n_2)$  et la période fixées.  $R_{est}$  est le rayon estimé à partir de la formule  $R_{est} = a\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + 2n_1n_2}/2\pi$  avec  $a$  pris à partir de la Table 3. Les rayons sont donnés en  $\text{Å}^{-1}$ .

### F.3.c. Simulations ab initio

Sur la Figure 51, les expériences sont comparées à des courbes simulées obtenues à partir d'un nanotube SiCH<sub>3</sub> (9, 9) et GeCH<sub>3</sub> (11, 11). Ces chiralités ont été choisies car elles donnent le meilleur accord entre simulation et expérience. Néanmoins, l'accord n'est pas totalement satisfaisant. Par exemple, le doublet de pics entre 1.6 et 1.9  $\text{Å}^{-1}$  n'est pas positionné correctement tout comme le pic à 4  $\text{Å}^{-1}$ .

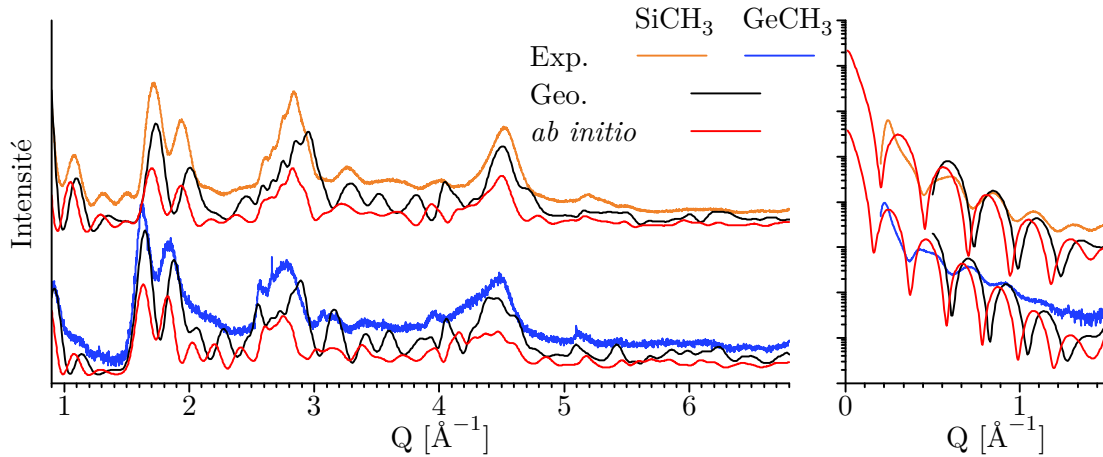


FIGURE 51 – Diagrammes de diffusion des rayons X expérimentaux (Exp.), issus d’une structure dont l’énergie géométrique  $E_{geo}$  est minimisée sans contrainte sur les rayons internes et externes (Geo.) et issus d’une structure relaxée par simulation *ab initio* pour des nanotubes d’imogolite  $\text{SiCH}_3$  (9, 9) et  $\text{GeCH}_3$  (11, 11).

En parallèle à ces simulations semi-empiriques, Gilberto Teobaldi<sup>a</sup> et son doctorant Chai Ziwei<sup>b</sup> ont réalisé des calculs *ab initio* sur les nanotubes méthylés. Leur objectif était multiple : obtenir une structure relaxée avec un potentiel *ab initio*, déterminer l’énergie du système en fonction de la chiralité et étudier la densité d’états électronique au sein du système. Ces travaux sont étroitement liés aux analyses de la diffusion des rayons X mais n’ayant pas travaillé directement sur les développements *ab initio*, je résumerai rapidement les résultats. Les détails techniques des calculs *ab initio* sont donnés dans notre publication[202].

La Figure 52 présente l’énergie<sup>c</sup> d’un nanotube d’imogolite méthylé (Si ou Ge) relaxé dans un potentiel *ab initio*. Tout d’abord, on constate que la configuration « Armchair » est énergétiquement favorisée par rapport à une configuration « Zigzag » ce qui corrobore l’analyse des pics de périodicité observés sur les diagrammes de diffusion X. La période optimisée avec les potentiels *ab initio*,  $4.72 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $\text{SiCH}_3$  et  $4.87 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $\text{GeCH}_3$ , sont proches des périodes mesurées sans que les barres d’erreur ne permettent un réel accord. De plus, la monodispersité en diamètre des nanotubes d’imogolite est illustrée par la présence d’un minimum dans la courbe de l’énergie en fonction de la chiralité. Toutefois, la chiralité associée à ce minimum, (12, 12) pour  $\text{SiCH}_3$  et (18, 18) pour  $\text{GeCH}_3$ , ne peut être en accord avec les observations expérimentales. En effet, avec un paramètre chiral aussi grand, les nanotubes d’imogolite générés présentent un rayon beaucoup trop grand, environ  $13 \text{ \AA}$  de rayon interne pour les  $\text{SiCH}_3$  et environ  $21.5 \text{ \AA}$  pour les  $\text{GeCH}_3$ , pour que leurs diffractogrammes soient en accord avec les expériences. Ce désaccord laisse entrevoir une possible simplification excessive des modèles de calcul utilisés et un rôle non négligeable des interactions des nanotubes avec l’environnement de synthèse dans la formation des imogolites, un aspect déjà étudié pour les nanotubes hydroxylés [159, 203].

a. 3 Stephenson Institute for Renewable Energy and Department of Chemistry, The University of Liverpool, Liverpool L69 3BX, UK. 4.

b. Beijing Computational Science Research Centre, 100193 Beijing, China.

c. L’énergie est divisé  $2N$  pour qu’il corresponde à l’énergie moyenne d’une maille pseudo-hexagonale.

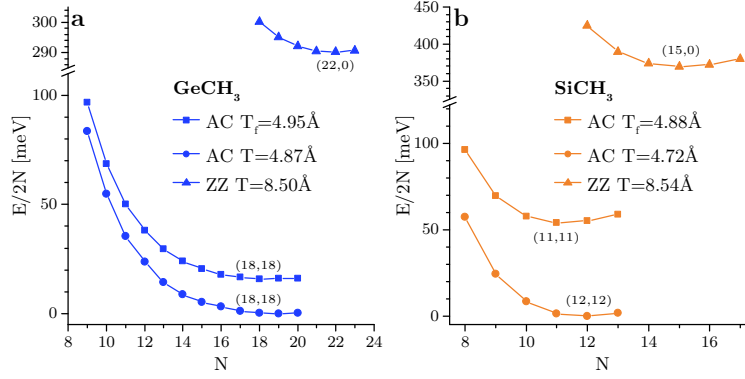


FIGURE 52 – Énergie d'un nanotube d'imogolite  $\text{GeCH}_3$  (a) et  $\text{SiCH}_3$  (b) par unité de maille pseudo-hexagonale en fonction de la chiralité. Les courbes pour les configurations « armchair » (AC) ont été tracées pour la période mesurée expérimentalement et la période optimisée numériquement. Pour la configuration « zigzag » (ZZ), seule la courbe avec une période optimisée numériquement est présentée.

Nous avons calculé les courbes de diffusion des rayons X pour chaque structure relaxée par simulation *ab initio*. Tout comme avec notre potentiel harmonique, la chiralité (9, 9) pour les  $\text{SiCH}_3$  et (11, 11) pour les  $\text{GeCH}_3$  donne le meilleur accord avec l'expérience. Les courbes rouges sur la Figure 51 semblent plus proches des courbes expérimentales que les courbes noires issues de la relaxation semi-empirique. Par exemple le doublet de pics entre  $1.6$  et  $1.9 \text{ \AA}^{-1}$  est positionné correctement. Cependant, l'accord reste perfectible surtout pour les nanotubes  $\text{GeCH}_3$  avec le massif autour de  $4.4 \text{ \AA}^{-1}$ .

#### F.4. Affinement des expériences

Pour améliorer l'accord entre les simulations et l'expérience, nous allons ajouter le rayon interne  $R_i$  et le rayon externe  $R_e$  aux paramètres d'affinement des diffractogrammes. Tout comme la période et la chiralité, ces paramètres seront fixés lors de la minimisation de l'énergie géométrique. Il ne restera donc plus qu'à étudier l'évolution de la courbe de diffusion en fonction de  $(N, R_i, R_e)$  pour trouver le jeu de paramètres qui permet d'avoir une courbe qui approxime au mieux le diffractogramme expérimental. Le fait de fixer le rayon interne  $R_i$  et le rayon externe  $R_e$  permet de rendre compte des interactions entre le nanotube et son environnement. Les nanotubes étant synthétisés en solution, ils sont soumis aux interactions de l'eau lors de leur formation. Cette interaction peut être conceptualisée comme une différence de pression entre les parois interne et externe des nanotubes, ce qui aura un impact indéniable sur leurs diamètres et leurs chiralités. En somme, nous laissons le choix au modèle semi-empirique de modéliser les interactions interatomiques au sein de la paroi du nanotube tandis que la forme du nanotube  $(N, R_i, R_e)$ , étant dépendante de facteurs extérieurs complexes et non modélisés, sera affinée sur la base des courbes de diffusion des rayons X.

C'est là où notre approche semi-empirique prend tout son intérêt par rapport à un modèle *ab initio*. Il nous permet en effet d'ajouter n'importe quelle contrainte lors de la relaxation de la structure ce qui est impossible dans une simulation *ab initio*<sup>a</sup>. De plus,

a. Même si cela était possible, cela n'aurait aucun sens car une simulation *ab initio* repose sur les principes fondamentaux de la physique. En ajoutant une contrainte empirique lors de la minimisation,

la simplicité du modèle assure la rapidité de la relaxation structurale : environ 1 seconde contre plusieurs heures pour une relaxation *ab initio*<sup>a</sup>. Cette vitesse dans la relaxation couplée avec la rapidité du programme de simulation de diffusion des rayons X pour des poudres permet d'explorer un grand nombre de jeux de paramètres ( $N, R_i, R_e$ ) et d'affiner les courbes expérimentales.

Pour les quatre sortes de nanotubes d'imogolite étudiées (SiOH, SiCH<sub>3</sub>, GeOH et GeCH<sub>3</sub>), plusieurs milliers de structures ont été générées pour lesquelles l'énergie géométrique  $E_{geo}$  a été minimisée avec des jeux ( $N, R_i, R_e$ ) différents. Les figures 53 et 54 présentent l'énergie géométrique minimale atteinte par une structure dont les paramètres ( $R_i, R_e, N$ ) ont été fixés et pour une période axiale  $T$  correspondant à celle mesurée sur les diagrammes de diffusion des rayons X. Pour obtenir de telles cartes, l'espace des configurations géométriquement optimisées a été exploré par pas de 0.1 Å suivant le rayon interne du tube  $R_i$  et son épaisseur  $\Delta R = R_e - R_i$ . Lors de l'affinement des diagrammes de diffusion des rayons X expérimentaux, nous avons constaté qu'il était inutile d'affiner les rayons interne et externe avec une résolution inférieure à  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  à cause des modulations très larges des diffractogrammes.

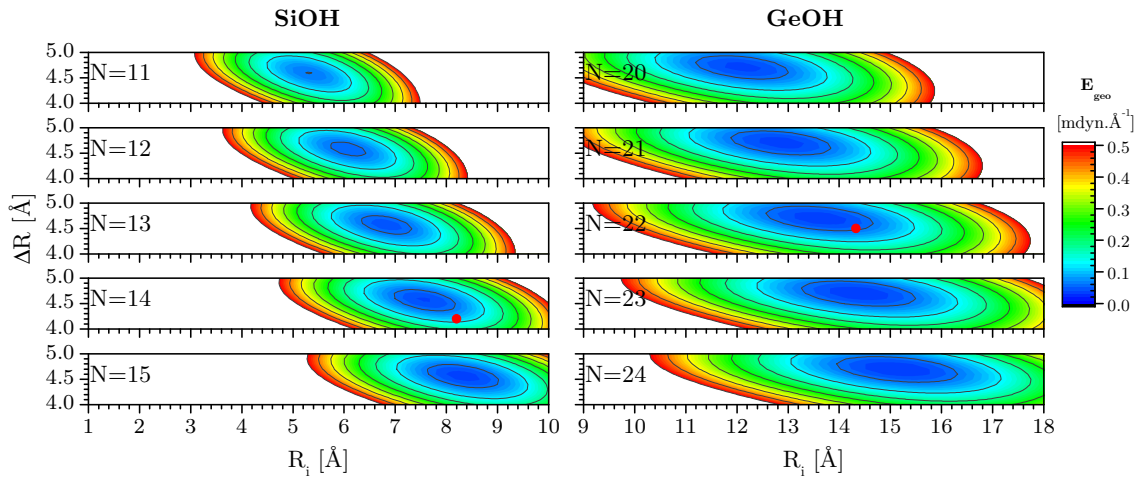


FIGURE 53 – Évolution de l'énergie géométrique de la maille élémentaire d'un nanotube hydroxylé pour des positions atomiques optimisées avec  $R_i$ ,  $\Delta R = R_e - R_i$  et  $N$  fixés. La maille est enroulée suivant une configuration « zigzag » ( $N, 0$ ) avec une période axiale de  $8.4 \text{ \AA}$  pour les nanotubes SiOH et de  $8.64 \text{ \AA}$  pour les nanotubes GeOH. Le point rouge désigne la structure qui correspond au meilleur accord avec le diagramme de diffusion X aux grands-angles. ↗  
on court-circuiterait ces principes de base.

a. La différence dans le temps de relaxation s'explique de part la complexité des potentiels mais aussi de par la maille considérée. Notre modèle semi-empirique prend en compte la symétrie hélicoïdale des nanotubes d'imogolite donc la maille est pseudo-hexagonale avec seulement 10 atomes. Dans les modèles *ab initio*, ce genre de symétrie ne peut être pris en compte, ainsi la maille est un nanotube de hauteur égale à la période  $T$  avec  $2 \times 10 \times N$  atomes.

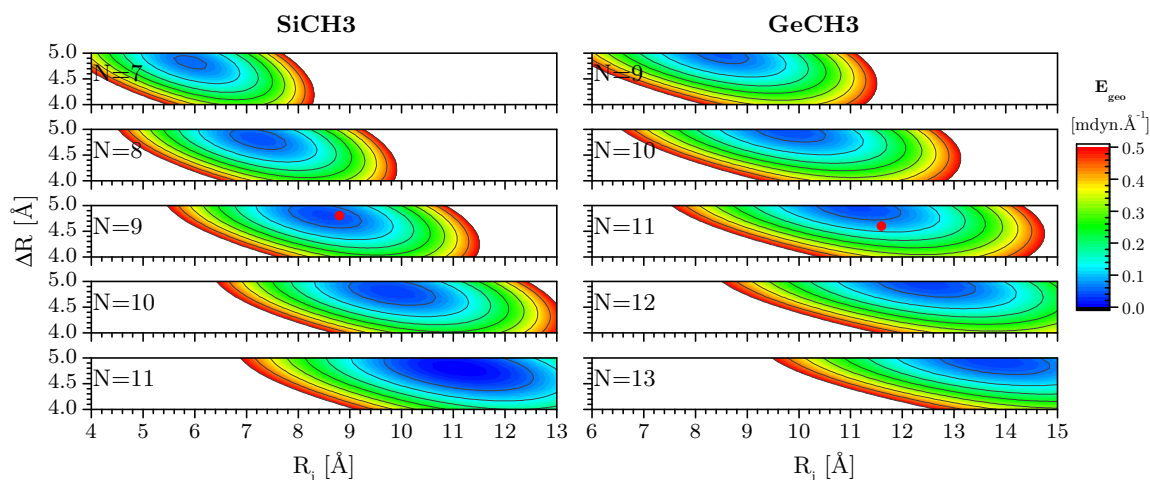


FIGURE 54 – Évolution de l'énergie géométrique de la maille élémentaire d'un nanotube méthylé pour des positions atomiques optimisées avec  $R_i$ ,  $\Delta R = R_e - R_i$  et  $N$  fixés. La maille est enroulée suivant une configuration « armchair »  $(N, N)$  avec une période axiale de  $4.89 \text{ \AA}$  pour les nanotubes  $\text{SiCH}_3$  et de  $4.95 \text{ \AA}$  pour les nanotubes  $\text{GeCH}_3$ . Le point rouge désigne la structure qui donne le meilleur accord avec le diagramme de diffusion X. ↗

Maintenant que nous avons simulé un grand nombre de courbes, il faut pouvoir les comparer efficacement avec les courbes expérimentales. Or, les diagrammes de diffusion des rayons X sont trop complexes pour être affinés sur l'ensemble de la courbe avec un algorithme de moindres carrés conventionnel. C'est pourquoi nous avons mis au point un algorithme Python qui identifie et ajuste par moindres carrés certains maxima et minima des courbes de diffusion. Ces derniers sont choisis s'ils sont bien définis, comme par exemple, le doublet de pics entre  $1.6$  et  $2 \text{ \AA}^{-1}$  pour les courbes méthylées et la courbe  $\text{SiOH}$  ou le pic à  $2.7 \text{ \AA}^{-1}$  pour le nanotube  $\text{GeOH}$ . En revanche, la forme du pic de diffusion autour de  $2.6 \text{ \AA}^{-1} - 2.8 \text{ \AA}^{-1}$  (voir Figure 56) pour les nanotubes méthylés est trop complexe pour constituer une référence appropriée à la procédure d'ajustement. De plus, les minima aux vecteurs d'onde inférieurs à  $1 \text{ \AA}^{-1}$  ne sont pris en compte que de manière secondaires et indicatives car ils dépendent aussi de la porosité et du remplissage d'eau que nous ne considérons pas ici.

La valeur du moindre carré minimisée par l'algorithme est notée  $\Delta$  et quantifie l'adéquation entre le diagramme simulé et expérimental. Au vu de la complexité du signal à ajuster, on ne peut pas se contenter de choisir la structure pour lequel  $\Delta$  est minimal. Finalement, les diagrammes de diffusion des rayons X simulés mis en avant par l'algorithme, c'est-à-dire ceux pour lesquels  $\Delta$  sont faibles, sont comparés avec la courbe expérimentale et le choix final est fait par l'utilisateur lui-même.

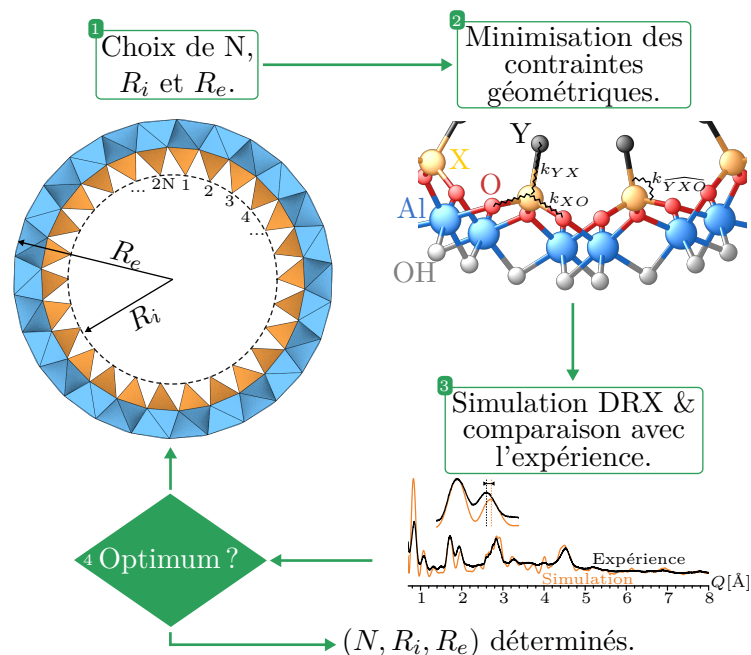


FIGURE 55 – Procédure géométrique d’affinement de la structure atomique d’un nanotube d’imogolite.

Notre procédure d’affinement (résumée sur le schéma 55) permet d’affiner correctement les figures de diffusion des rayons X expérimentales (voir Figure 56). Les paramètres d’affinement qui en résultent sont donnés dans la Table 12.

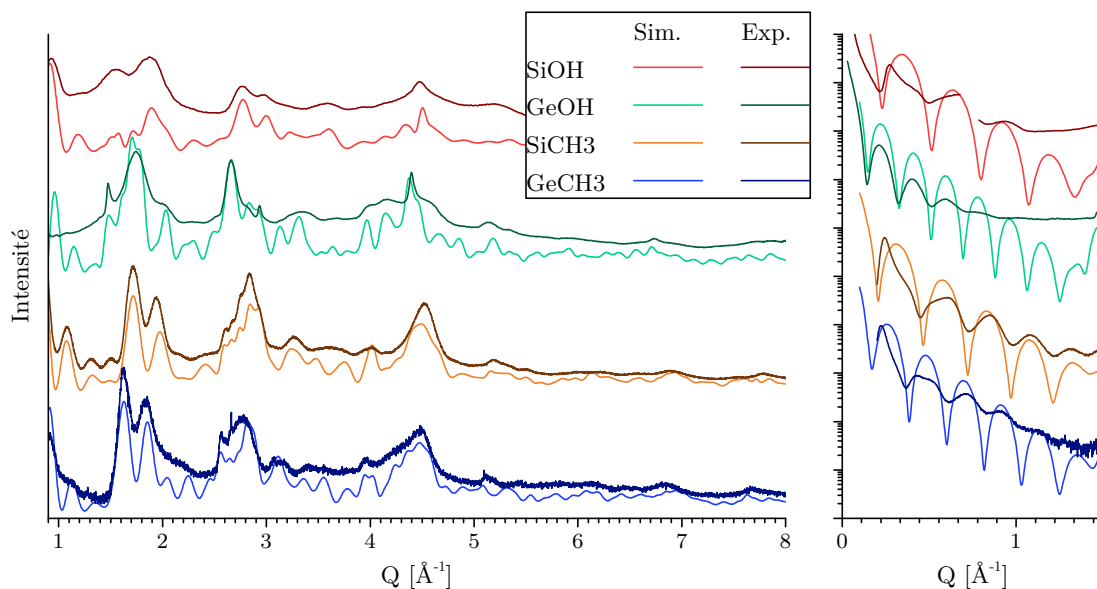


FIGURE 56 – Diagrammes de diffusion des rayons X et résultat de l’affinement par la procédure d’optimisation géométrique. L’encart de droite permet de visualiser la diffusion à plus faibles  $Q$ .

Lorsqu’on compare la Figure 56 avec la Figure 51, on constate que les simulations s’accordent bien mieux avec les expériences lorsque les rayons interne et externe des nanotubes sont différents de ceux que l’on obtient à l’issue d’une relaxation *ab initio*

ou d'une relaxation géométrique sans contraintes sur  $R_i$  et  $R_e$ . Pour les nanotubes méthylés, le doublet de pics autour de  $1.8 \text{ \AA}^{-1}$  est correctement positionné, les deux massifs autour de  $2.7 \text{ \AA}^{-1}$  et  $4.4 \text{ \AA}^{-1}$  sont particulièrement bien reproduit ainsi que les modulations de plus faible intensité telles que la modulation après le massif vers  $3 \text{ \AA}^{-1}$ , le pic vers  $4 \text{ \AA}^{-1}$  et même la remontée vers  $7 \text{ \AA}^{-1}$ . L'accord pour les nanotubes GeOH est sans précédent : l'allure des 3 massifs à  $1.8 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2.6 \text{ \AA}^{-1}$  et  $4.4 \text{ \AA}^{-1}$  est bien reproduit tout comme les plus petites modulations. Pour les nanotubes SiOH, l'accord est satisfaisant pour l'ensemble des pics sauf la diminution d'intensité à  $1.6 \text{ \AA}^{-1}$  qui est absent de la courbe expérimentale. Au vu de la courbe expérimentale en entier, ce désaccord peut être attribué à la qualité de l'échantillon.

Enfin, pour des valeurs de  $Q$  plus faibles (voir l'encart de droite de la Figure 56), les minima sont bien positionnés. Sur cette région du diffractogramme, l'intensité diffusée dépend fortement du facteur de forme des nanotubes. Toutefois, le profil de l'intensité est sensible à la présence d'eau autour des nanotubes [82], à la fagotisation et aux effets de porosité [65, 86]. Le modèle est tellement complexe qu'il est périlleux d'en extraire directement le diamètre interne et externe des nanotubes. Le signal dans la plage  $0.5\text{-}1 \text{ \AA}^{-1}$ , nous a permis de faire la distinction entre les configurations qui semblaient appropriées en ne considérant que les données à  $Q$  élevé.

	$a[\text{\AA}]$	$b[\text{\AA}]$	$\gamma[^\circ]$	Chiralité	$R_i[\text{\AA}]$	$R_e[\text{\AA}]$	$\Delta R[\text{\AA}]$	$T[\text{\AA}]$	$L$
SiOH	4.43	4.75	62.21	(14,0)	8.2	12.4	4.2	8.4	$10 \times T$
GeOH	4.60	4.89	61.98	(22,0)	14.3	18.8	4.5	8.64	$10 \times T$
SiCH3	4.48	4.48	66.07	(9,9)	8.8	13.6	4.8	4.89	$20 \times T$
GeCH3	4.59	4.59	65.30	(11,11)	11.6	16.2	4.6	4.95	$20 \times T$

TABLE 12 – Paramètres géométriques caractérisant les structures qui affinent au mieux les résultats expérimentaux.

Certains paramètres géométriques issus des nanotubes simulés sont reportés sur la Table 12 ci-dessus. Les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $\gamma$  sont cohérents par rapport à nos estimations sur les dimensions de la maille de l'imogolite (Table 3). Celle-ci est faiblement déformée par rapport à une maille hexagonale parfaite. Les nanotubes SiOH présentent un diamètre plus faible que les nanotubes GeOH qui est en accord avec la littérature [82, 94, 204]. Cette différence du diamètre peut s'expliquer par de simple considération géométrique : la longueur des liaisons chimiques  $d_{GeO}^0$  est plus grande que  $d_{SiO}^0$ . La taille des tétraèdres  $O_3XY$  est donc plus grande pour les nanotubes GeOH que les nanotubes SiOH. Le feuillet d'octaèdres d'aluminium doit se courber davantage pour que les tétraèdres puissent se positionner sur les cavités octaédriques dans le cas des nanotubes de SiOH par rapport à leurs équivalents GeOH. De plus, l'épaisseur de la paroi  $\Delta R$  est plus grande dans le cas des nanotubes méthylés à cause de la dimension des groupements internes. Un point intéressant à relever est le fait que le rayon augmente lorsqu'on substitue les groupements OH par des groupements  $CH_3$  dans le cas des nanotubes à base de silicium alors que la tendance est inversée pour les nanotubes à base de germanium. Ce résultat est en accord avec les analyses réalisées précédemment sur la diffusion des rayons X pour des petites valeurs de  $Q$  [82] et pourrait traduire des mécanismes d'enroulement différent entre Si et Ge. Pour les nanotubes silicium, l'enroulement est essentiellement conditionné par la géométrie et



les longueurs de liaisons chimiques. C'est aussi pour cette raison que les simulations *ab initio* présentent un minimum d'énergie associé à une chiralité proche de celle obtenue à partir des expériences sur les SiOH et SiCH<sub>3</sub>. A l'inverse, dans le cas des nanotubes GeOH et GeCH<sub>3</sub>, les tétraèdres sont plus gros que l'espace disponible au niveau des lacunes octaédriques du feuillet d'aluminium. Par conséquent, l'enroulement de ces nanotubes ne peut pas s'expliquer par des considérations purement géométriques. Il semble que le mécanisme sous-jacent provienne du milieu réactionnel, des groupements internes et de l'interaction entre ces deux acteurs.

#### *F.4.a. Effet de la longueur*

La dernière colonne de la Table 12 donne la longueur du nanotube considéré permettant d'obtenir le meilleur accord avec les diffractogrammes expérimentaux. Ce paramètre n'intervient pas dans la procédure de minimisation géométrique mais il doit tout de même être fixé pour calculer les diagrammes de diffusion des rayons X. Pour cela, nous nous sommes aidés des pics de périodicité. En effet, nous avons vu sur la Figure 37 que la longueur des nanotubes avait un impact sur la forme des pics de périodicité. Sur cette base, nous avons fixé la longueur des nanotubes d'imogolite à  $200 \text{ \AA}^{-1}$  avant d'exécuter la procédure de minimisation géométrique. Cette longueur est en accord avec les observations de microscopie électronique pour les nanotubes méthylés mais plus faible pour les nanotubes hydroxylés [82]. Cette différence n'est pas incompatible car il s'agit d'une longueur de cohérence<sup>a</sup> qui peut être plus faible que la longueur réelle des nanotubes à cause du désordre atomique ou des lacunes dans le système. Ce dernier point dépend fortement de l'état de l'échantillon.

Une fois que tous les autres degrés de liberté du système ont été déterminés à l'issue de la procédure d'affinement du diffractogramme, nous avons procédé à une vérification et une optimisation de la longueur des nanotubes.

---

a. Longueur caractéristique sur laquelle la diffusion est cohérente et peut amener à des interférences.



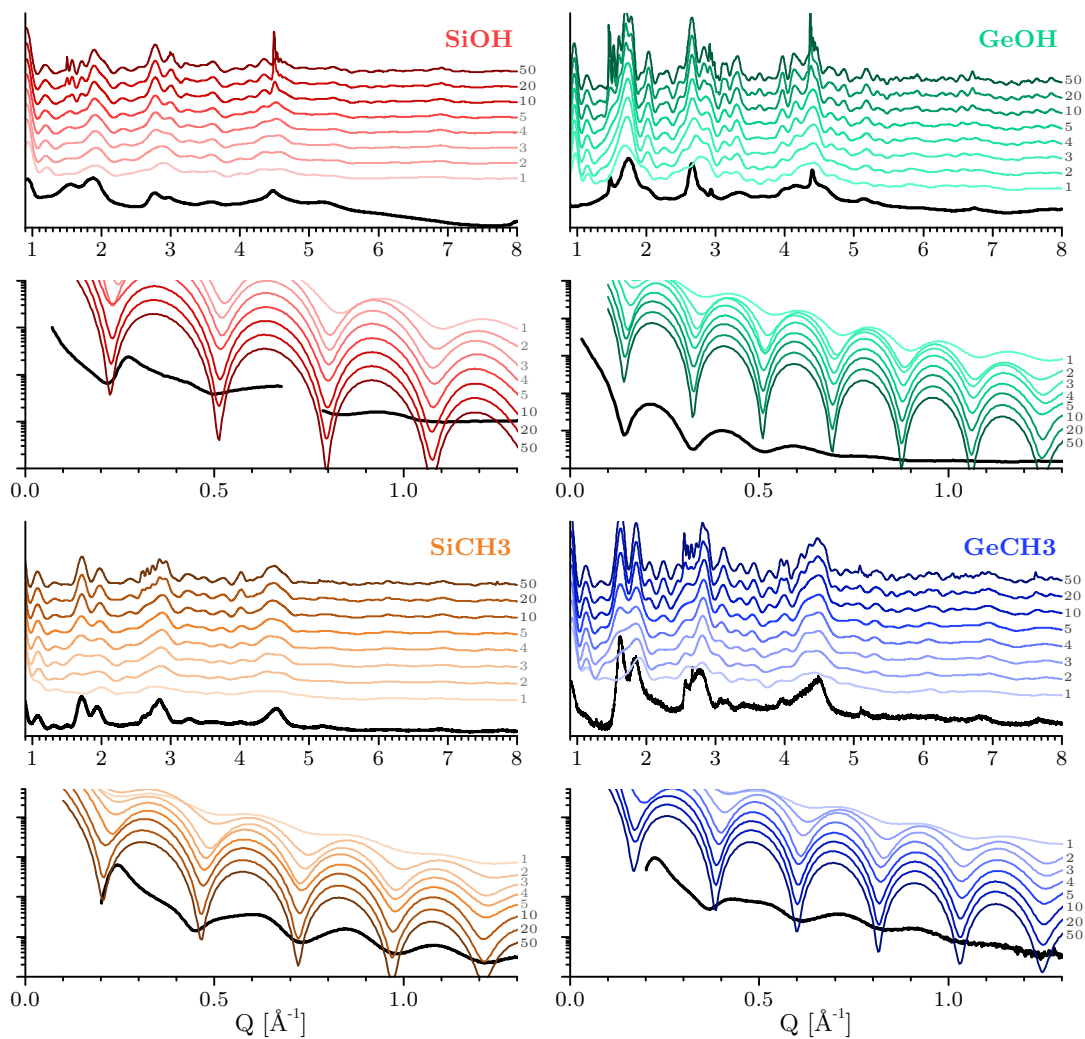


FIGURE 57 – Diagrammes de diffusion des rayons X calculés à partir de nanotubes d’imogolite SiOH (en rouge), GeOH (en turquoise), SiCH<sub>3</sub> (en orange) et GeCH<sub>3</sub> (en bleu) en fonction de leur longueur  $L$ . La longueur  $L$  est donnée en nombre  $N$  de périodes axiales  $T_z$  ( $L = N \times T_z$ ) sur la droite des courbes. Les courbes noires sont les courbes expérimentales correspondantes.

La Figure 57 montre que le meilleur compromis entre les simulations et les expériences est obtenu avec des nanotubes de longueur  $L = 10 \times T$  pour les nanotubes hydroxylés et  $L = 20 \times T$  pour leurs équivalents méthylés. Bien que certaines modulations simulées paraissent trop marquées (intensité trop forte du doublet à  $4.2 \text{ \AA}^{-1}$  ou trop faible pour le troisième pic de périodicité dans le cas des nanotubes GeOH), ces oppositions peuvent s’expliquer par un désordre anisotrope dans les échantillons. Pour expliquer l’exemple précédent sur le GeOH, on pourrait imaginer un désordre local plus important qu’un désordre global.

Ceci étant dit, les nanotubes d’imogolite ne sont pas monodisperses en longueur [82, 167] et jusqu’à présent nous n’avons pas tenté de déterminer une distribution de longueur car cela aurait amené inévitablement à une surparamétrisation du problème. Ainsi, jusqu’à présent, lorsque nous parlons d’une longueur de nanotube, il s’agissait d’une moyenne. Comme pour la chiralité (voir Figure 36), la possibilité que certains

paramètres géométriques soient distribués ne peut être écartée. Par exemple, changer le rayon interne et externe de 0.1 ou 0.2 Å modifie assez peu le diffractogramme simulé. On considère ainsi que ces paramètres sont distribués autour des valeurs données dans la Table 12 avec une incertitude caractéristique de 0.1 à 0.2 Å.

#### F.4.b. Distribution sur le paramètre chiral $N$

Un autre exemple de distribution possible est sur le paramètre chiral  $N$ , à ne pas confondre avec l'étude réalisée sur la chiralité (ou sur la direction du vecteur chiral, voir Figure 36). En fixant les rayons interne et externe à ceux déterminés précédemment (voir Table 12), il est possible d'introduire une distribution sur  $N$ . Pour illustrer cela, on considère l'intensité diffusée suivante :

$$I(Q) = pI_N(Q) + \frac{(1-p)}{2}(I_{N-1}(Q) + I_{N+1}(Q))$$

avec  $p$  un paramètre compris entre 0 et 1 et qui caractérise la dispersion autour du paramètre chiral  $N$  issue de la procédure géométrique. La Figure 58 présente l'évolution des courbes de diffusion en fonction de  $p$ .

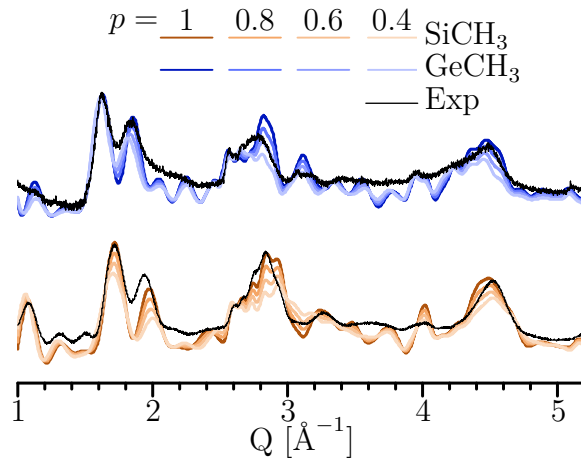


FIGURE 58 – Diagramme de diffusion X calculé pour une poudre de nanotubes d'imogolite méthylée avec une distribution en chiralité.

On ne peut exclure la présence d'une faible proportion de nanotubes  $(N-1, N-1)$  et  $(N+1, N+1)$  avec les nanotubes  $(N, N)$  (l'intensité calculée pour  $p = 0.8$  est en assez bon accord avec les diagrammes expérimentaux).

#### F.4.c. Choix des constantes du potentiel

Un dernier point important concerne les valeurs des paramètres du potentiel semi-empirique (voir Table 10). La valeur exacte des constantes de ressort ne pouvait pas être obtenue de manière univoque à partir de la littérature. Néanmoins, le choix de ces valeurs n'a que très peu d'impact sur les résultats de l'étude. En effet, nous avons quantifié l'impact du choix des constantes harmoniques sur les résultats en associant un paramètre de déviation aléatoire  $\alpha^i$  aux constantes de force  $k_0^i$  :

$$k^i = k_0^i(1 + \alpha^i)$$

où  $i$  fait référence à une liaison ou un angle entre liaisons.  $k_0^i$  est la constante de force harmonique de référence correspond à la liaison  $i$ .  $\alpha^i$  est un paramètre aléatoire tiré à partir d'une distribution gaussienne centrée sur 0 et de largeur égale à 20 % de  $k_0^i$ . 1000 ensembles de paramètres  $\{\alpha^i\}$  ont été échantillonnés. Pour chacun, la structure minimisant l'énergie géométrique et le diagramme de diffusion des rayons X correspondant ont été calculés. La Figure 59 montre l'enveloppe contenant l'ensemble des 1000 courbes simulées. On constate que même avec une déviation standard relativement large (20 %), l'enveloppe reste très fine. Ainsi, le choix des constantes harmoniques affecte de manière très limitée l'analyse des données.

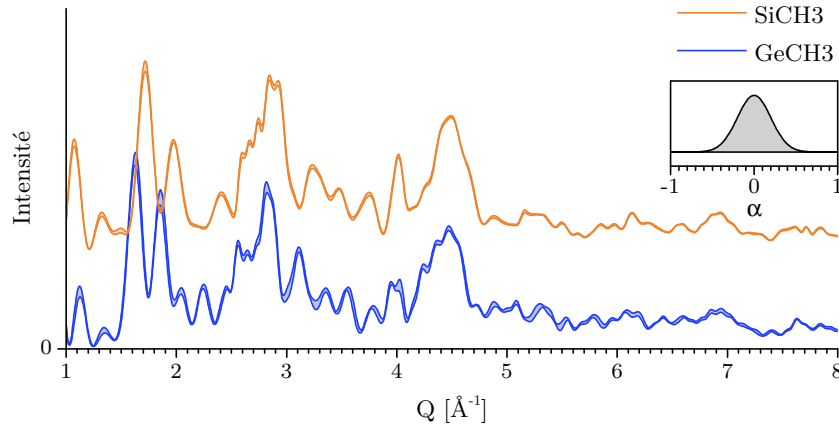


FIGURE 59 – Enveloppe contenant l'ensemble des diagrammes de diffusion des rayons X calculé à partir de structure d'imogolite  $\text{SiCH}_3$  et  $\text{GeCH}_3$  dont l'énergie géométrique est minimale. La minimisation a été réalisée avec les paramètres  $R_i$ ,  $R_e$ ,  $T$  et  $N$  fixés (voir Table 12) et avec une déviation standard de 20 % sur les constantes harmoniques (voir encart).

## G. CONCLUSION

Les nanotubes d'imogolite ouvrent de nombreuses perspectives applicatives et fondamentales [177]. Pourtant le manque de connaissance quant à leurs structures atomiques freine les études portant sur leurs propriétés. Cette méconnaissance s'explique essentiellement par la nature complexe de la structuration atomique de ces objets avec un nombre important d'atomes par maille associé aux symétries non triviales de leur structure.

Malgré cette complexité, ces nanotubes présentent un ordre à longue distance permettant d'étudier quantitativement *in fine* leurs structures par diffusion des rayons X. Pour appréhender correctement ces expériences, nous avons cherché à caractériser théoriquement et numériquement l'espace réciproque généré par la diffusion des rayons X sur des nanotubes plus ou moins désorientés.

Nous avons ensuite mis au point un modèle semi-empirique basé sur des contraintes géométriques simples. Ce modèle nous a permis d'éliminer un grand nombre de degrés de liberté du problème pour finalement nous concentrer sur un jeu de paramètres pertinents au vu des expériences et des faiblesses du modèle.

En utilisant ce modèle et sur la base des études numériques, nous avons finalement réussi à obtenir un accord sans précédent entre expérience et simulation. Au-delà de la résolution structurale de 4 types de nanotubes d'imogolite, nous avons également pu mettre en évidence un nouveau mode d'enroulement original pour ces objets lorsque les groupements hydroxyles de la cavité interne sont substitués par des fonctions méthyles.

Il faut néanmoins garder en tête que ces résultats portent sur un nanotube d'imogolite « moyen » et que l'on ne peut exclure que les paramètres géométriques des imogolites présentent une dispersion. Sur la seule base d'un diffractogramme poudre, il nous est difficile de quantifier cette dispersion sans se risquer à surparamétriser le problème. La prochaine étape serait donc d'étudier la structure d'un nanotube d'imogolite individuel par cryodiffraction électronique. Cette étude permettrait par exemple de savoir si ces objets s'enroulent tous de la même façon et de manière achirale ou si certains d'entre eux s'écartent de ce modèle.

## Résumé

Dans ce chapitre, nous avons déterminé la **structure atomique des nanotubes d'imogolite** SiOH, SiCH<sub>3</sub>, GeOH et GeCH<sub>3</sub> :

- ◆ Nous avons identifié et caractérisé les **symétries** hélicoïdales et de révolution des nanotubes d'imogolite. Les **degrés de liberté** du système atomique ont ainsi pu être identifiés.
- ◆ Sur cette base, nous discutons des caractéristiques des nanotubes dans l'**espace réciproque**, d'abord pour un tube unique, puis pour une assemblée de nanotubes présentant toutes les orientations autour d'un axe, dans un plan et enfin à trois dimensions. Nous avons ainsi pu identifier les informations géométriques qui restent accessibles à la suite des désorientations successives et discuter des informations présentes sur un diagramme de diffusion des rayons X par une poudre de nanotubes.
- ◆ À partir des diffractogrammes sur poudre à grands vecteurs d'onde (**WAXS**), les **périodes** des différents types d'imogolites ont été déterminées et une modification de la **chiralité** associée à la méthylation des nanotubes a été mise en évidence pour la première fois : les nanotubes SiOH et GeOH sont **zigzag** alors que les nanotubes SiCH<sub>3</sub> et GeCH<sub>3</sub> sont **armchair**.
- ◆ Le nombre de degrés de liberté à affiner restant important, malgré l'utilisation des symétries des nanotubes, pour déterminer la structure des imogolites à partir d'un diffractogramme poudre, nous avons introduit un modèle énergétique semi-empirique. Le rayon interne, externe et le paramètre chiral des nanotubes d'imogolite ont été ajustés sur la base d'un diffractogramme poudre alors que les autres paramètres du système sont obtenus par **minimisation énergétique**.
- ◆ Grâce à cette procédure originale et **transférable** à d'autres nanotubes à stœchiométrie complexe, nous avons résolu quantitativement la structure des nanotubes d'imogolite SiOH, SiCH<sub>3</sub>, GeOH et GeCH<sub>3</sub> avec un degré de précision qui n'avait pas été atteint jusqu'à présent.

# Chapitre III

## Transformation en température des nanotubes d'imogolite

### Sommaire

---

A	Introduction . . . . .	<b>82</b>
B	Les échantillons étudiés . . . . .	<b>85</b>
C	Étude de l'organisation à longue distance . . . . .	<b>87</b>
C.1	Formation d'une phase lamellaire à haute température? . . . . .	87
C.2	Transformation en mullite à 1000°C . . . . .	96
D	RMN . . . . .	<b>98</b>
D.1	Principe de la spectroscopie RMN . . . . .	98
D.2	Les mesures réalisées . . . . .	100
D.3	Évolution de l'environnement local de l'aluminium . . . . .	101
E	Structure fine d'absorption de rayons X . . . . .	<b>106</b>
E.1	Principe de la spectroscopie d'absorption X . . . . .	106
E.2	Structure fine du coefficient d'absorption X . . . . .	107
E.3	XANES au seuil K de l'aluminium . . . . .	108
E.4	EXAFS au seuil K du germanium . . . . .	118
F	Discussion des résultats obtenus par les différentes méthodes . . . . .	<b>122</b>
G	Conclusion . . . . .	<b>123</b>
	Résumé . . . . .	<b>125</b>

---

## A. INTRODUCTION

Le traitement thermique est l'une des méthodes les plus communément utilisées pour modifier la structure, la porosité et les propriétés de réactivité de surface des minéraux argileux d'un point de vue fondamental mais également pour des applications industrielles [205]. Dans ce contexte, la détermination des températures de déshydratation et de déshydroxylation et l'étude des transformations structurales associées s'avèrent primordiales. Heller-Kallai [206] identifie trois étapes dans la modification structurale des minéraux argileux.

1. Une première étape liée à la déshydratation conduisant généralement à une diminution de la porosité des échantillons et à une réduction de l'espace interfeuillelet entre les nanoparticules d'argile.
2. Une seconde étape associée à la déshydroxylation conduisant à une altération majeure des structures cristallines.
3. Une dernière étape impliquant la modification de l'organisation atomique à longue distance et résultant parfois en une re-cristallisation.

Avant cette ultime étape de re-cristallisation, la transformation des minéraux argileux peut passer par une étape intermédiaire, assez mal définie d'un point de vue de l'organisation structurale. Prenons par exemple la kaolinite qui est un minéral argileux bidimensionnel de formule chimique  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  de type 1 : 1, c'est-à-dire qu'un feuillet de kaolinite est formé d'une couche d'aluminium sous forme octaédrique et d'une couche de tétraèdres de silicium. Contrairement à l'imogolite, les tétraèdres sont orientés de manière à ce que leur pointe soit dirigée vers la couche octaédrique. À haute température, la kaolinite se re-cristallise sous forme de mullite [207], un autre silicate d'aluminium de formule chimique  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  qui ne s'organise pas en feuillet et dans lequel les atomes de silicium sont sous formes tétraédriques alors que les atomes d'aluminium sont en configuration octaédriques ou tétraédriques. Entre temps, l'argile passe par un état intermédiaire à l'issue de la déshydroxylation appelé métakaolinite [207]. Faisant le lien entre deux organisations structurales différentes (kaolinite et mullite), la métakaolinite a été largement étudiée [206, 208]. Mais outre l'intérêt fondamental de ces études (caractériser la transformation structurale de la kaolinite), la métakaolinite se révèle être un matériau aux propriétés intéressantes tant pour la catalyse [209, 210], l'augmentation de la durabilité et l'amélioration des propriétés mécaniques des ciments [211] que la synthèse de zéolites [212, 213].

Cette évolution structurale en fonction de la température n'est pas limitée qu'aux argiles bidimensionnelles. Récemment, deux études indépendantes se sont intéressées à la caractérisation structurale des phases formées lors du traitement thermique (*i*) de nanotubes d'hallloysite (équivalent d'un feuillet de kaolinite enroulé) [214] et (*ii*) des nanosphères d'allophane dont la structure atomique est localement très proche de celle des nanotubes d'imogolite  $\text{SiOH}$  [215]. Ces deux études proposent une approche multi-technique (diffusion des rayons X, spectroscopies infrarouge et à résonance magnétique nucléaire, microscopie électronique, spectroscopie d'absorption X) afin de comprendre les transformations de ces minéraux argileux en fonction de la température. En particulier, les auteurs ont mis en évidence la formation de phases amorphes dissociées à base de silicium et d'aluminium entre 500 et 900 °C.

Les nanotubes d'imogolite n'ont pas échappés à cette étude systématique en

température [216]. Comme dans les systèmes argileux mentionnés précédemment, le traitement thermique des imogolites conduit successivement à (i) une déshydratation des nanotubes d'imogolite, (ii) une modification de la structure de l'imogolite par déshydroxylation puis (iii) une transformation structurale vers une phase cristalline de type mullite pour des températures supérieures à 900 °C. Les températures mesurées par analyse thermogravimétrique (ATG) et rapportées dans la littérature pour la déshydratation, la déshydroxylation et la transformation en mullite sont présentées dans la Table 13. Les écarts de température peuvent s'expliquer par des conditions expérimentales différentes, avec des mesures effectuées dans l'air ou sous un flux de gaz inerte, avec des vitesses de chauffage différentes, etc.

Nanotube d'imogolite	$T_{H_2O}$	$T_{OH}$	$T_{exo}$	Références
SiOH naturel	120-180	385-435	940-995	[2, 39, 42, 49, 217, 218]
	~ 120	410	940-950	[60]
SiOH synthétique	120	360-400	990	[64, 67]
	100	320-360	990	[106, 218]
	120	~ 400	850	[219]
	120	350-400	nd	[3, 80, 220]
	40	330	nd	[81]
GeOH	120	400	nd	[67]
	65, 125	450	no	[86]
	55, 110	350	no	[105]

TABLE 13 – Comparaison des températures de déshydratation ( $T_{H_2O}$ ), de déshydroxylation ( $T_{OH}$ ) et de re-cristallisation ( $T_{exo}$ ) pour des nanotubes d'imogolite SiOH naturels et synthétiques et des nanotubes GeOH.

nd pour « non déterminé » indique que l'analyse thermogravimétrique n'a pas atteint des températures suffisamment élevées pour observer la re-cristallisation.

no pour « non observé » indique que la re-cristallisation n'a pas été observée malgré une température suffisante.

Malgré des similarités locales avec les allophanes, les nanotubes d'aluminosilicate semblent présenter une évolution structurale différente dans le domaine de déshydroxylation. Une phase amorphe a été observée par des mesures DRX sur des films d'imogolite traités thermiquement à 350 °C [151] ou autour de 500 °C [49], qui correspondrait à une dégradation partielle de la structure du nanotube. Sur la base d'expériences de RMN, MacKenzie *et coll.* [2] ont proposé que la déshydroxylation des nanotubes d'aluminosilicate impliquerait un dépliement des nanotubes d'imogolite.



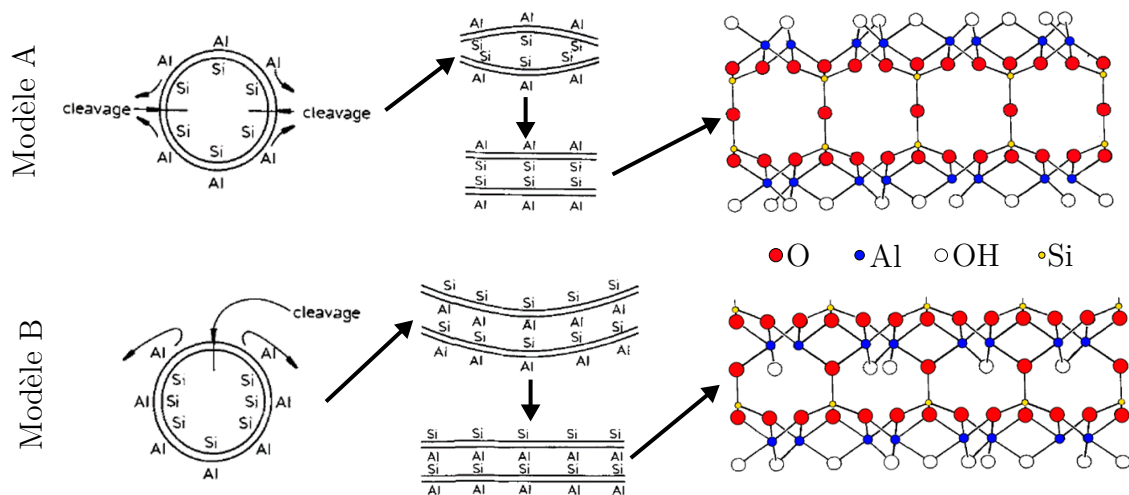


FIGURE 60 – Modèles de transformation en température des nanotubes d'aluminosilicate proposés par Mackenzie [2].

Dans cette étude, deux mécanismes possibles pour le dépliement du tube ont été proposés (voir Figure 60).

- Modèle A. Un écrasement du nanotube accompagné d'une ouverture de la paroi à ses deux extrémités, avec des pontages Si–O–Si entre les parois dépliées.
- Modèle B. Une ouverture de la paroi résultant en un dépliement du tube.

Le second modèle est considéré comme moins probable d'après les déplacements chimiques observés sur les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN)  $^{29}\text{Si}$  [2, 221]. Si les nanotubes d'imogolite sont organisés en fagot, le modèle B semble également incompatible avec l'encombrement inhérent à l'empilement hexagonal des nanotubes d'imogolite [65] comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre. Enfin, récemment, Zanzottera *et coll.* [3] ont observé une transformation irréversible vers une phase « lamellaire » aux alentours de 400 °C. Les auteurs l'expliquent par un effondrement de la structure des nanotubes d'aluminosilicate. Les expériences de diffusion des rayons X sur cette phase lamellaire montrent essentiellement les deux premières réflexions liées à la distance entre les couches. En se basant sur la valeur de la distance intercouche déduite de la DRX, les auteurs ont proposé un modèle structural où les nanotubes d'imogolite SiOH s'organise en feuillets mais avec avec des régions tubulaires résiduelles (Figure 61b). La Figure 61c reprend le modèle de Zanzottera *et coll.* [3] en mettant le schéma à l'échelle. Elle montre la difficulté d'allier l'effondrement des nanotubes selon Mackenzie *et coll.* [2] et l'organisation lamellaire.

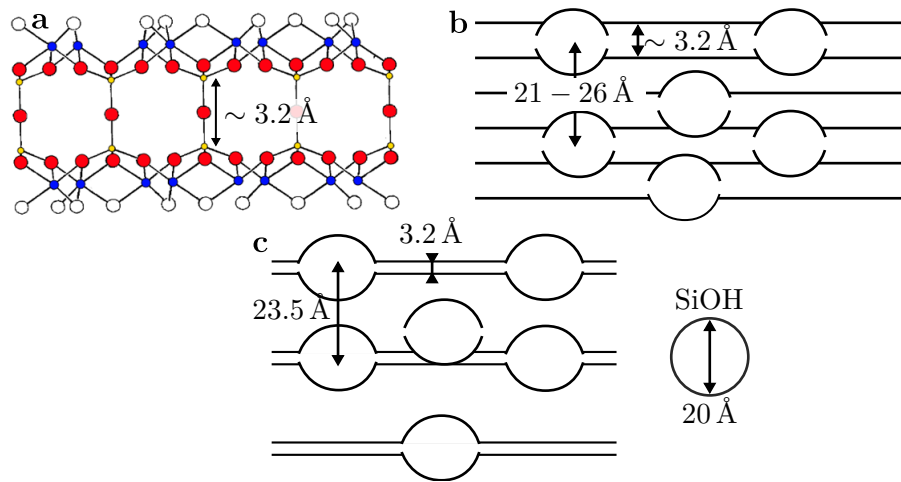


FIGURE 61 – (a) Modèle A de Mackenzie [2]. (b) Modèle d'organisation des nanotubes SiOH traité à haute température selon Zanzottera *et coll.* [3]. (c) Schéma à l'échelle. Le cercle à droite a un diamètre correspondant au diamètre moyen d'un nanotube SiOH.

Malgré ces différentes études, le mécanisme de formation de la phase intermédiaire et sa re-cristallisation en mullite au-delà de 900 °C [49] reste incompris.

Toutes les études précédentes sur la transformation en température des nanotubes d'imogolite ont été réalisées sur des aluminosilicates. La perspective d'une phase « métaimogolite » aux propriétés aussi intéressantes que celles des métakaolinites ou des métahalloysites, par exemple, dans l'amélioration des propriétés mécaniques des ciments [211, 222], nous a conduit à ré-examiner l'effet de la température sur les nanotubes d'imogolite. Nous avons centré nos études sur les nanotubes d'imogolite GeOH, assez peu étudiés dans ce cadre et qui peuvent être synthétisés avec une ou deux parois. Dans une première partie, nous présenterons les échantillons étudiés et nous étudions l'évolution de leur structuration à longue distance par des expériences de diffusion des rayons X *in situ* et *ex situ*. L'environnement local autour des atomes d'aluminium est ensuite étudié quantitativement par spectroscopie RMN *ex situ*. Enfin, une expérience originale d'absorption de rayons X au seuil K de l'aluminium (XANES) avec un contrôle *in situ* de la température nous a permis d'analyser l'évolution de la coordinence des atomes d'aluminium au cours de la transformation. Cette étude est complétée d'une expérience EXAFS au seuil K du germanium, *in situ* aussi, pour étudier l'évolution de la structure et la géométrie des tétraèdres GeO<sub>4</sub>.

## B. LES ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS

Nous avons vu précédemment que les nanotubes GeOH peuvent être synthétisés sous forme de nanotubes à simple paroi (SW) ou à double paroi (DW). De plus, nous avons récemment mis en évidence que la charge de surface des imogolites peut être utilisée pour contrôler l'auto-organisation des nanotubes SW [98] et DW [223] en fagots. Ainsi, quatre échantillons ont été étudiés en parallèle (Figure 62) :

- Des nanotubes GeOH à simple paroi non fagotés (SW).
- Des nanotubes GeOH à simple paroi fagotés (SW<sub>b</sub>)
- Des nanotubes GeOH à double paroi non fagotés (DW)

— Des nanotubes GeOH à double paroi fagotés ( $DW_b$ )

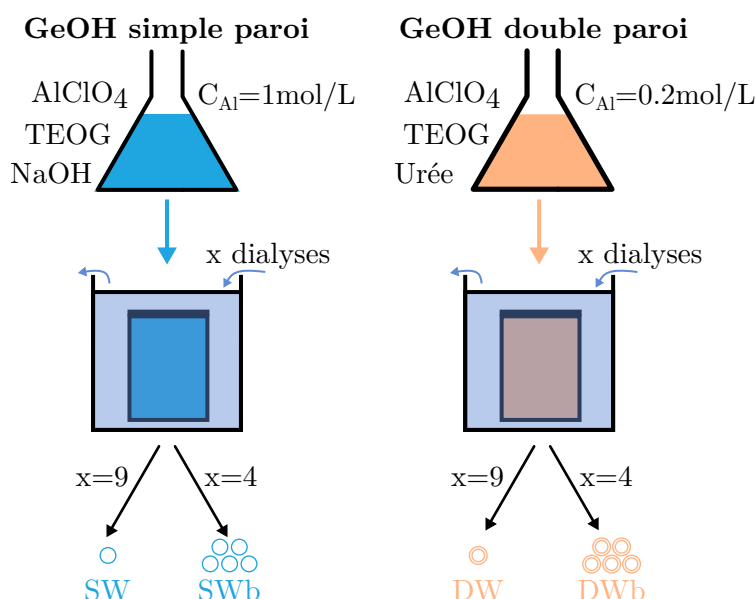


FIGURE 62 – Présentation schématique des 4 échantillons étudiés dans ce chapitre. La représentation des différents échantillons par des cercles bleus et oranges sera reprise dans certaines figures de ce chapitre.

A l'issue de leur synthèse, les échantillons sont en suspension dans l'eau. Les suspensions ont ensuite été évaporées à température ambiante pendant une semaine dans des coupelles en polystyrène pour obtenir des films auto-supportés [224]. Ces films ont été utilisés pour les mesures *in situ* réalisées au synchrotron (diffusion des rayons X et spectroscopie d'absorption X). Pour toutes les autres expériences, les films ont été réduits en poudre par broyage dans un mortier en agate. Ces échantillons ont ensuite été préalablement chauffé *ex situ* à différentes températures (300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000 °C) pendant 2 h dans un four à moufle (Thermolyne 6000) et sous air en vu des expériences de diffusion des rayons X *ex situ*.

Une première étape de caractérisation en température a été l'analyse thermogravimétrique (ATG) [65]. Les quatre différent types d'échantillons ont été ainsi analysés (voir Figure 63).

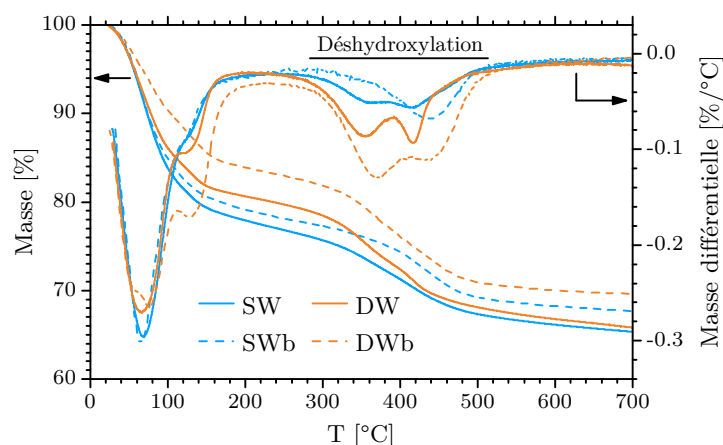


FIGURE 63 – Analyses thermogravimétriques des 4 échantillons avec une rampe température de 5 °C/min. Les courbes décroissantes correspondent à la perte de masse de l'échantillon (axe à gauche) alors que les autres courbes sont les masses différentielles (axe de droite). Les données proviennent de la thèse d'Amara [65].

Une première perte de masse importante est observée en dessous de 200 °C. Elle est due à la déshydratation des nanotubes d'imogolite qui n'est pas étudiée dans ce chapitre mais qui sera exploitée au chapitre IV. Entre 300 et 500 °C, on observe une deuxième perte de masse dans les échantillons correspondant à la déshydroxylation des nanotubes GeOH<sup>a</sup> et à la transformation des nanotubes vers la phase intermédiaire qui nous intéresse. Notons que la température de déshydroxylation est en accord avec les nombreuses expériences réalisées sur les nanotubes SiOH [2, 3, 39, 49, 67, 79, 220] et GeOH à simple [86] et double paroi [105]. Le profil de la courbe ATG est légèrement différent entre les 4 échantillons mais ils présentent tous une étape de déshydroxylation sur une gamme en température relativement large.

## C. ÉTUDE DE L'ORGANISATION À LONGUE DISTANCE

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que la diffusion des rayons X est une technique très efficace pour étudier la structure des imogolites. Ainsi, des expériences de diffusion des rayons X ont été réalisées sur les 4 échantillons avec un traitement thermique des échantillons *in situ* ou *ex situ*.

### C.1. Formation d'une phase lamellaire à haute température?

#### C.1.a. Expériences de diffusion des rayons X sur DIFFABS

Nous avons réalisé une première série d'expériences sur la ligne de lumière DIFFABS du synchrotron SOLEIL (voir le chapitre II, sous-partie E.2). Cet instrument permet de réaliser à la fois des expériences de diffusion des rayons X et des mesures de spectroscopie d'absorption de rayons X.

a. Les courbes ATG présentent parfois deux pertes de masses entre 300 et 500 °C. L'une d'elle provient de la déshydroxylation des imogolites. L'autre est attribuée à des transformations des ions résiduels mais cela reste encore à confirmer. Ce point ne sera pas discuté ici car l'ATG n'est pas une technique centrale dans ce chapitre.

Les mesures de diffusion des rayons X ont été réalisées à 11 keV en utilisant un monochromateur Si(111) à double cristal. Les films de nanotubes d'imogolite ont été montés sur un four Anton Paar DHS900 fonctionnant à l'air libre et permettant d'atteindre une température de 700 °C (voir Figure 64). Pour chaque échantillon, les mesures de diffusion des rayons X ont été réalisées au cours de la rampe de montée en température (mode « FlyScan »). La vitesse de chauffage était fixée à 2 °C/min jusqu'à atteindre certains paliers (100, 200, 300, 400, 450, 500, 600 et 700 °C) auxquels des mesures d'absorption X ont été effectuées. Un détecteur bidimensionnel de type « MAR » (modèle CCD SX 165) a été utilisé en géométrie de réflexion (voir Figure 64) pour mesurer le profil de diffusion sur une gamme en  $Q$  allant de 0.1 à 4 Å<sup>-1</sup>. Simultanément, un détecteur SDD permet d'enregistrer les spectres d'absorption X en mode fluorescence avec une résolution en énergie  $\Delta E/E \sim 10^{-4}$ .

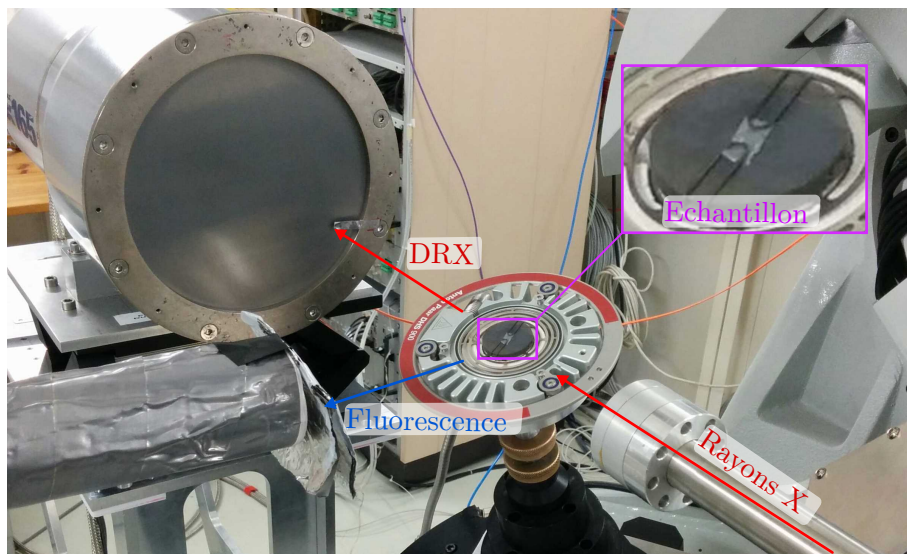


FIGURE 64 – Photographie de la zone d'acquisition de la ligne DIFFABS. L'échantillon, ici un film de nanotube d'imogolite, est placé sur une plaque chauffante (voir encart).

Comme mentionné précédemment, les expériences de diffusion des rayons X *in situ* ont été réalisées sur des films autosupportés de nanotubes d'imogolite. Nous avons déjà parlé de l'organisation des nanotubes sous cette forme dans le chapitre II. Pour rappel, dans un film, les nanotubes d'imogolite présentent une désorientation bidimensionnelle. Leur axe est situé préférentiellement dans le plan du film, sans orientation particulière dans ce plan et les nanotubes présentent aussi toutes les orientations autour de leur axe (voir Figure 65a). Pour simplifier l'analyse, nous ne considérons pas la distribution hors plan des nanotubes.

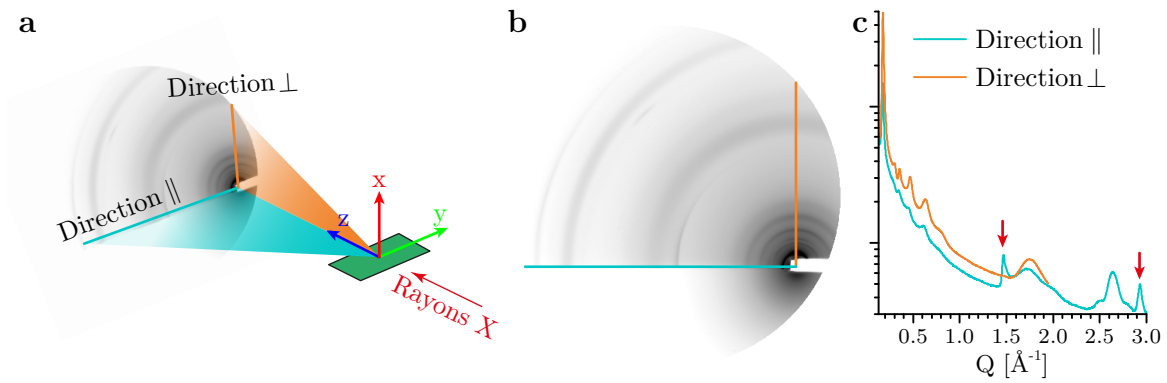


FIGURE 65 – (a) Schéma de principe de l’expérience de diffusion des rayons X sur DIFFABS. Le film de nanotubes est représenté en vert. Les directions parallèle et perpendiculaire aux plans du film sur le détecteur sont représentées en turquoise et en orange. (b) Image de diffusion des rayons X obtenue sur DIFFABS pour un film de nanotubes  $SW_b$  représentée avec une échelle de gris logarithmique. Les intensités les plus grandes sont les plus foncées. (c) Diffractogrammes le long des directions  $\parallel$  et  $\perp$ . Les flèches rouges indiquent les pics de périodicité du nanotubes.

Dans ces conditions, il y a deux directions de diffusion des rayons X non équivalentes qu’il est intéressant d’étudier (voir Figure 65) :

- La direction perpendiculaire au film notée  $\perp$  qui donne des informations sur la structuration atomique des nanotubes suivant la direction radiale de l’objet ou sur l’organisation des nanotubes en fagots.
- Une direction parallèle au film notée  $\parallel$  qui inclus des informations organisationnelles suivant toutes les directions de l’objet.

C’est pour cette raison que l’on observe le pic périodicité suivant la direction  $\parallel$  et non pas suivant la direction  $\perp$  (voir pics asymétriques autour de  $1.5 \text{ \AA}$  et  $3.0 \text{ \AA}$  sur la Figure 65c, qui sont indiqués avec des flèches rouges).

### *C.1.b. Transformation structurale des SW*

La Figure 66 présente l’évolution des diffractogrammes suivant la direction  $\parallel$  et  $\perp$  pour l’échantillon SW en fonction de la température.

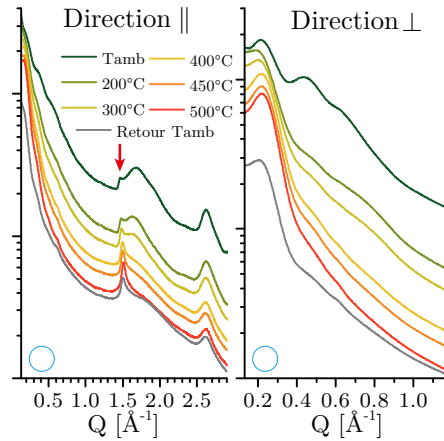


FIGURE 66 – Diffractogrammes d’un film de nanotubes d’imogolite SW chauffé à différentes températures, suivant les directions  $\parallel$  et  $\perp$  au film. L’intensité diffusée est représentée en échelle logarithmique et les courbes sont tracées en décalé pour améliorer la lisibilité des résultats.

Nous commençons par étudier l’évolution de l’intensité diffusée par l’échantillon SW car sa structure a déjà été étudiée en détail dans le chapitre précédent. Sur la Figure 66, à température ambiante, on reconnaît le profil de l’intensité diffusée par un nanotube d’imogolite. Jusqu’à  $1.0 \text{ \AA}^{-1}$ , le diffractogramme dans la direction  $\perp$  présente des oscillations provenant du facteur de forme cylindrique des imogolites. Autrement dit, ces oscillations sont directement reliées à l’aspect tubulaire de l’objet [82]. Autour de  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$ , suivant la direction  $\perp$ , on distingue le premier pic asymétrique caractéristique de la périodicité du nanotube (pic (002), flèche rouge sur la Figure 66). Juste après (vers  $1.7 \text{ \AA}^{-1}$ ), on trouve la modulation large provenant du plan de diffraction  $l = 1$  (voir Figure 67). Enfin, toujours suivant la direction  $\perp$ , on identifie la modulation autour de  $2.8 \text{ \AA}^{-1}$  à une contribution du plan  $l = 3$  (voir Figure 67).

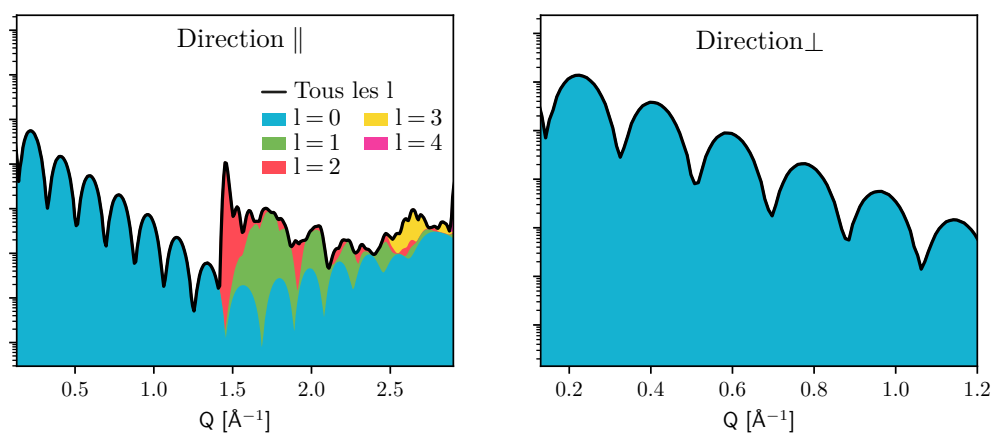


FIGURE 67 – Simulation de la diffusion des rayons X par un film de nanotubes SW suivant la direction  $\parallel$  et  $\perp$ . Les nanotubes simulés ont une longueur de  $100 \text{ \AA}$  et leur structure atomique est celle obtenue dans le chapitre II.

Des simulations numériques sur des nanotubes d’aluminosilicate ont montré qu’ils étaient facilement déformables [96, 115, 225]. Ces simulations, réalisées pour des



nanotubes individuels ou assemblés en petits fagots, montrent une ovalisation de leur base. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la constante de raideur associée à la liaison GeO est du même ordre de grandeur que celle associée à la liaison SiO. On s'attend donc à ce que les nanotubes d'imogolite GeOH soient autant déformables. Cela permet d'expliquer le fait que les oscillations jusqu'à  $1.0 \text{ \AA}^{-1}$  observées sur les courbes expérimentales soient si atténuées par rapport à celles simulées à partir d'un nanotube parfaitement cylindrique. Une étude complète de ces déformations a été réalisée dans le chapitre V de la thèse de Mohamed Sallah Amara [65].

Tous les films de nanotubes d'imogolite ont été obtenus par séchage de la solution de synthèse à température ambiante. Il y a donc encore de l'eau dans les nanotubes d'imogolite. On peut facilement concevoir le fait qu'un tube rempli d'eau est moins déformable qu'un tube sec. C'est pourquoi on observe une diminution des oscillations pour  $Q < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  entre  $T_{amb}$  et  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . En effet, les nanotubes d'imogolite se déshydratent totalement à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  [86, 220]. Ils se déforment ainsi plus facilement. Suivant la direction  $\perp$  (Figure 67), on observe un décalage significatif du premier maximum autour de  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  ce qui est un autre signe de la modification de l'aspect tubulaire des tubes à la suite de la déshydratation.

La seconde modification des courbes de diffusion des rayons X intervient entre  $300$  et  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . En effet, on remarque que la modulation autour de  $1.7 \text{ \AA}^{-1}$  perd une grande partie de son intensité. Au contraire, la modulation à  $2.8 \text{ \AA}^{-1}$  et le pic asymétrique restent inchangés jusqu'à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'interprétation quantitative de ce résultat n'a pas encore été menée à bien. Nous nous contentons ici de souligner une modification de la structure du nanotube.

En résumé, les courbes de diffusion des rayons X obtenues sur DIFFABS pour le film de SW mettent en évidence une modification de l'aspect tubulaire des nanotubes lors de leur déshydratation. La déshydroxylation du nanotube a lieu entre  $300$  et  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  et est accompagnée d'une modification du diagramme de diffusion des rayons X aux grands angles. Néanmoins, la DRX montre aussi que les nanotubes SW conservent leur périodicité axiale jusqu'à, au moins,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### *C.1.c. Transformation structurale des DW*

Nous n'avons pas encore eu l'occasion d'étudier la structure des nanotubes GeOH double paroi dans ce manuscrit de thèse. Les courbes de diffusion des rayons X pour les nanotubes à double paroi présentent un rebond autour de  $0.6 - 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  contrairement à celles provenant des nanotubes à simple paroi. Ce rebond traduit les interférences entre les deux parois du tube. Dans le cas de nanotubes de carbone à plusieurs parois, Cambedouzou *et coll.* [226] ont étudié de manière détaillée la fonction enveloppe des oscillations et montré que sa largeur et sa position dépendent du nombre de parois, du diamètre moyen et de la distance interparoi. Nous pouvons mettre en évidence ce résultat en séparant la contribution des deux parois dans l'intensité diffusée. En effet, l'intensité diffusée  $I_{DW}(\vec{Q})$  par un nanotube DW orienté s'écrit en fonction de l'amplitude complexe diffusée par la première paroi  $A_{DW}^1(\vec{Q})$  et la seconde paroi  $A_{DW}^2(\vec{Q})$



de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
I_{DW} &= \left| A_{DW}^1 + A_{DW}^2 \right|^2 \\
&= \underbrace{\left| A_{DW}^1 \right|^2}_{I_{DW}^1} + \underbrace{\left| A_{DW}^2 \right|^2}_{I_{DW}^2} + \underbrace{\left( A_{DW}^1 A_{DW}^{2*} + A_{DW}^2 A_{DW}^{1*} \right)}_{I_{DW}^{1 \times 2}}
\end{aligned}$$

En intégrant ces composantes autour de l'axe du nanotube ( $z$ ) puis autour d'un axe perpendiculaire ( $x$ ) de manière à simuler la désorientation des nanotubes dans un film, nous pouvons mettre en évidence la composante d'interférence  $I_{DW}^{1 \times 2}$  entre les deux nanotubes (voir Figure 68).

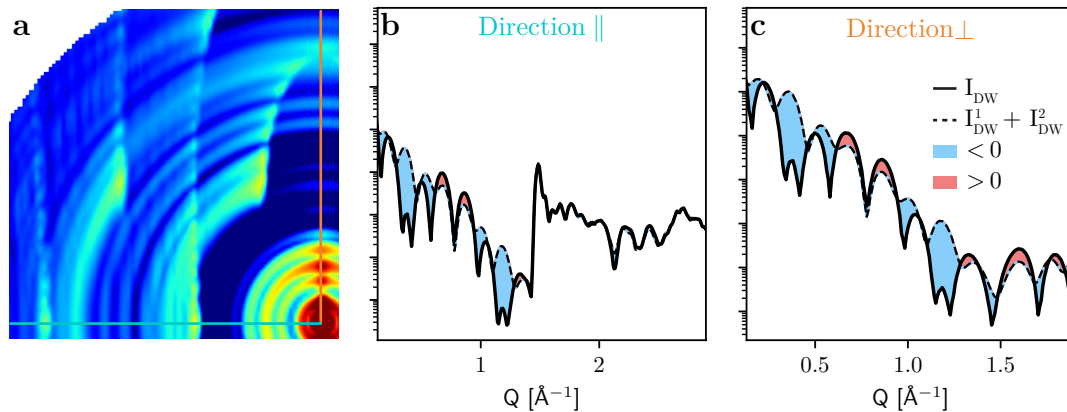


FIGURE 68 – (a) Simulation de la diffusion des rayons X par un film de nanotubes DW en reproduisant la géométrie de DIFFABS. L'intensité est représentée par une échelle de couleur logarithmique allant du bleu au rouge. Intensité diffusée suivant la direction  $\parallel$  (b) et  $\perp$  (c) en échelle logarithmique. La zone en bleu indique que la composante  $I_{DW}^{1 \times 2}$  est négative alors que la zone en rouge indique que la composante est positive.

Pour simuler ces composantes (Figure 68), l'organisation atomique au sein des nanotubes DW a été estimée sur la base de la thèse de M.S. Amara [65]. Les nanotubes interne et externe ont été minimisés géométriquement et séparément (via la procédure décrite dans le chapitre précédent) avec les paramètres suivants :

	$(n_1, n_2)$	$R_i[\text{\AA}]$	$R_e[\text{\AA}]$	$T[\text{\AA}]$	$L[\text{\AA}]$
Nanotube interne	(15,0)	8.3	13.1	8.56	100
Nanotube externe	(25,0)	16.3	21.1	8.45	100

TABLE 14 – Paramètres structuraux utilisés dans la minimisation géométrique des deux parois.

La Figure 69 présente les résultats de la diffusion des rayons X sur le film DW en fonction de la température. La déshydratation entre  $T_{amb}$  et  $200^\circ\text{C}$  entraîne une légère atténuation des oscillations pour  $Q < 0.8 \text{\AA}^{-1}$ . Le rebond autour de  $0.6-0.8 \text{\AA}^{-1}$  est aussi affecté par la déshydratation. Cela peut s'expliquer par des déformations des nanotubes interne et externe, qui affecte les interférences entre ces deux parois. D'autre part, l'intensité du rebond diminue progressivement à  $350^\circ\text{C}$ , quand l'échantillon est gardé à

cette température plus d'une heure. Cette évolution montre que l'aspect cinétique de la transformation en température peut être important.

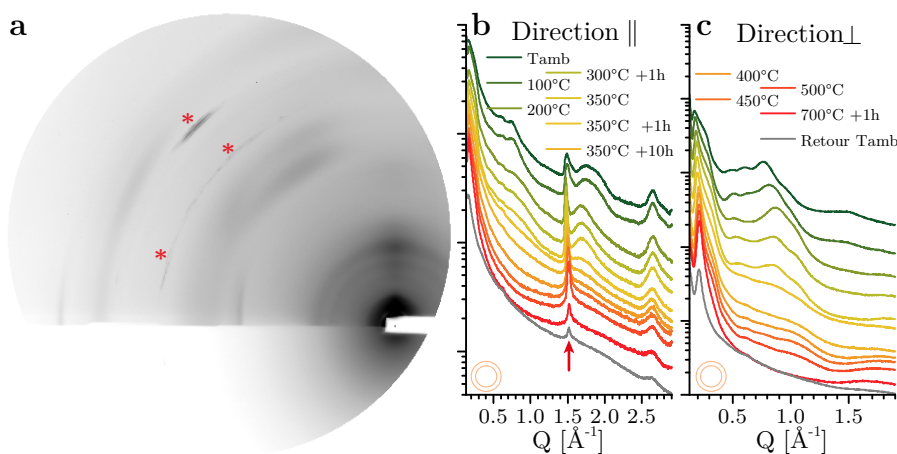


FIGURE 69 – (a) Image de diffraction pour un film de nanotubes d'imogolite DW à  $T_{amb}$  en échelle logarithmique. Les intensités les plus grandes sont les plus foncées. Diffractogrammes suivant la direction  $\parallel$  (b) et  $\perp$  (c) en fonction de la température du film. Les étoiles rouges sur l'image indiquent des réflexions parasites.

Comme dans le cas des nanotubes SW, le pic asymétrique à  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$  (flèche rouge) et la modulation vers  $2.8 \text{ \AA}^{-1}$  persistent jusqu'à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Néanmoins, on observe une atténuation de ces deux composantes en chauffant l'échantillon à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Au final, que le nanotube soit à simple ou double paroi, toutes les modifications structurales sont manifestement irréversibles au vu des diffractogrammes obtenus à  $T_{amb}$  après traitement thermique des échantillons (courbes grises sur la figure 66 et 69).

#### *C.1.d. Transformation structurale des nanotubes d'imogolite organisés en fagot*

Les résultats précédents sur les nanotubes non fagotés sont similaires à ceux présentés par Yoshinaga et Aomine en 1962 sur des nanotubes d'imogolite naturels [39, 49, 227]. On observe une modification de la structure en plusieurs étapes où l'aspect tubulaire des objets semble être impacté dans un premier temps. Puis ces modifications conduisent globalement à une désorganisation atomique.

La Figure 70 met en évidence l'organisation des nanotubes SW en fagots. En effet, les pics autour de  $0.17, 0.3, 0.35, 0.46$  et  $0.63 \text{ \AA}^{-1}$  sont respectivement associés aux pics de Bragg 10, 11, 20, 21 et à ceux 22 et 31 (non résolus ici) liés à une organisation des nanotubes sur un réseau hexagonal. Cette attribution est en accord avec la littérature [86, 98]. Pour les nanotubes à double paroi (Figure 71), les pics de Bragg associés à l'organisation en fagot hexagonal sont plus difficiles à observer. En effet, en dehors du pic à  $0.28 \text{ \AA}^{-1}$  qui correspond à la raie 11, le pic 10 est proche du premier minimum du facteur de forme tubulaire (Figure 71).

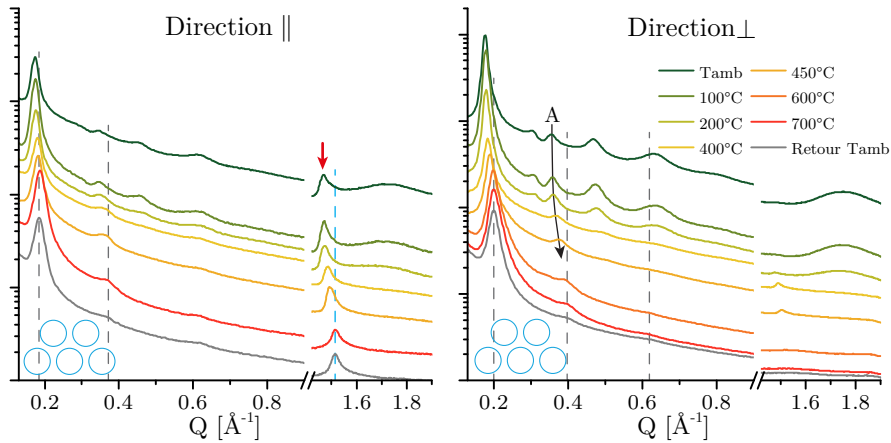


FIGURE 70 – Diffractogrammes provenant d'un film de nanotubes d'imogolite SW<sub>b</sub> chauffé à différentes températures suivant les directions  $\parallel$  et  $\perp$  au film.

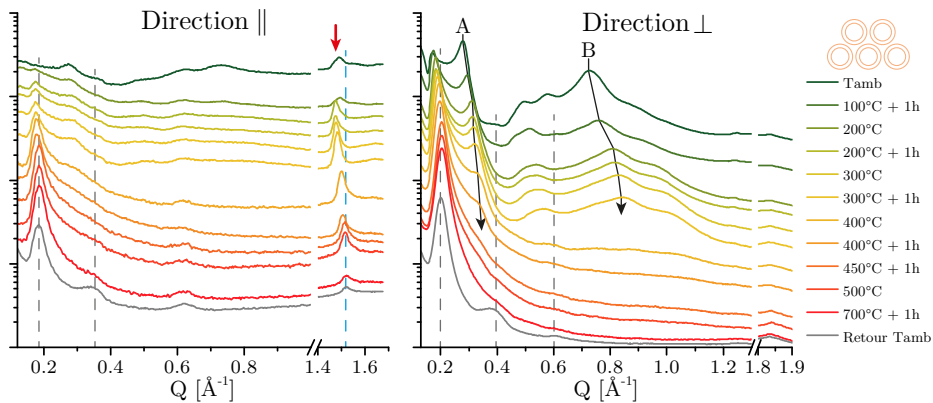


FIGURE 71 – Diffractogrammes provenant d'un film de nanotubes d'imogolite DW<sub>b</sub> chauffé à différentes températures suivant les directions  $\parallel$  et  $\perp$  au film.

L'organisation en faisceaux des nanotubes d'imogolite est profondément impactée par le traitement thermique. En effet, on observe une atténuation des pics de Bragg quand la température de l'échantillon augmente. Cependant, cette atténuation est associée à un décalage de ces mêmes pics à des valeurs de  $Q$  légèrement plus élevées. Cela indique que les nanotubes d'imogolite d'un même faisceau se rapprochent les uns des autres jusqu'à  $\sim 400^\circ\text{C}$  (voir flèche notée A sur les figures 70 et 71). Amara *et coll.* avaient considéré que les nanotubes SW<sub>b</sub> s'hexagonalisaient au séchage [65]. La diminution de la distance intertube que l'on observe jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  pourrait ici aussi correspondre à une déformation des nanotubes.

De même, on constate que le rebond caractéristique des nanotubes DW se déplace vers les plus grandes valeurs de  $Q$  à mesure que la température augmente. Ce décalage, que l'on peut aussi observer sur les nanotubes isolés (Figure 69), indique que la distance entre les deux parois diminue [226]. Ainsi, ces observations ainsi que celles réalisées sur les nanotubes isolés mettent toutes en évidence une déformation globale des nanotubes accrue par le traitement thermique.

De manière plus surprenante, on constate que le pic de périodicité se décale lui aussi vers des valeurs de  $Q$  plus importantes quand la température augmente : la

période diminue. Cette évolution concerne seulement les nanotubes fagotés (voir lignes discontinues bleues à  $\sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  sur les figures 70 et 71). Après le traitement thermique, on estime que la période des nanotubes SW<sub>b</sub> et DW<sub>b</sub> a diminué d'environ 0.25 Å. Cette évolution est significative et indique que la déshydroxylation induit une contraction de la structure. Néanmoins, les mécanismes physiques sous-jacents restent incompris.

Enfin, à haute température, on observe trois pics correspondants à une même période  $d$ , situés à  $2\pi/d$ ,  $4\pi/d$  et  $6\pi/d$  pour les échantillons SW<sub>b</sub> et DW<sub>b</sub>. Ils sont particulièrement bien visibles après un retour à  $T_{amb}$ . Ces pics sont mis en évidence par des lignes discontinues grises sur les figures 70 et 71 et leurs positions sont reportées dans la Table 15 suivante :

	SW <sub>b</sub>		DW <sub>b</sub>	
	Direction	Direction ⊥	Direction	Direction ⊥
1 <sup>er</sup> pic	0.186(4)	0.201(2)	0.184(4)	0.200(2)
2 <sup>ème</sup> pic	0.365(15)	0.395(10)	0.36(2)	0.40(1)
3 <sup>ème</sup> pic	-	0.61(2)	-	0.60(2)

TABLE 15 – Position en  $\text{\AA}^{-1}$  des pics après un traitement thermique à 700 °C. Le nombre entre parenthèses indique l'incertitude sur le dernier chiffre significatif.

La période associée est la même pour les échantillons SW<sub>b</sub> et DW<sub>b</sub> et elle est égale à 31.3 Å et  $\sim 33.8$  Å suivant, respectivement, les directions perpendiculaire et parallèle au film.

Revenons sur les travaux de Mackenzie *et coll.* [2] et Zanzottera *et coll.* [3] mentionnés dans l'introduction de ce chapitre. La Figure 72 illustre les deux types d'organisation atomique proposés par Mackenzie *et coll.* [2] en tenant compte des paramètres morphologiques des nanotubes GeOH.

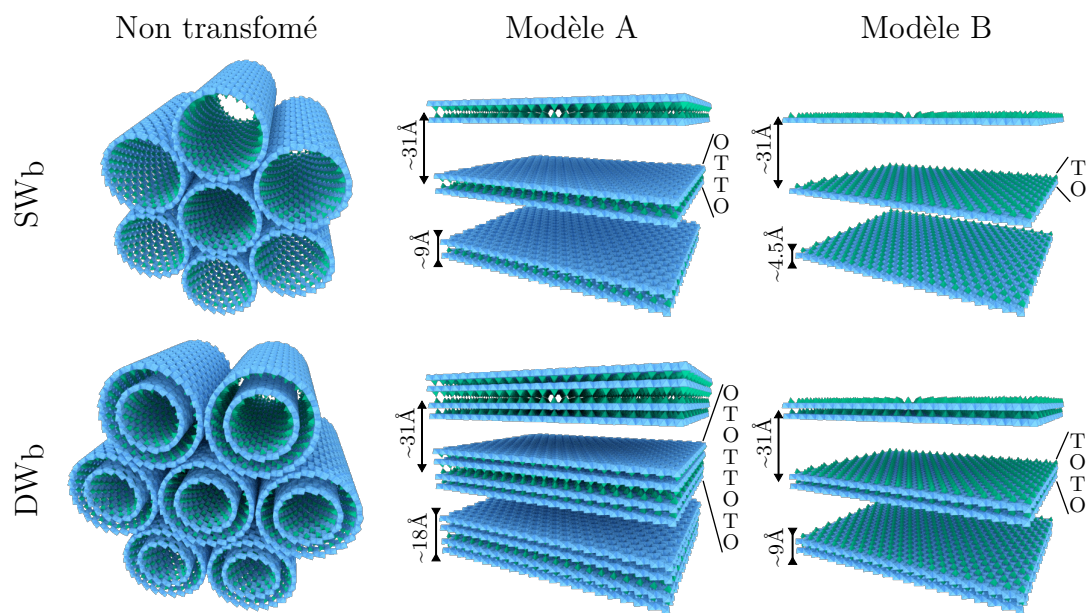


FIGURE 72 – Schéma de l’organisation atomique pour les modèles A et B proposés par Mackenzie [2] appliqués aux nanotubes  $SW_b$  et  $DW_b$  s’ils forment des lamelles distantes de  $31.3 \text{ \AA}$ . L’illustration est à l’échelle. L’ordre des couches avec des germaniums (T) et des aluminiums (O) est indiqué.

Qu’il s’agisse d’un dépliement de type A ou B, la Figure 72 montre que dans l’hypothèse où les deux ou trois pics de Bragg observés correspondraient à une phase lamellaire, l’espacement entre les feuillet est très important (de la dizaine à la quinzaine d’angströms). Il est difficile de justifier physiquement un tel espacement. Dans des minéraux argileux lamellaires, dont la composition est semblables à celles de l’imogolite comme la kaolinite, la distance inter feuillet est de l’ordre de l’angström. Lorsqu’elle est plus importante, cela s’accompagne de molécules qui s’intercalent entre les feuillet comme des molécules d’eau ou des ions [228-233]. Or l’eau a disparu de nos systèmes à haute température.

Nous n’avons pas pu, à ce jour, interpréter complètement les résultats. En particulier, le fait que les distances soient les mêmes pour les  $SW_b$  et  $DW_b$  est surprenant. Pourtant, leurs diamètres externes initiaux étaient différents (autour de  $19 \text{ \AA}$  pour les nanotubes à simple paroi et  $21 \text{ \AA}$  pour ceux à double paroi). Une organisation lamellaire comme celle illustrée dans la Figure 61 ou Figure 72 implique un écart très important entre les feuillet qu’il est difficile de justifier. À la lumière de cette analyse, il est plus prudent de considérer que les deux ou trois pics de Bragg observés pour les nanotubes en fagot proviennent davantage d’un empilement de nanotubes déformés par la deshydroxylation que d’une véritable organisation lamellaire. L’étude de cette structure est une des perspectives au-delà de ce travail de thèse.

## C.2. Transformation en mullite à $1000^\circ\text{C}$

Pour compléter l’étude *in situ* réalisée sur la ligne de lumière DIFFABS, nous avons réalisé une série d’expériences de diffusion des rayons X à grand  $Q$  sur les échantillons en poudre chauffés *ex situ*.

Pour accéder à des valeurs élevées de  $Q$ , les expériences de diffusion des rayons X ont été menées sur le diffractomètre de laboratoire CATALISM. La Figure 73 présente les résultats de ces expériences.

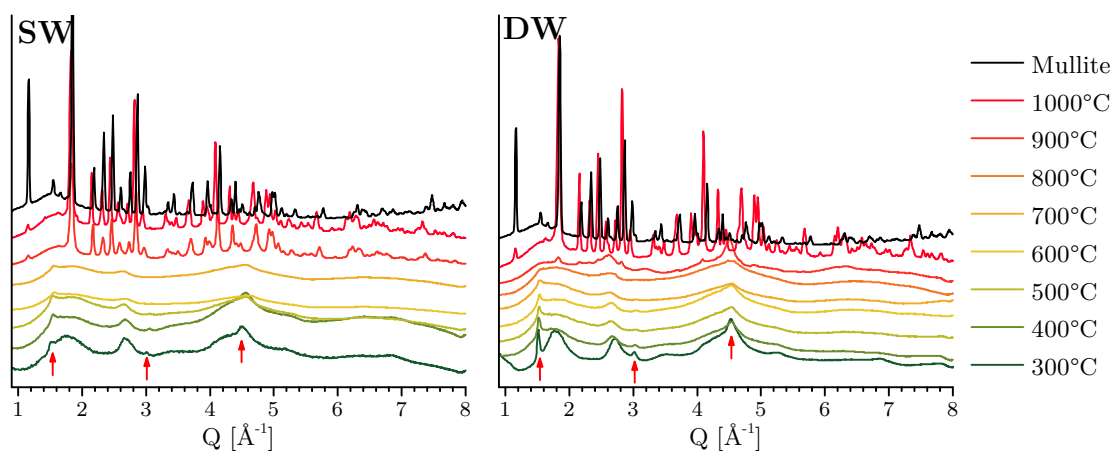


FIGURE 73 – Diffractogrammes aux grands  $Q$  pour des échantillons SW et DW chauffés *ex situ*. Le diffractogramme d’une mullite silicium est aussi représenté.

La structure atomique locale des nanotubes à simple ou double paroi est la même, comme leur chiralité. Leurs diffractogrammes sont donc relativement similaires à grands vecteurs d’onde. Qu’il s’agisse des nanotubes SW ou DW, le traitement thermique des échantillons est accompagné d’une diminution de l’intensité des pics de diffusion entre 300 °C et 700 °C. Néanmoins, on note que le pic de périodicité autour de  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$  persiste jusqu’à 800 °C tout comme les modulations à  $2.65 \text{ \AA}$  et  $4.54 \text{ \AA}$ . Cette persistance indique que la structure garde à la fois une périodicité à longue distance et une organisation locale à des températures bien supérieures au domaine de déshydroxylation identifié sur les courbes ATG (voir Figure 63). Lorsqu’on simule la diffusion des rayons X par un feuillet d’imogolite déplié (Figure 74), on constate que ces modulations sont bien associées à l’organisation des atomes sur la paroi des nanotubes, comme par exemple la manière dont les octaèdres  $\text{AlO}_6$  sont disposés de façon à former un réseau en nid d’abeille. *A contrario*, les modulations liées à l’aspect tubulaire de l’objet qui n’apparaissent pas dans la Figure 74 disparaissent rapidement comme les oscillations pour  $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$  ou le massif juste après le premier pic de périodicité entre  $1.6$  et  $2 \text{ \AA}^{-1}$ . Ces observations viennent finalement confirmer les résultats des expériences réalisées sur DIFFABS : l’aspect tubulaire est affecté par la déshydroxylation (entre 300 et 500 °C).

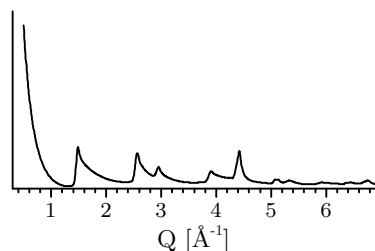


FIGURE 74 – Simulation d’un diffractogramme d’une poudre de nanotubes d’imogolite  $\text{GeOH}$  dépliés.

Au-delà de 900 °C, on observe la formation d’une phase cristalline. Cela correspond

à la dernière étape de transformation des argiles selon Heller-Kallai [206]. Cette transformation avait déjà été mise en avant pour les nanotubes d'aluminosilicate [49]. Tout comme pour les halloysites [214], les allophanes [215] et les nanotubes d'aluminosilicate, les nanotubes GeOH re-cristallisent aussi en une phase de type mullite au-delà de 900 °C. Dans notre cas, on note que le diffractogramme d'une mullite naturelle, à base de silicium, est très proche des diffractogrammes issus des nanotubes d'imogolite chauffés à 1000 °C. La correspondance n'est pas parfaite car les objets que nous étudions dans ce chapitre sont à base de germanium et non de silicium. A notre connaissance, c'est la première fois que la transformation de nanotubes GeOH en mullite germanium est mise en évidence.

En conclusion, les expériences de diffusion des rayons X *in situ* et *ex situ* montrent que l'aspect tubulaire des nanotubes d'imogolite est fortement affecté lors d'un traitement thermique alors que l'organisation locale semble plus stable (pic de périodicité visible jusqu'à 700-800°C). Au-delà de 900 °C, la formation d'une phase de type mullite est mise en évidence. Mais, avant cette transformation, nous observons une réorganisation atomique irréversible des nanotubes à simple et à double paroi fagotés vers une phase intermédiaire qui reste inconnue. Nous avons donc cherché à analyser cette phase au niveau de sa structure locale pour éclaircir les mécanismes élémentaires sous-jacents à cette transformation en température.

## D. RMN

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) occupe une place de choix dans l'étude de la transformation en température des argiles. Grâce à cette technique, il est possible de sonder l'environnement local de deux éléments chimiques importants dans ces minéraux : l'aluminium et le silicium. C'est pour cette raison que plusieurs études RMN sur la transformation de la structure des nanotubes d'aluminosilicate ont été réalisées [2, 3, 221, 234].

Dans ce travail de thèse, nous présentons la première étude RMN sur la transformation en température des nanotubes d'imogolite GeOH. La spectroscopie RMN du germanium étant techniquement très complexe [235], nous nous contenterons d'étudier l'environnement local autour des atomes d'aluminium, ceci pour des échantillons d'imogolite chauffés *ex situ*.

### D.1. Principe de la spectroscopie RMN

Cette spectroscopie est basée sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN) et elle permet d'obtenir des informations sur la structuration locale d'une molécule ou d'un solide. Cette technique exploitant les propriétés magnétiques des noyaux atomiques, elle n'est applicable qu'à ceux possédant un spin non nul (Table 16).

	${}^1_1\text{H}$	${}^{12}_6\text{C}$	${}^{16}_8\text{O}$	${}^{27}_{13}\text{Al}$	${}^{29}_{14}\text{Si}$	${}^{73}_{32}\text{Ge}$
Spin nucléaire	1/2	0	0	5/2	1/2	9/2

TABLE 16 – Spin nucléaire de certains isotopes [236]



De nombreux cours et documents détaillent le principe de la spectroscopie RMN appliquée à la matière condensée [237, 238]. Cette technique n'étant pas au cœur de ce travail de thèse, seules quelques explications simplifiées seront présentées de manière à pouvoir aborder et comprendre les résultats expérimentaux.

La spectroscopie RMN se décompose en trois étapes (Figure 75) :

1. L'aimantation nucléaire totale de l'échantillon  $\vec{M}$  est alignée suivant un champ magnétique externe constant  $\vec{B}_0$ . Les spins nucléaires précessent autour de ce champ magnétique à la fréquence de Larmor  $\nu_0$  qui est, au premier ordre, proportionnelle à l'amplitude de ce champ magnétique.
2. Cet équilibre est perturbé en appliquant une impulsion radiofréquence  $\vec{B}_1$  intense, perpendiculaire à  $\vec{B}_0$  et de fréquence  $\nu_1$  pendant un laps de temps très court  $p_1 \sim \mu\text{s}$ .  $\nu_1$  doit respecter la condition de résonance, c'est-à-dire que la valeur de  $\nu_1$  doit être égale à la fréquence de précession de Larmor.
3. Après l'excitation, le système revient à l'équilibre (l'aimantation se réaligne suivant  $\vec{B}_0$ ) en induisant un champ radiofréquence de fréquence  $\nu_i$  caractéristique du système de spins.

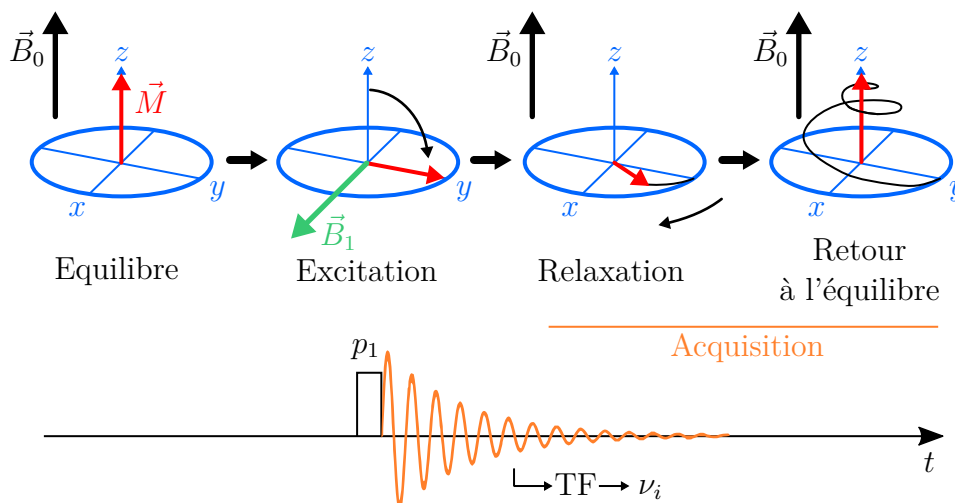


FIGURE 75 – Principe de l'acquisition du signal RMN.

On introduit le **déplacement chimique**  $\delta$  :

$$\delta = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}$$

La fréquence  $\nu_{ref}$  est mesurée dans les mêmes conditions (même  $\vec{B}_0$ ) sur un échantillon de référence (tétraméthylsilane pour  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$  par exemple). Le déplacement chimique  $\delta$  est introduit de manière à éliminer la dépendance en  $B_0$  dans la fréquence de relaxation. Il est exprimé en ppm et dépend de l'élément ou de l'isotope sondé et de son environnement. Par exemple, le nuage électronique autour des atomes peut écranter le champ magnétique  $B_0$ . Ce phénomène est appelé « blindage » et explique pourquoi le déplacement chimique dépend de l'environnement autour du noyau sondé. Dans le cas des imogolites, l'atome d'aluminium en configuration tétraédrique n'aura pas le même déplacement chimique qu'en configuration octaédrique puisque le nuage électronique n'aura pas la même forme et la même densité dans ces deux configurations.



L'interaction entre les électrons et le champ magnétique externe est loin d'être la seule interaction qui a un impact sur le déplacement chimique. Chaque spin nucléaire crée un champ magnétique local qui va entrer en interaction avec le(s) spin(s) voisin(s). Ce couplage est **dipolaire**, important dans les solides, et engendre des modulations parfois très larges dans les spectres. La séparation entre différentes contributions dans un spectre RMN peut alors devenir non triviale. Néanmoins, il est possible d'éliminer cette contribution par une astuce géométrique. En effet, il suffit de mettre l'échantillon en rotation autour d'un axe incliné de  $\arccos(1/\sqrt{3}) \approx 54.5^\circ$  par rapport au champ magnétique [239]. Cette technique est réellement efficace lorsque la vitesse de rotation est de l'ordre de la dizaine de kHz [240]. Cet angle de  $54.5^\circ$  est appelé l'angle magique et les mesures utilisant cette astuce sont désignées par l'acronyme anglais **MAS** (pour *magic-angle spinning*).

D'autre part, les noyaux de spin  $> 1/2$  sont dits quadripolaires et leur distribution de charges électriques n'est pas isotrope (contrairement au noyaux de spin  $1/2$ ). La distribution de charge est dans ce cas ellipsoïdale, soit légèrement étirée suivant la direction du spin (prolate) soit écrasée suivant cette même direction (oblate). Cette anisotropie lui confère un moment quadripolaire électrique qui interagit avec le gradient du champ électrique produit par les charges qui l'entourent. Par exemple, l'atome d'aluminium est un noyau quadripolaire (spin nucléaire =  $5/2$ ) dont l'interaction quadripolaire sera plus importante dans une configuration tétraédrique qu'octaédrique.

Les autres interactions, notamment celles impliquant les phonons de la structure, ne seront pas considérées. Ces interactions sont négligeables par rapport aux phénomènes de blindage et à l'interaction quadripolaire dans les mesures RMN-MAS réalisées dans ce travail de thèse.

Il est possible de séparer la contribution quadripolaire de la contribution isotrope (blindage) à l'aide d'une expérience d'écho à deux impulsions (deux étapes d'excitation par un champ  $B_1$ ). Cette technique s'appelle MQMAS (*multi-quantum magic-angle spinning*) et a été introduite par Frydman et Harwood en 1995 [241].

De manière plus générale, il est possible d'étudier les corrélations entre déplacements chimiques d'éléments chimiques différents [237]. Dans ce chapitre, nous étudierons la corrélation entre le déplacement chimique des atomes d'aluminium et des hydrogènes (ou des protons). La RMN 2D permet d'identifier des relations de proximité entre les deux éléments chimiques, en fonction de leur environnement local. Pour faire cette mesure, le déplacement chimique du proton doit être mesuré et, à cause d'un temps de relaxation de son spin très élevé, il était nécessaire d'employer la technique de polarisation croisée (CP) [242], utilisée conjointement avec la technique de l'angle magique (CPMAS) [243].

## D.2. Les mesures réalisées

Toutes les mesures de spectroscopie RMN (MAS, CPMAS et MQMAS) ont été réalisées sur la plateforme technique RMN de l'Institut des Matériaux de Paris Centre (IMPC) à l'université Pierre et Marie Curie par Cristina Coelho-Diogo et Baptiste Rigaud. L'analyse des mesures a été réalisée par cette équipe. Dans ce manuscrit de thèse, nous nous contenterons de présenter les résultats sans entrer dans les détails techniques de l'analyse.

Un spectromètre Bruker Ultrashield 700 SB générant un champ magnétique  $B_0$  de 16.4 T ( $\nu_0(^1\text{H}) = 700$  MHz,  $\nu_0(^{27}\text{Al}) = 182.47$  MHz) a été employé pour réaliser les expériences RMN. Les échantillons, sous forme de poudre et préalablement déshydratés à 200 °C, ont été placés soit dans une cellule cylindrique de diamètre égal à 3.2 mm permettant une rotation MAS de 10 kHz soit dans une cellule de 2.5 mm de diamètre permettant d’atteindre une rotation MAS de 25 kHz. La rotation était assuré par des rotors  $\text{ZrO}_2$ .

Les spectres  $^1\text{H}$  MAS ont été obtenus à partir d’une expérience à 1 pulse ( $p_1 = 3.9$   $\mu\text{s}$  pour la cellule de 2.5 mm) et d’une expérience à écho de Hahn [244] (séquence à deux pulses  $p_1 - \tau - p_2$  avec  $p_1 = 5.6$   $\mu\text{s}$ ,  $p_2 = 11.2$   $\mu\text{s}$  répétée 16 fois). Les spectres  $^{27}\text{Al}$  MAS ont été obtenus à partir d’une expérience à 1 pulse de temps très court de manière à optimiser l’aspect quantitatif de la mesure. Les spectres 2D  $^{27}\text{Al}$  MQMAS proviennent quant à eux de la séquence de mesure 3Q-MAS ( $p_1 = 4.5$   $\mu\text{s}$ ,  $p_2 = 1.5$   $\mu\text{s}$ ) avec un filtre z [245]. Le déplacement chimique de référence pour le proton et l’aluminium ont été mesurés à partir de TMS (tetramethylsilane) et, respectivement, d’une solution 1M de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Enfin, pour étudier quantitativement les résultats, les spectres  $^{27}\text{Al}$  MAS ont été déconvolués en utilisant le logiciel DMfit [246] et le modèle « CzSimple » pour la distribution Czjzek de l’interaction quadripolaire.

### D.3. Évolution de l’environnement local de l’aluminium

Une série de spectres  $^{27}\text{Al}$  MAS a été enregistrée pour des poudres de nanotubes d’imogolite provenant des 4 échantillons (Figure 76).

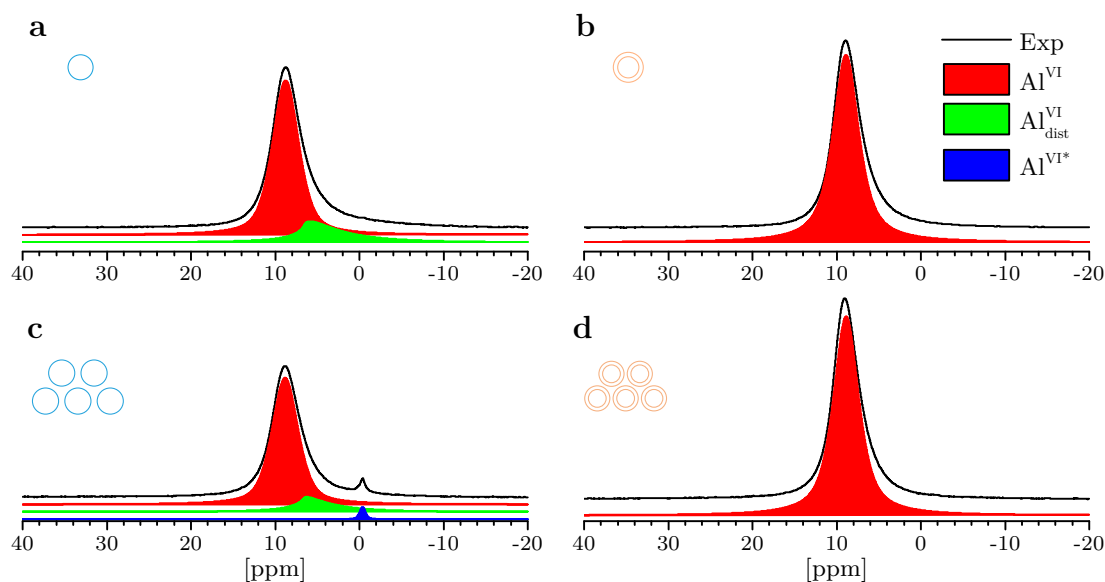


FIGURE 76 – Spectres  $^{27}\text{Al}$  MAS pour les échantillons SW (a), DW (b), SW<sub>b</sub> (c) et DW<sub>b</sub> (d), préalablement chauffés à 200 °C. Les différentes composantes provenant de l’affinement des courbes sont illustrées et décalées verticalement par rapport aux courbes expérimentales.

Les résultats de la déconvolution des spectres de la Figure 76 sont donnés dans la Table 17 suivante.

Echantillons	$\delta_{iso}$ [ppm] $\pm 0.1$	Site	$C_Q$ [Mhz] $\pm 0.1$	FWHM [Hz] $\pm 10$
SW	8.8	Al <sup>VI</sup>	-	680
	6.6	Al <sup>VI</sup> <sub>dist</sub>	3.9	-
SW <sub>b</sub>	8.8	Al <sup>VI</sup>	-	670
	6.6	Al <sup>VI</sup> <sub>dist</sub>	3.5	-
	0	Al <sup>VI*</sup>	-	150
DW	8.9	Al <sup>VI</sup>	-	670
DW <sub>b</sub>	8.9	Al <sup>VI</sup>	-	660

TABLE 17 – Paramètres d’affinement des spectres <sup>27</sup>Al MAS pour les différents échantillons préalablement chauffés à 200 °C.  $C_Q$  est la constante de couplage quadripolaire et FWHM est la largeur à mi-hauteur de la distribution de déplacement chimique isotrope (Gaussienne).

Pour les nanotubes DW et DW<sub>b</sub>, on remarque que le signal est composé d’une seule contribution située à 8.9 ppm. Tous les atomes d’aluminium présentent le même environnement octaédrique, en formant 6 liaisons avec des oxygènes (Al<sup>VI</sup>). Pour les nanotubes SW et SW<sub>b</sub>, cette dernière composante située 8.8 ppm reste majoritaire. Nous avons également observé un signal à 6.6 ppm. Cette composante n’est pas symétrique ce qui indique qu’elle est d’origine quadripolaire. Plus le paramètre  $C_Q$  est élevé moins le nuage électronique autour de l’atome d’aluminium est isotrope. Dans le spectre des nanotubes à simple paroi, cette contribution provient probablement d’un environnement octaédrique déformé (Al<sup>VI</sup><sub>dist</sub>). En revanche, le pic observé à 0 ppm provient d’impuretés dans l’échantillon SW<sub>b</sub> (Al<sup>VI\*</sup>).

Des mesures <sup>27</sup>Al MAS ont ensuite été réalisées sur les 4 échantillons chauffés *ex situ* à 800 °C. Les spectres correspondants étant similaires, seul celui du DW<sub>b</sub> est présenté dans ce manuscrit (Figure 77).

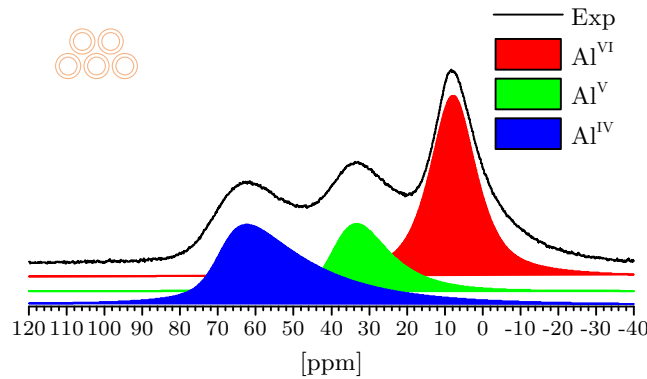


FIGURE 77 – Spectre <sup>27</sup>Al MAS pour l’échantillon DW<sub>b</sub> traité *ex situ* à 800 °C.

De la même manière que précédemment, les différents spectres ont été déconvolués. La Table 18 référence les paramètres de ces affinements.

Echantillons	$\delta_{iso}$ [ppm] $\pm 0.1$	Site	$C_Q$ [Mhz] $\pm 0.1$	$d_{CSA}$ [ppm] $\pm 1$	FWHM [Hz] $\pm 10$	Intégration [%] $\pm 1$
SW 800 °C	14.0	Al <sup>VI</sup>	6.3 ( $\eta_Q = 0.36$ )	-	-	30
	38.9	Al <sup>V</sup>	7.4	10	-	29
	70.1	Al <sup>IV</sup>	9.3	8	-	41
SW <sub>b</sub> 800 °C	7.4	Al <sup>VI</sup>	-	-	2860	50
	38.0	Al <sup>V</sup>	5.9	40	-	21
	69.9	Al <sup>IV</sup>	9.3	8	-	29
DW 800 °C	7.8	Al <sup>VI</sup>	-	-	2610	43
	38.8	Al <sup>V</sup>	6.4	10	-	25
	69.9	Al <sup>IV</sup>	9.3	8	-	32
DW <sub>b</sub> 800 °C	7.8	Al <sup>VI</sup>	-	-	2620	44
	39.0	Al <sup>V</sup>	6.7	10	-	21
	69.5	Al <sup>IV</sup>	9.1	8	-	35

TABLE 18 – Paramètres d’affinement des spectres <sup>27</sup>Al MAS pour les différents échantillons traités *ex situ* à 800 °C : déplacement chimique isotrope ( $\delta_{iso}$ ), constante de couplage quadripolaire ( $C_Q$ ), paramètre d’asymétrie ( $\eta_Q$ ), distribution gaussienne du déplacement chimique isotrope ( $d_{CSA}$ ), la largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne (FWHM) et intégration du signal correspondant à la proportion de chaque site.

Les 4 échantillons présentent 3 composantes dont les intégrales sont du même ordre de grandeur. La première composante autour de 7.4–7.8 ppm correspond à l’environnement octaédrique autour des atomes d’aluminium (Al<sup>VI</sup>) que l’on avait précédemment identifié. Ce pic s’est déplacé d’un peu plus d’1 ppm. Nous verrons à la fin de cette partie que cette évolution peut provenir de la déshydroxylation des aluminiums voisins au site Al<sup>VI</sup>. Pour améliorer la déconvolution du spectre provenant de l’échantillon SW chauffé à 800 °C, une petite partie du signal a été interprétée comme provenant de l’interaction quadripolaire (paramètre  $C_Q$  non nul dans la Table 18). Les deux autres contributions situées à 38–39 ppm et 69.5–70 ppm proviennent respectivement, des environnements penta (Al<sup>V</sup>) et tétraédrique (Al<sup>IV</sup>). L’intégrale des trois composantes (Al<sup>IV</sup>, Al<sup>V</sup> et Al<sup>VI</sup>) montrent que la proportion des différentes configurations est du même ordre de grandeur. En dehors de l’échantillon SW qui présente 30 % d’aluminium sous forme octaédrique, les sites Al<sup>VI</sup> restent majoritaires pour les trois autres échantillons (avec une proportion proche de 50 %). C’est la première fois que la proportion des sites Al<sup>IV</sup>, Al<sup>V</sup> et Al<sup>VI</sup> est quantifiée et que cette transformation locale est mise en évidence pour les nanotubes GeOH. Les résultats sont similaires à ceux obtenus pour les nanotubes d’imogolite SiOH traités à haute température [2, 3, 220, 221, 234]. Cela montre que la nature de l’imogolite (à base de silicium ou de germanium) n’a pas un impact majeur sur la manière dont les octaèdres AlO<sub>6</sub> se transforment à haute température. Pour tenir compte des contributions Al<sup>V</sup> et Al<sup>IV</sup>, il a fallu prendre en compte l’interaction quadripolaire. L’intensité de l’interaction quadripolaire, traduit par la constante de

couplage quadripolaire  $C_Q$ , montre bien que le nuage électronique perd son aspect isotrope dès lors que l'on réduit le nombre d'oxygènes autour des atomes d'aluminium.

Les différents pics étant assez larges, il est difficile d'écarter la possibilité qu'il y ait une ou plusieurs contributions additionnelles associées à des configurations, autour de l'atome d'aluminium, légèrement différentes de celles que l'on a identifiées. Pour étudier ceci, nous avons choisi de réaliser une mesure bidimensionnelle  $^{27}\text{Al}$  MQMAS (Figure 78).

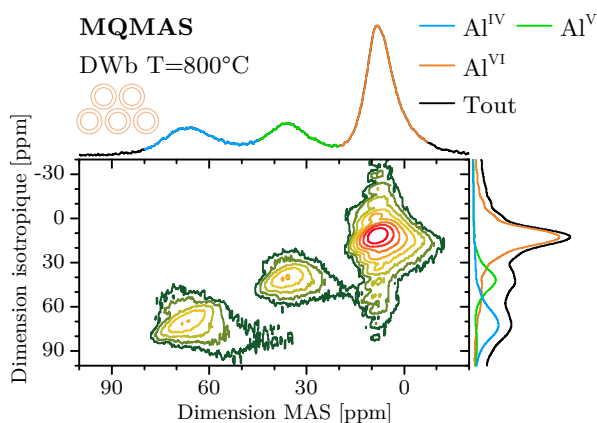


FIGURE 78 –  $^{27}\text{Al}$  MQMAS pour l'échantillon  $\text{DW}_b$  traité *ex situ* à  $800^\circ\text{C}$ . Les courbes sur les côtés de la carte proviennent de l'intégration de l'intensité dans les deux directions de la carte.

En séparant la composante isotrope (blindage) de l'interaction quadripolaire, ce type de spectre bidimensionnel permet de révéler des environnements électroniques non équivalents dont les contributions se superposent dans un spectre MAS conventionnel. Dans la référence [247], les auteurs utilisent, par exemple, cette technique pour séparer deux environnements octaédriques et tétraédriques non équivalents autour des atomes d'aluminium d'un ciment. Dans le cas des échantillons d'imogolite chauffés à  $800^\circ\text{C}$ , le spectre 2D MQMAS ne révèle pas d'autres environnements non équivalents. Il y a donc qu'une seule et même population de sites  $\text{Al}^{\text{IV}}$  et  $\text{Al}^{\text{V}}$  par rapport aux sites octaédriques.

Pour compléter cette étude, nous avons également réalisé une carte de corrélation bidimensionnelle entre le déplacement chimique du proton  $^1\text{H}$  et de l'aluminium  $^{27}\text{Al}$ . Cette acquisition, présentée dans la Figure 79, permet de sélectionner les atomes d'aluminium dans des configurations données et d'observer le signal RMN des hydrogènes à proximité.

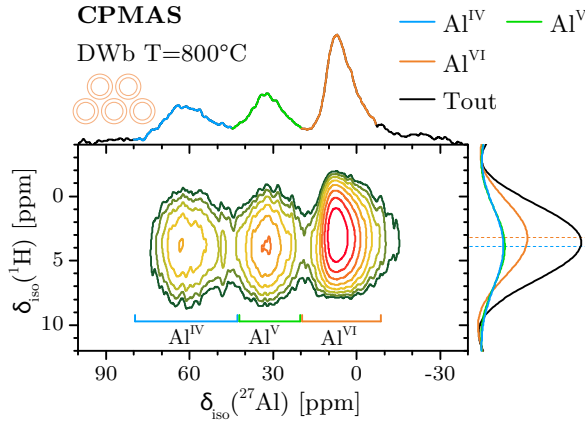


FIGURE 79 –  $^1\text{H} - ^{27}\text{Al}$  CPMAS pour l'échantillon DW<sub>b</sub> traité *ex situ* à 800 °C. Les courbes oranges, vertes et bleues sont les résultats de l'intégrale de l'intensité sur les zones de la carte correspondantes à la configuration octaédrique, pentaédrique et tétraédrique respectivement. La délimitation de ces zones suivant l'axe  $\delta_{iso}(^{27}\text{Al})$  est mise en évidence par les accolades. Les lignes discontinues situent les maxima.

Sur la Figure 79, on remarque que les contributions tétraédriques et pentaédriques sont associées à des déplacements chimiques des protons  $\delta_{iso}(^1\text{H})$  1 ppm plus élevés que pour la contribution octaédrique. Ce léger décalage indique que la relation de proximité entre les aluminiums  $\text{Al}^{\text{VI}}$  et les hydrogènes est différente de la relation entre les aluminiums  $\text{Al}^{\text{V}}$  ou  $\text{Al}^{\text{IV}}$  et les hydrogènes. De plus, les hydrogènes les plus proches des atomes d'aluminium sont ceux provenant des groupements hydroxyles externes. Ce sont donc ces atomes auxquels le spectre CPMAS est le plus sensible.

La déshydroxylation des nanotubes d'imogolite, mise en évidence par les analyses ATG, conduit naturellement à l'apparition de configuration  $\text{Al}^{\text{V}}$  et  $\text{Al}^{\text{IV}}$  (Figure 80b). La déshydroxylation du nanotube et la diminution de la coordination des aluminiums sont donc directement reliées.

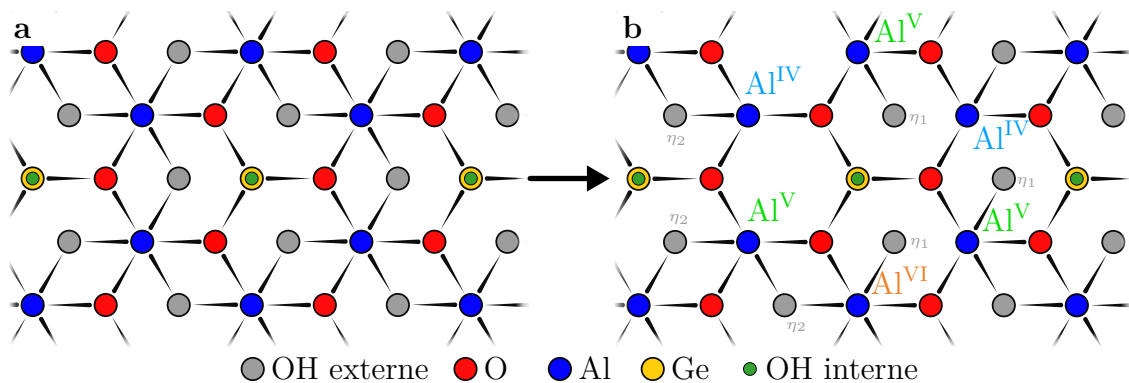


FIGURE 80 – (a) Schéma de l'organisation atomique de la paroi des nanotubes (à partir de la Figure 26). (b) Schéma de la déshydroxylation de la paroi externe des nanotubes d'imogolite conduisant à une transformation des configurations octaédriques  $\text{Al}^{\text{VI}}$  en configuration  $\text{Al}^{\text{V}}$  et  $\text{Al}^{\text{IV}}$ .

Soulignons que la déshydroxylation des groupement internes  $\text{Ge}-\text{OH}$  n'est pas étudiée avec ces expériences RMN. De même, il est possible que des liaisons  $\text{Al}-\text{OH}$  se rompent,

ce qui diminue aussi la coordinence de l'aluminium. Cette rupture conduit à une transformation des liaisons hydroxyles liées au pontage Al–OH–Al ( $\eta_2$ ) en des liaisons pendantes Al–OH ( $\eta_1$ ) comme illustré sur la Figure 80. Cela pourrait expliquer la modification de 1 ppm dans le déplacement chimique du proton  $\delta_{iso}({}^1\text{H})$  observée sur le spectre 2D CPMAS (Figure 79). L'apparition des liaisons pendantes  $\eta_1$  pourrait aussi expliquer que le déplacement chimique pour les Al<sup>VI</sup> est différent entre les échantillons chauffés à 200 °C (Table 17) et ceux qui ont été chauffés à 800 °C (Table 18).

## E. STRUCTURE FINE D'ABSORPTION DE RAYONS X

En plus des expériences de RMN de l'aluminium où nous avons comparé la coordinence de l'aluminium à 200 °C et 800 °C, sur des échantillons traités thermiquement *ex situ*, nous avons réalisés deux études *in situ* de la structure locale des nanotubes d'imogolite en fonction de la température :

1. Une étude de l'évolution de la coordinence des atomes d'aluminium en fonction de la température à l'aide d'une expérience inédite de spectroscopie d'absorption X au seuil K de l'aluminium (XANES Al K-edge) sur la ligne de lumière LUCIA.
2. Une analyse de l'environnement local des atomes de germanium par spectroscopie d'absorption X au seuil K du germanium (EXAFS Ge K-edge) réalisée sur la ligne de lumière DIFFABS conjointement avec les expériences de diffusion des rayons X *in situ* présentées précédemment (sous-partie C.1.a).

### E.1. Principe de la spectroscopie d'absorption X

Le phénomène d'absorption est lié à l'épaisseur de l'échantillon  $e$  à traverser. La loi de Beer-Lambert rend compte de cette dépendance en introduisant le **coefficient d'absorption** (linéique)  $\mu$  :

$$I_t = I_0 e^{-\mu e}$$

où  $I_0$  et  $I_t$  sont respectivement l'intensité du faisceau incident et transmis.

Pour des photons d'énergie  $E$  comprise entre 500 eV et 500 keV, c.-à-d., correspondant à la gamme des rayons X, le coefficient d'absorption  $\mu$  est une fonction décroissante de l'énergie :

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3}$$

où :

- $\rho$  est la densité de masse volumique de l'échantillon.
- $Z$  est le numéro atomique.
- $A$  est la masse atomique.

Néanmoins, lorsque l'énergie du photon incident à un atome coïncide avec l'énergie de liaison d'un électron de cœur, la probabilité d'absorption augmente brusquement (Figure 81). En effet, il y a une forte probabilité pour que les photons soient absorbés par les électrons de cœur qui sont ensuite éjectés dans le continuum d'énergie, en dehors de l'atome. Ce phénomène est l'**effet photo-électrique** et l'électron éjecté est appelé « **photo-électron** ».

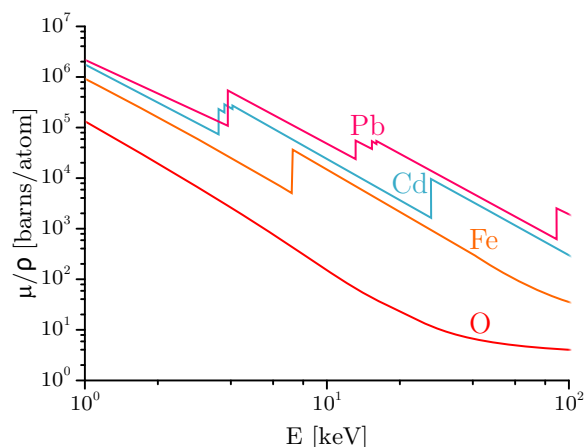


FIGURE 81 – Section efficace d’absorption  $\mu/\rho$  pour différents éléments chimiques en fonction de l’énergie. Notons la dépendance en  $1/E^3$  et les augmentations abruptes du coefficient d’absorption correspondant à l’énergie de liaison d’un électron de cœur. Enfin, la légère remontée du coefficient d’absorption pour l’atome d’oxygène en fin de spectre traduit l’existence d’autres effets physiques affectant l’absorption de l’échantillon tel que, ici, l’effet Compton.

Après l’absorption d’un photon par effet photo-électrique, l’atome est dans un état excité, avec un électron de cœur manquant. Sur une échelle de temps de quelques femtosecondes, l’un des deux processus suivant peut entrer en jeu :

- Un électron d’un niveau de plus haute énergie va perdre de l’énergie par émission d’un photon X et remplir le trou de cœur. Il s’agit du phénomène de **fluorescence**.
- Un électron d’un niveau de plus haute énergie va remplir le trou de cœur en transmettant une partie de son énergie à un autre électron qui, lui, sera éjecté hors de la bande de valence. C’est l’**effet Auger**.

Notons ici que le coefficient d’absorption X peut être mesuré soit en transmission

$$\mu(E) \propto \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right)$$

soit en fluorescence

$$\mu(E) \propto \frac{I_f}{I_0}$$

## E.2. Structure fine du coefficient d’absorption X

Juste après un seuil d’absorption, le coefficient d’absorption présente des oscillations. L’étude de cette **structure fine** permet de remonter à des informations sur l’atome qui absorbe et sur son environnement local : état d’oxydation, coordinence, distances interatomiques et éléments chimiques occupant les premières sphères de coordinence autour de l’atome absorbant.

Le spectre d’absorption X est divisé en deux parties (Figure 82) :

**XANES** - C’est la région du spectre au voisinage proche du front d’absorption. La structuration de cette région provient des multiples transitions électroniques possibles lors de l’effet photo-électrique. Par exemple, si l’élément sondé est



l'aluminium et que celui-ci est présent sous formes octaédrique  $\text{Al}^{\text{VI}}$  et tétraédrique  $\text{Al}^{\text{IV}}$ , le seuil d'absorption présentera deux contributions car l'énergie de liaison de l'électron de cœur dépend légèrement de l'environnement local. Ainsi, cette région, appelée XANES, dégage des informations qualitatives à la fois structurales (coordination, distances métal-ligand) et électroniques (états d'oxydation, état de spin).

**EXAFS** - C'est la région du spectre qui s'étale au-delà du XANES. Les modulations d'absorption y sont dues aux interférences entre les photo-électrons issus de l'atome absorbeur et ceux rétro-diffusés par les atomes voisins. Une fois traitée dans le cadre du formalisme *ad hoc*, l'EXAFS fournit des informations quantitatives sur la nature, la position relative et le nombre des atomes voisins de l'atome absorbeur.

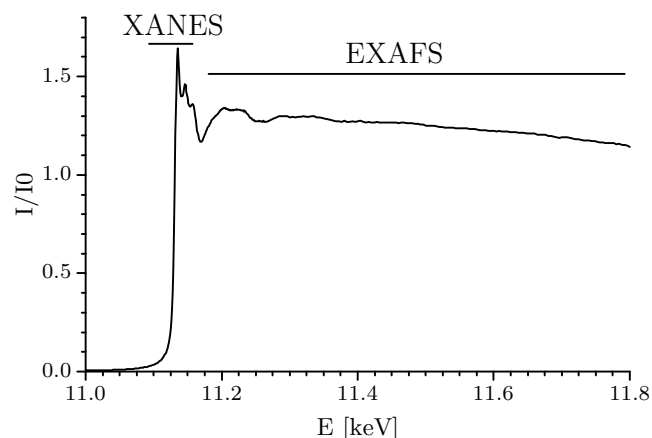


FIGURE 82 – Positionnement des domaines XANES et EXAFS d'un spectre d'absorption X au seuil K du germanium.

### E.3. XANES au seuil K de l'aluminium

#### *E.3.a. Mesure in situ sur la ligne de lumière LUCIA au synchrotron SOLEIL*

La ligne de lumière LUCIA du synchrotron SOLEIL permet de réaliser des expériences de microabsorption X et de microfluorescence X dans le domaine des rayons X dits « tendres » (0.8 – 8 keV). Dans le cadre de ce travail de thèse, c'est surtout la possibilité d'étudier l'environnement autour d'un élément léger tel que l'aluminium par mesure de la structure fine de fluorescence X qui nous a amenés à réaliser des expériences sur cette ligne. L'environnement échantillon de la ligne était suffisamment modulaire pour y introduire un four classique qui nous a permis de réaliser une étude du seuil d'absorption K de l'aluminium au cours d'un traitement thermique *in situ*. C'est la première expérience de ce type qui est réalisée. Le four, les procédures d'acquisition, etc. ont été spécialement conçu pour/par la ligne LUCIA.

L'instrument fonctionne de la manière suivante (voir Figure 83) :

- Un onduleur (1) génère les rayons X à partir d'un faisceau électronique dans l'anneau du synchrotron.
- Le faisceau de rayons X est focalisé grossièrement (2, 3) puis finement (6, 7, 8) à l'aide d'une série de fentes, de miroirs sphériques et d'un miroir K-B (Kirkpatrick-Baez) final.

- La monochromaticité est assurée par le filtre passe-bas (4) mais surtout par le monochromateur (5), un cristal KTP (titanyl phosphate de potassium).
- Le faisceau monochromatisé et focalisé présentant une section de  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  interagit ensuite avec l'échantillon. Un détecteur mesure l'intensité du faisceau transmis (12), un autre détecte les photons issus de la fluorescence de l'échantillon (10) et un dernier permet de mesurer l'intensité du courant électrique généré par effet Auger (11).

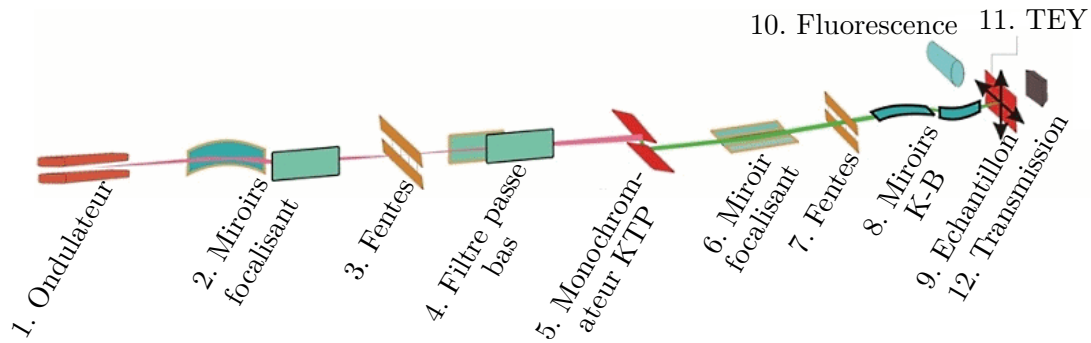


FIGURE 83 – Schéma de fonctionnement de la ligne de lumière LUCIA au synchrotron Soleil. Les éléments numérotés (10), (11) et (12) sont les canaux de détection. Les fentes (3) et (7) sont suivant les deux directions perpendiculaires au faisceau.

Dans notre cas, l'énergie de fluorescence est calibrée en fixant la position du premier pic d'absorption d'une feuille d'aluminium à 1559.6 eV. Les films de nanotubes d'imogolite ont été fixés sur un four en nitrure de bore et placé dans l'enceinte sous vide primaire de la ligne. Les échantillons sont maintenus sur la surface du four par deux plaques en molybdène (voir Figure 84). L'angle formé entre le faisceau de rayons X incidents et la direction orthogonale au film est de  $45^\circ$ . Le contrôle de la température du four et de l'échantillon est assuré par un thermocouple. La disposition du four dans la chambre sous vide ne permet pas de mesurer l'intensité transmise au travers de l'échantillon. Les spectres d'absorption X sont mesurés à l'aide du signal de fluorescence de l'échantillon par un détecteur à 4 éléments. Les spectres XANES sont enregistrés de façon continue pour une gamme d'énergie de 1550 à 1700 eV, avec un pas de 0.2 eV et un temps de comptage fixé à 0.3 s. En parallèle, nous avons fait varier la température sur l'échantillon jusqu'à atteindre  $800^\circ\text{C}$  avec une vitesse chauffage de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Pour mettre en évidence d'éventuels effets cinétiques, les échantillons ont été maintenus à certaines températures paliers (500, 700 et  $800^\circ\text{C}$ ) lors de l'expérience.

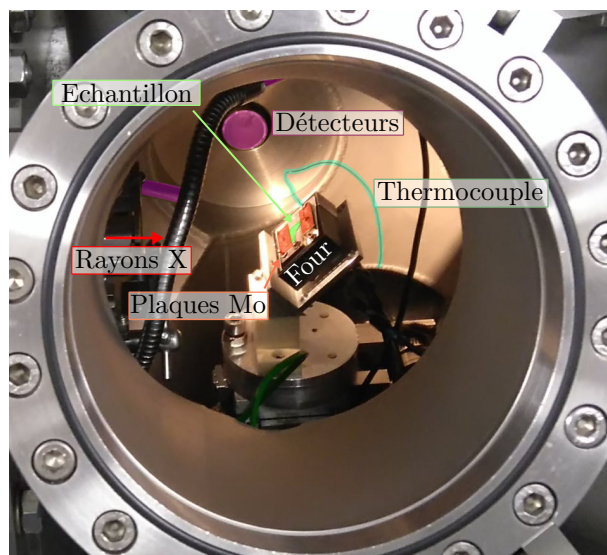


FIGURE 84 – Photographie de l'environnement échantillon sur la ligne de lumière LUCIA. L'échantillon, un film de nanotubes d'imogolite, en vert, est fixé sur le four par deux plaques en molybdène (en orange). Un thermocouple assure le contrôle de la température du four. Les rayons X incidents arrivent de la gauche de la photographie avec un angle incident de  $45^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon. 3 des 4 détecteurs de fluorescence sont visibles et colorés en violet.

Les spectres d'absorption X sont traités par une procédure classique avec le logiciel ATHENA [248] (voir Figure 85) :

1. Les données provenant des 4 détecteurs sont importées, sommées et converties en coefficient d'absorption  $\mu(E)$ .
2. Le spectre est normalisé de manière à éliminer, entre autres, les effets relatifs à la disposition de l'échantillon et des détecteurs.
3. Le fond est déterminé puis soustrait en suivant la procédure décrite dans la documentation du logiciel ATHENA.
4. L'auto-absorption est corrigé avec l'outil intégré au logiciel ATHENA en prenant en compte la formule chimique de l'échantillon et l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau de rayons X incident.

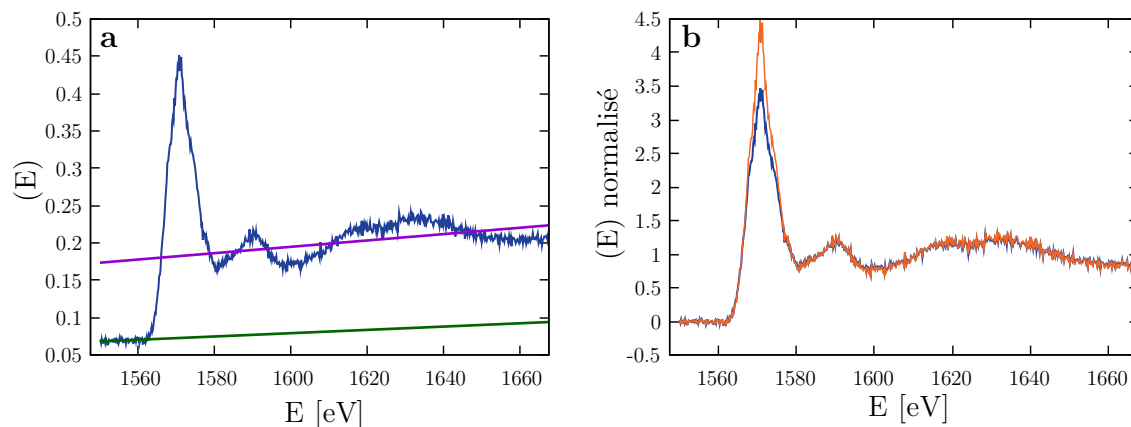


FIGURE 85 – (a) Coefficient d'absorption évalué à partir des mesures de fluorescence. Les droites vertes et violettes servent de base pour calculer le fond du spectre. (b) Spectre normalisé avant (en bleu) et après (en orange) correction de l'auto-absorption.

Les résultats de ce traitement pour les quatre échantillons d'imogolite sont donnés sur Figure 86 suivante.

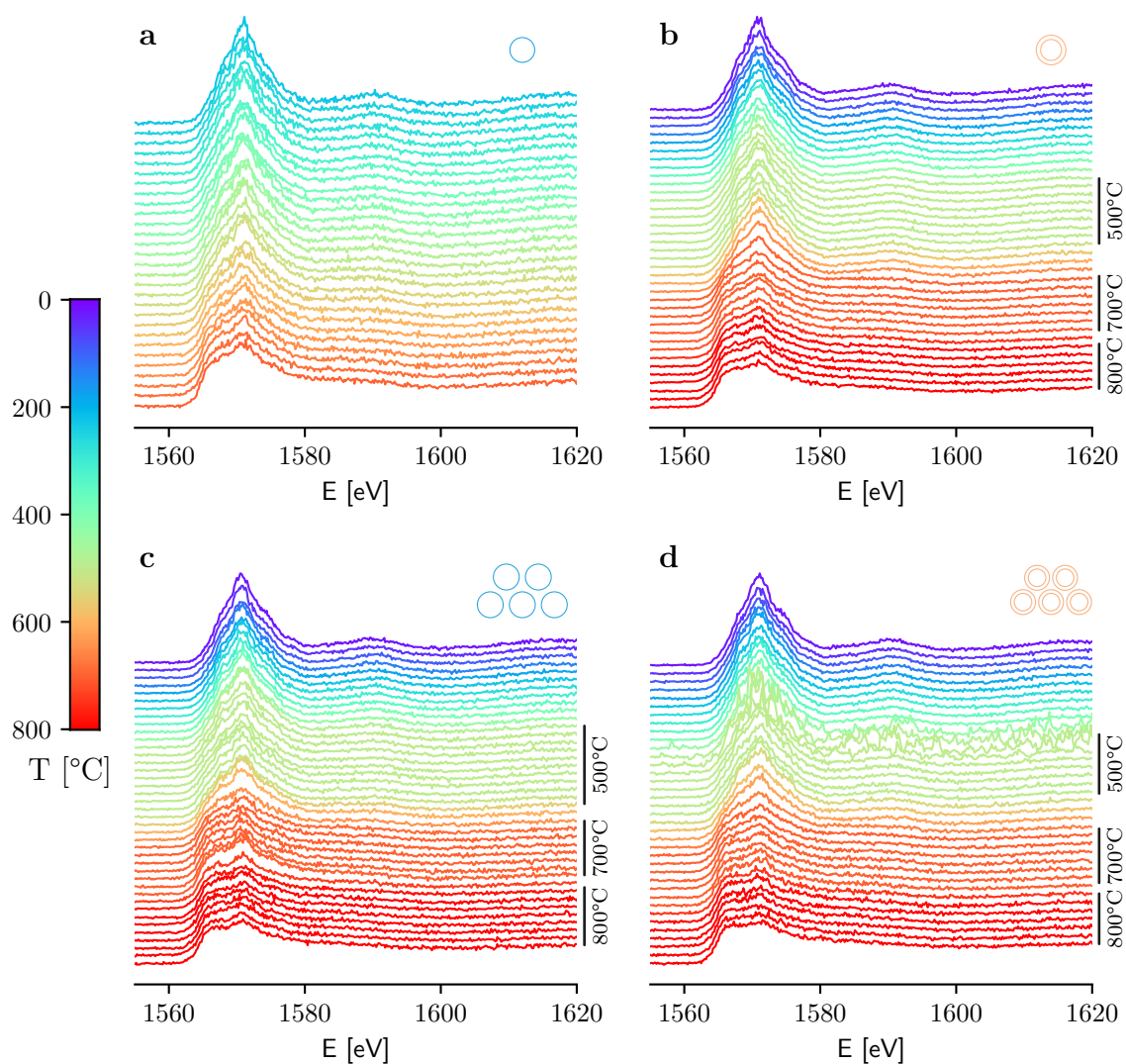


FIGURE 86 – Spectres d’absorption au seuil K de l’aluminium pour les échantillons SW (a), DW (b), SW<sub>b</sub> (c) et DW<sub>b</sub> (d) en fonction du traitement thermique *in situ*. Seulement un spectre sur deux est affiché pour plus de lisibilité.

Comme pour les mesures RMN, les spectres XANES provenant des 4 échantillons non traités thermiquement sont similaires (voir aussi Figure 87). Cela s’explique simplement par le fait que l’environnement local autour des atomes d’aluminium est le même quelle que soit la configuration étudiée (simple ou double paroi, nanotubes fagotés ou non). De la même manière, le profil des spectres à haute température (700 – 800 °C) est semblable. La composante à  $\sim 1571$  eV diminue en intensité au profit d’une composante à plus basse énergie ( $\sim 1567$  eV). Par contre, l’évolution des courbes sur la gamme en température étudiée dépend de la nature des échantillons. Les nanotubes à simple paroi semblent évoluer de l’état de basse température à l’état de haute température de manière progressive alors que les échantillons à double paroi présentent une transformation abrupte autour de 700 °C. Les différents paliers en température sont visibles sur la Figure 86 car plusieurs spectres XANES partagent la même couleur, qui ont été

enregistrés à la même température (vert pour 500 °C, orange pour 700 °C et rouge pour 800 °C). L'environnement autour de l'atome d'aluminium ne semble pas évoluer lorsque la température est maintenue à 500 °C. Cette observation reste qualitative. La déconvolution du seuil d'absorption présentée dans la sous-partie E.3.b suivante permettra d'extraire des informations quantitatives de cet ensemble de mesures.

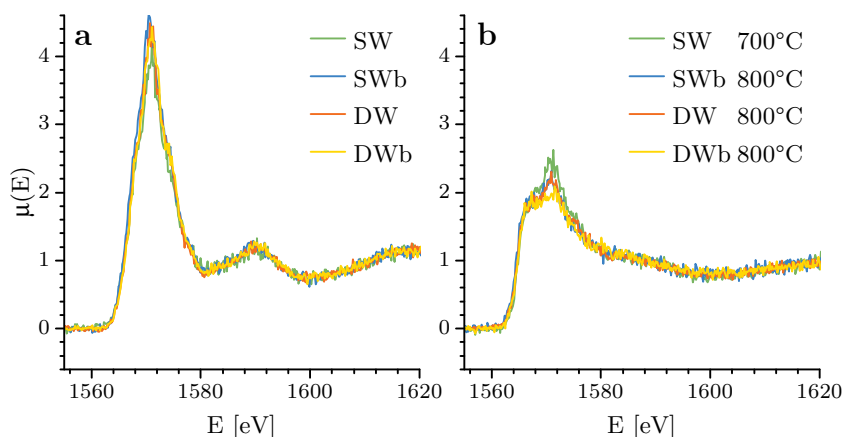


FIGURE 87 – Comparaison des spectres d'absorption entre les 4 échantillons mesurés à température ambiante (a) et haute température (b).

Avant de présenter cette analyse, il est intéressant de comparer les courbes XANES des échantillons d'imogolite à celles mesurées pour des échantillons de référence. En effet, comme c'est la règle pour toute expérience XANES, nous avons effectué des mesures sur des échantillons de référence dont la structure atomique est connue :

- Une gibbsite  $\text{AlO}_3\text{H}_3$ .
- Une kaolinite  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$ .
- Une mullite  $\text{Al}_2(\text{Al}_{(2+2x)}\text{Si}_{(2-2x)})\text{O}_{(10-x)}$ .

Dans la gibbsite et la kaolinite, les atomes d'aluminium sont sous forme octaédrique et s'organisent pour former un feuillet plan à symétrie hexagonale. Dans ces échantillons, la structure locale autour des atomes d'aluminium est donc similaire à celle des nanotubes d'imogolite étudiés. La structure de la mullite est plus complexe [249, 250]. Les atomes d'aluminium sont soit sous forme octaédrique  $\text{Al}^{\text{VI}}$  soit sous forme tétraédrique  $\text{Al}^{\text{IV}}$ . Nous avons vu précédemment, en utilisant la diffusion des rayons X, que la transformation en température des nanotubes d'imogolite aboutit à une re-cristallisation en mullite germanium au-delà de 900 °C. C'est pour ces deux raisons qu'une mesure XANES a été réalisée sur ce matériau malgré sa complexité structurale.

La Figure 88 présente les spectres XANES des trois échantillons de référence. Les spectres de la gibbsite et de la kaolinite sont semblables au spectre des imogolites non traitées thermiquement illustrant le fait que les atomes d'aluminium ont, dans tous ces échantillons, un environnement octaédrique. On remarque que la ressemblance entre ces spectres ne se limite pas à la seule composante vers 1571 eV mais aussi à la courbe après le seuil d'absorption. La région juste après le seuil d'absorption ou au niveau de la première oscillation EXAFS est liée à l'organisation atomique à moyenne distance et seule une interprétation (très) qualitative peut être faite à ce niveau. L'adéquation entre les courbes XANES de la gibbsite, la kaolinite et l'imogolite dans la région post

seuil indique qu'il y a des similarités dans l'organisation atomique à longue distance autour des atomes d'aluminium. Cela est possible car ces trois composés partagent une organisation des octaèdres d'aluminium en nid d'abeille. On remarque aussi que le spectre de la mullite présente des similitudes avec le spectre de l'imogolite chauffé à 800 °C. Les composantes à  $\sim 1567$  eV et  $\sim 1571$  eV présentent la même intensité. Néanmoins, au-delà de ces deux composantes, ces deux courbes diffèrent rapidement. La structuration atomique au plus proche de l'atome d'aluminium, qui se limite sans doute à la première sphère de coordinence, est la même mais, à plus grande distance, l'organisation des atomes est sans doute différente. Ces résultats complètent l'analyse des expériences de diffusion des rayons X. La transformation vers la mullite est d'abord locale avec une modification de la première sphère de coordinence en dessous de 800 °C et elle est suivie d'une transformation de la structure à longue distance au-delà de 900 °C.

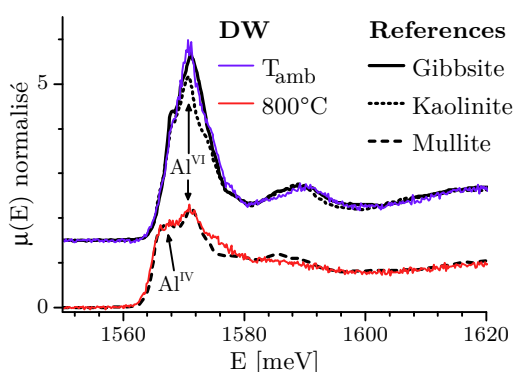


FIGURE 88 – Spectres d’absorption au seuil K de l’aluminium pour l’échantillon DW non chauffé et chauffé à 800 °C comparés à ceux provenant des échantillons de référence. Les spectres ont été décalés pour plus de visibilité.

### *E.3.b. Déconvolution du seuil d’absorption*

Comme mentionné précédemment, la structure fine du spectre juste avant et au niveau du seuil d’absorption dépend directement de la coordinence des atomes absorbeurs. Au vu de l’analyse de la spectroscopie RMN, la composante à  $\sim 1571$  eV correspond à un environnement octaédrique  $\text{Al}^{\text{VI}}$  alors que la composante autour de 1567 eV est attribuable à un environnement tétraédrique (voir Figure 88). La configuration pentaédrique est sans doute associée à une composante dont l’énergie est intermédiaire à 1571 et 1567 eV mais les composantes  $\text{Al}^{\text{VI}}$  et  $\text{Al}^{\text{IV}}$  sont trop larges pour pouvoir distinguer la contribution des  $\text{Al}^{\text{V}}$ .

L’attribution des composantes  $\text{Al}^{\text{IV}}$  et  $\text{Al}^{\text{VI}}$  rejoint celle qu’Ildefonse *et coll.* [120, 251] a pu réaliser lors de leur étude XANES sur l’imogolite naturel. En déconvoluant le seuil d’absorption avec plusieurs gaussiennes et en calibrant les résultats de l’affinement avec des expériences RMN, les auteurs de ces articles ont pu estimer la proportion d’ $\text{Al}^{\text{IV}}$  par rapport à l’ $\text{Al}^{\text{VI}}$  dans différents minéraux argileux. Plus récemment, Kato *et coll.* [252] ont utilisé la même approche en introduisant une combinaison de gaussiennes et de lorentziennes pour améliorer leurs résultats d’affinement. On peut néanmoins se demander si l’utilisation d’un modèle aussi complexe avec des courbes expérimentales présentant peu de composantes séparées ne conduit pas à une surparamétrisation du



problème. En remontant l'historique de cette méthode, il s'avère que la déconvolution du seuil d'absorption avec de multiples lorentziennes était initialement réalisée sur des seuils L3 [253]. Il est donc difficile de justifier théoriquement cette démarche. Néanmoins, les travaux d'Ildefonse *et coll.* montrent que cette approche fonctionne bel et bien pour quantifier la coordinence des atomes d'aluminium liés à la structure locales des imogolites ou des allophanes. Par la suite, nous utiliserons cette approche tout en gardant à l'esprit qu'elle reste semi-empirique. De plus, contrairement aux travaux de Kato *et coll.* [252], nous chercherons à simplifier au maximum notre modèle d'affinement de manière à éviter de surparamétrer le problème même si cela implique une diminution de la qualité des déconvolutions.

La déconvolution du seuil d'absorption est réalisée par une fonction arctangente (*step*) et trois gaussiennes (A, B et C) (voir Figure 89b). L'expression utilisée pour ces composantes avec leurs paramètres est :

$$g(E; Amp, E_0, \sigma) = \frac{Amp}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{[-(E-E_0)^2/2\sigma^2]}$$

$$s(E; Amp, E_0, \sigma) = Amp[1/2 + 1/\pi \arctan((E - E_0)/\sigma)]$$

où  $g$  est la fonction utilisée pour les gaussiennes,  $s$  est celle utilisée pour la fonction *step*,  $Amp$  est l'amplitude,  $E_0$  est le centre et  $\sigma$  l'écart type.

La fonction *step* correspond au spectre d'absorption de l'atome d'aluminium s'il était isolé. La gaussienne A rend compte des atomes d'aluminium sous forme tétraédrique ( $Al^{IV}$ ) alors que la gaussienne B correspond aux atomes d'aluminium  $Al^{VI}$ . La gaussienne C représente le signal post seuil et permet d'améliorer la qualité de la déconvolution. Ce modèle ne permet pas d'étudier directement les configurations pentaédriques des aluminiums ( $Al^V$ ). En effet, intégrer une gaussienne supplémentaire entre la composante A et B introduit des paramètres qui sont trop corrélés avec les autres. L'algorithme d'affinement devient instable et les résultats ne sont plus cohérents. Ainsi, il y a nécessairement une partie de l'intensité de la composante A et/ou de la composante B qui provient des aluminiums  $Al^V$ .

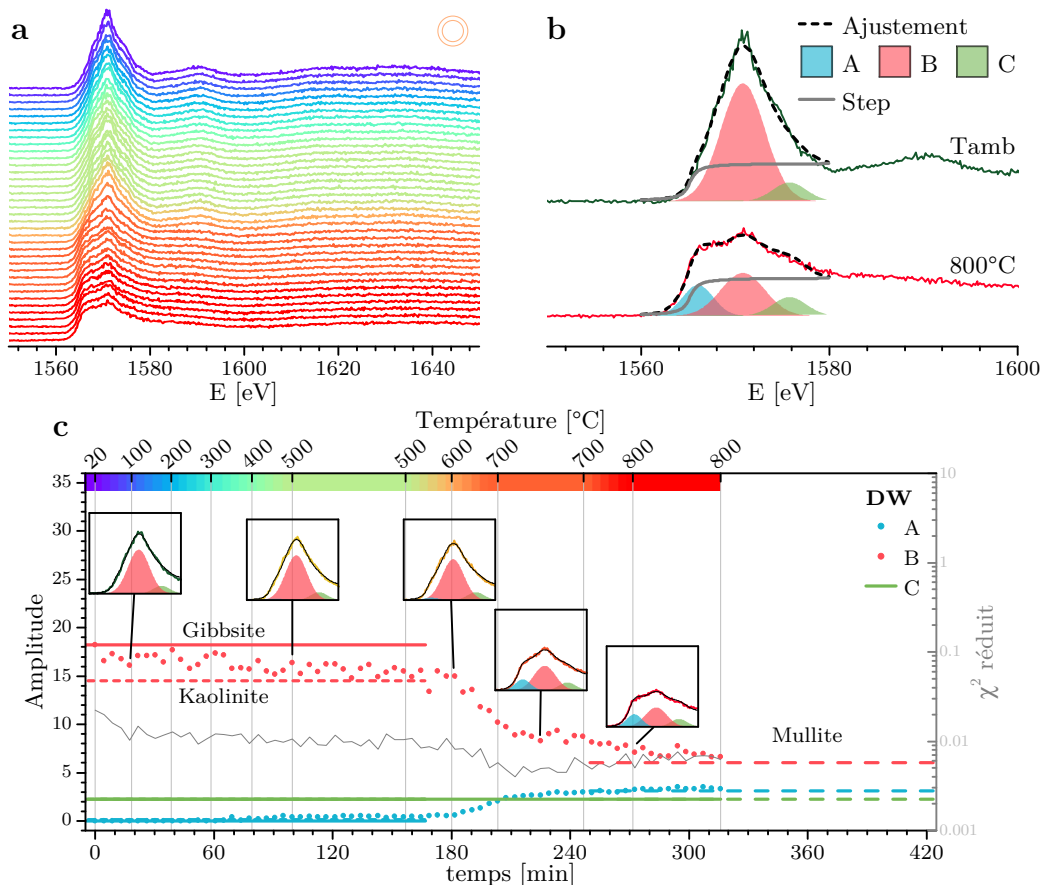


FIGURE 89 – (a) Ensemble des courbes XANES pour l'échantillon DW (voir Figure 86b). (b) Illustration des différentes composantes pour l'ajustement des courbes XANES. (c) Amplitudes des gaussiennes A, B et C issues de la déconvolution des spectres de l'échantillon DW en fonction du temps (axe supérieur) et de la température (axe inférieur). L'amplitude de ces composantes pour les trois échantillons de référence est illustrée par des segments de droite horizontale. Le  $\chi^2$  réduit (en gris) est donné en échelle logarithmique. ↗

L'originalité et la force de notre analyse résident dans la manière dont les paramètres du modèle sont affinés. En effet, toutes les courbes XANES des 4 échantillons en fonction de la température et des références ont été déconvoluées ensemble, dans une seule procédure d'ajustement, avec des paramètres partagés. Seules les amplitudes des composantes A et B ne sont pas partagées et dépendent de chacune des courbes. Les autres paramètres, comme la position et la largeur des gaussiennes ainsi que les paramètres de l'arctangente, sont communs aux 505 spectres XANES mesurés.

Pour déconvoluer autant de courbes à la fois, un programme Python, en partie basée sur la bibliothèque LMfit [254], a été spécialement écrit. Celui-ci optimise le partage des paramètres d'affinement de manière à ce que la déconvolution des 505 spectres sur la gamme en énergie 1560 – 1580 eV soit réalisée en un temps raisonnable (< 30 min).

Les résultats des déconvolutions sont donnés dans la Table 19 et la Figure 90.



<i>step</i>	<i>Amp</i>	$E_0$ [eV]	$\sigma$ [eV]
	1*	1565.2*	0.634(8)
A	-	1566.021(8)	1.643(8)
B	-	1570.795(3)	2.355(5)
C	2.24(2)	1575.75(1)	1.81(1)

TABLE 19 – Paramètres issus de l’affinement et communs à toutes les courbes XANES. Les étoiles indiquent les paramètres fixés. Les tirets signalent les paramètres qui dépendent du spectre XANES considéré (voir Figure 90). Les valeurs entre parenthèses indiquent l’erreur estimée sur la dernière décimale.

L’amplitude de la fonction *step* a été fixée à 1 car les spectres XANES sont normalisés à 1. De même, le positionnement  $E_0$  de cette fonction a été fixé en amont de l’affinement de manière à correspondre au point d’inflexion des spectres des imogolites non chauffées.

La composante A est située à 1566 eV alors que la composante B est localisée à 1570 eV. C’est cohérent avec ce que l’on a pu observer sur la figure 86 et avec les paramètres donnés par Ildefonse *et coll.* [120, 251]. Malgré la simplicité du modèle, le seuil d’absorption des spectres XANES est bien reproduit par la courbe analytique et, cela, quelle que soit la température des échantillons d’imogolite (voir Figure 89b et encarts de la Figure 89c). L’adéquation entre courbe expérimentale et courbe analytique est évaluée quantitativement par le  $\chi^2$  réduit provenant de l’algorithme de moindre carré (courbes grises sur la Figure 90). Avec une valeur du  $\chi^2$  réduit d’environ 0.01, la qualité de la déconvolution est bonne quelle que soit la température de l’échantillon. Seuls quelques spectres pour l’échantillon DW<sub>b</sub> chauffé à une température entre 400 et 500 °C présentent un  $\chi^2$  réduit plus élevé qui traduit la faible qualité des spectres correspondants (voir courbes vertes sur la Figure 86d).

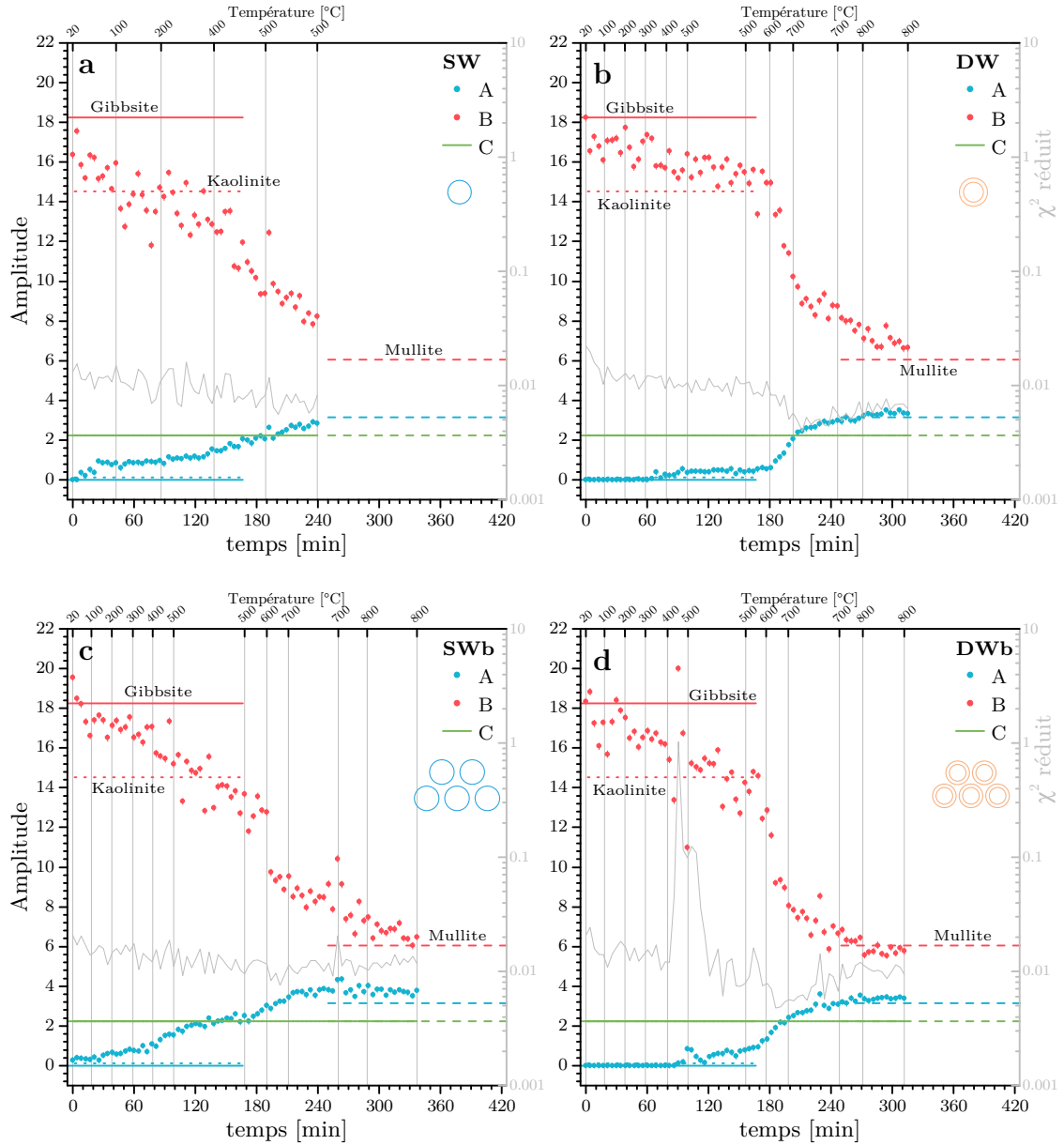


FIGURE 90 – Amplitudes des gaussiennes A, B et C issues de la déconvolution des spectres de l'échantillon SW (a), DW (b), SW<sub>b</sub> (c) et DW<sub>b</sub> (d).

La Figure 90 met en évidence ce que l'on pouvait deviner sur les spectres XANES de la Figure 86. La déconvolution des spectres à basse température est semblable à celle réalisée sur la gibbsite et la kaolinite : l'amplitude des différentes gaussienne coïncide. À haute température, les paramètres d'affinement sont les mêmes que ceux provenant de la mullite. Les aluminiums passent donc bien d'un environnement type gibbsite/kaolinite à un environnement type mullite et la Figure 90 révèle le profil de la transition en fonction de la température et du temps de chauffage.

Les échantillons d'imogolite à simple paroi évoluent de l'état à basse température à l'état de haute température de manière plus progressive que ceux à double paroi (Figure 90). La composante B perd en amplitude au profit de la composante A dès 400 – 500 °C. *A contrario*, l'environnement des aluminiums pour les imogolites à double

paroi évolue brutalement entre 600 et 700 °C. Cette différence amène à penser que les nanotubes à simple paroi sont moins stables en température que ceux à double paroi. C'est une tendance qui n'avait pas été mise en évidence par les études de diffusion des rayons X *in situ*, ce qui indique que la différence de stabilité se situe davantage au niveau local, autour des atomes d'aluminium, qu'au niveau global. Les nanotubes à double paroi sont, peut être, plus stables car mieux formés que les nanotubes à simple paroi. S'ils présentent moins de défauts, cela expliquerait une certaine stabilité vis-à-vis du traitement thermique.

La Figure 90 ne montre aucune différence significative entre les nanotubes à double paroi fagotés ou non. Par contre, on constate que la transition vers l'état de haute température est déjà bien avancée à 500 °C pour l'échantillon SW alors que ce n'est pas le cas pour l'échantillon SW<sub>b</sub>. La proximité des nanotubes d'imogolite dans un fagot pourrait augmenter la stabilité des octaèdres AlO<sub>6</sub> tout comme l'hexagonalisation des nanotubes [86]. Les courbes ATG (Figure 63) étayent cette hypothèse car on observe un léger décalage de la déshydroxylation vers les plus hautes températures pour les nanotubes fagotés.

Néanmoins, les températures caractéristiques de la transformation en température ne concordent pas entre les mesures XANES et ATG. D'après les mesures d'absorption, la coordinence des aluminiums pour les nanotubes à double paroi évolue surtout autour de 600 – 700 °C alors que les courbes ATG montrent une évolution à plus basse température (de 300 à 500 °C), en accord avec les expériences de diffusion des rayons X et, comme nous le verrons plus loin, avec les courbes EXAFS au seuil K du germanium. Ce décalage en température n'est pas encore compris à l'heure actuelle. La différence pourrait provenir des conditions expérimentales. En effet, le traitement thermique *in situ* sur la ligne LUCIA est le seul à avoir été réalisé sous vide. L'absence d'atmosphère peut avoir un impact méconnu sur la température de déshydroxylation ou sur la bonne thermalisation de l'échantillon (les nanotubes d'imogolite ne sont pas conducteurs, il y a donc peut être un décalage entre la température imposée par le four et celle de l'échantillon).

Enfin, la Figure 90 met en avant des effets cinétiques dans la transformation des octaèdres d'aluminium AlO<sub>6</sub>. Par exemple, les échantillons d'imogolite à simple paroi continuent à évoluer pendant au moins 1 h lorsqu'ils sont maintenus à 500 °C. Pour les nanotubes à double paroi, on observe un effet cinétique à 700 °C alors qu'ils n'évoluent pas sur le palier à 800 °C.

#### E.4. EXAFS au seuil K du germanium

Présentées dans la sous-partie C.1.a, des expériences réalisées sur la ligne DIFFABS au synchrotron SOLEIL nous ont permis de mesurer des spectres d'absorption X au seuil K du germanium avec un contrôle de la température *in situ*. Tout comme avec l'expérience précédente, les spectres d'absorption X ont été traités et normalisés avec le logiciel ATHENA [248].

La Figure 91 présente les spectres XANES normalisés que l'on a pu enregistrés durant cette expérience pour l'échantillon DW. Le traitement thermique de l'échantillon s'accompagne d'un amortissement des oscillations au niveau et au-delà du seuil d'absorption. Contrairement aux spectres XANES au seuil K de l'aluminium, il n'y a

pas de contributions additionnelles apparaissant dans la région du seuil. Ce résultat montre que les atomes de germanium restent sous forme tétraédrique tout au long de la transformation en température. C'est cohérent avec le fait que tous les germaniums dans une mullite germanium sont sous forme tétraédrique [255]. Ainsi, les atomes de germanium restent sous forme tétraédrique du début (nanotubes d'imogolite) à la fin du traitement thermique (mullite à base de germanium au-delà de 900 °C) sans qu'une phase intermédiaire n'apparaisse comme la phase pentaédrique pour l'aluminium. Ce résultat concorde avec ce qui a été précédemment observé par spectroscopie RMN  $\delta_{iso}(^{29}\text{Si})$  pour les nanotubes SiOH [2]. Pour ce qui est de l'amortissement des oscillations, il est impossible d'interpréter qualitativement ce phénomène sans réaliser une étude approfondie de la région EXAFS des spectres d'absorption X.

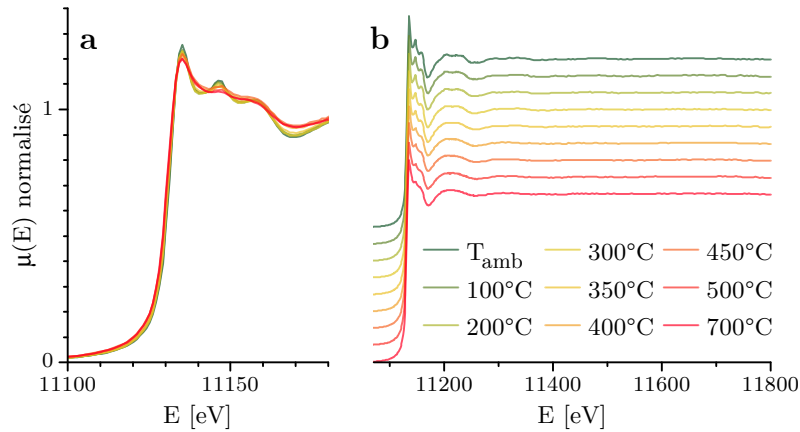


FIGURE 91 – Spectres d'absorption X normalisés provenant de l'échantillon DW. La figure de gauche (a) met en évidence la partie proche du seuil d'absorption. La figure de droite (b) montre la totalité des spectres mesurés sur Diffabs. Les courbes ont été décalées verticalement pour plus de lisibilité.

Contrairement aux expériences réalisées sur la ligne LUCIA, la gamme en énergie mesurée s'étend sur plus de 700 eV (Figure 91) ce qui permet de mener une étude quantitative de la partie EXAFS des acquisitions.

Pour cela, la composante de l'absorption de l'atome de germanium isolé  $\mu_0(E)$  a été soustraite des spectres  $\mu(E)$  pour obtenir la fonction EXAFS  $\chi(E)$  :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E_0)}$$

où  $E_0$  est l'énergie du seuil d'absorption.

Un site internet [256] référence tous les cours, tutoriels et explications concernant l'analyse des spectres EXAFS. Les quelques lignes ci-dessous présentant succinctement la théorie de la diffusion EXAFS sont inspirées du cours de Newville [257]. En considérant la diffusion simple d'un photoélectron, on peut démontrer que la fonction  $\chi(E)$  suit la relation suivante :

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} e^{-2R_j\lambda(k)} e^{-2\sigma_j^2 k^2} f_j(k) \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \quad (17)$$

$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(E - E_0)}$  est le vecteur d'onde du photoélectron diffusé et  $m_e$  est la masse de l'électron. Les paramètres structuraux correspondants à la  $j^{\text{ème}}$  chemin de diffusion :

- $N_j$  : la coordinence ou le nombre d'atomes pour le  $j^{\text{ème}}$  chemin de diffusion.
- $R_j$  : la distance entre l'atome absorbeur et l'atome diffuseur.
- $\sigma_j^2$  : le facteur de Debye-Waller.

$f_j(k)$  et  $\delta_j(k)$  sont, respectivement, l'amplitude et le décalage de phase provenant de la diffusion. Ce sont des termes dépendants des atomes diffuseurs  $j$ .  $\lambda(k)$  est la longueur du libre parcours moyen du photoélectron et  $E_0$  l'énergie d'absorption de l'atome absorbeur isolé.

On constate que la formule de l'EXAFS (équation 17) consiste en une somme de fonctions sinusoïdales dont l'amplitude et la phase sont directement reliées à la distance  $R_j$  entre l'atome absorbeur et l'atome diffuseur. C'est pourquoi on effectue généralement une transformée de Fourier pour obtenir une fonction  $\chi(R)$  qui peut être grossièrement interprétée comme une fonction de distribution radiale. Pour contrebalancer l'atténuation des sinusoïdes dans l'expression de  $\chi(k)$ , on trace communément  $k^w \chi(k)$  avec  $w = 0, 1, 2$  ou 3 et on calcule la transformée de Fourier correspondant  $\chi_w(R)$ . Les courbes expérimentales et les courbes simulées sont présentées de cette manière dans la Figure 92.

Les spectres EXAFS expérimentaux ont été ajustés avec l'équation 17 où les chemins de diffusion et fonctions de diffusion  $f_j(k)$  et  $\delta_j(k)$  ont été calculés à partir de la structure cristallographique des nanotubes à double paroi (voir Table 14) et avec le code *feff* implémenté dans le logiciel ARTEMIS [248]. Ce même logiciel implémente un algorithme d'ajustement des courbes EXAFS par moindre carré permettant de déterminer les paramètres du modèle  $S_0$ ,  $\Delta E_0$ ,  $N_j$ ,  $R_j$  et  $\sigma_j$  affiché en orange dans l'équation 17.

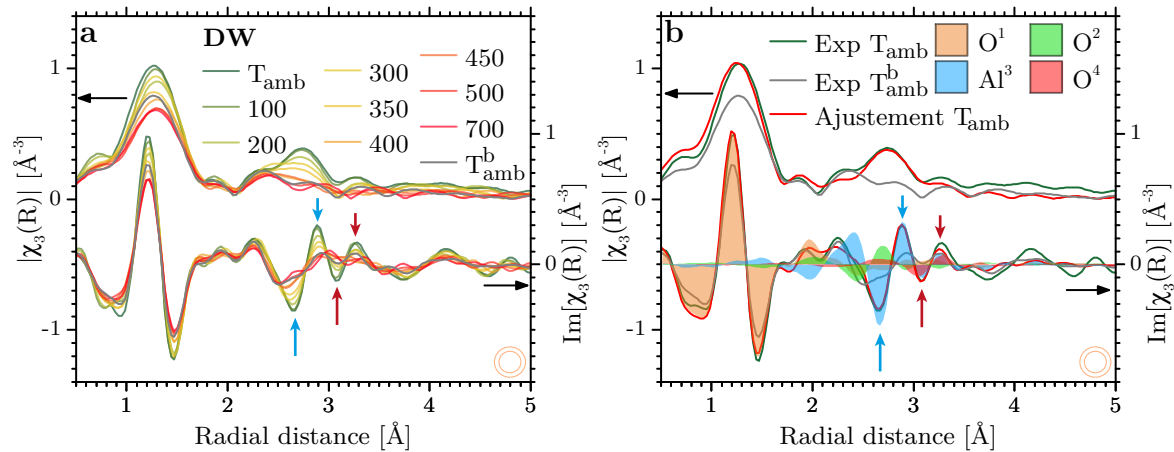


FIGURE 92 – (a) Module (courbes supérieures) et partie imaginaire (courbes inférieures) de la fonction EXAFS  $\chi_3(R)$  pour l'échantillon DW. (b) La courbe EXAFS pour l'échantillon DW non traité thermiquement a été ajustée avec l'équation 17 en prenant en compte la première et la deuxième sphère coordinence. La courbe  $T_{\text{amb}}^b$  a été mesurée à température ambiante après le traitement thermique de l'échantillon.

L'affinement de la courbe EXAFS a été réalisé sur les fonction  $\chi_w(R)$  pour  $w = 1, 2, 3$  entre 1 et 3.5 Å après avoir réalisé une transformée de Fourier de la fonction  $k^w \chi(k)$  sur la gamme 2.79 – 10 Å<sup>-1</sup>. L'ajustement de la courbe a été effectué en prenant en compte

les chemins de diffusion avec les deux premières sphères de coordinence autour des atomes de germanium. Comme attendu, la première sphère de coordinence, de rayon  $\sim 1.8 \text{ \AA}$ , est composée des 4 atomes d'oxygène (notés  $O^1$ ) en liaison avec l'atome de germanium (voir Figure 93). La seconde sphère coordinence est plus complexe car elle est composée de nombreux atomes qui sont tous situés à une distance comprise entre 3.3 et 3.5  $\text{ \AA}$  :

- 3 atomes d'oxygène notés  $O^2$ .
- 6 atomes d'aluminium notés  $Al^3$ .
- 3 atomes d'oxygène des groupements hydroxyles externes notés  $O^4$ .

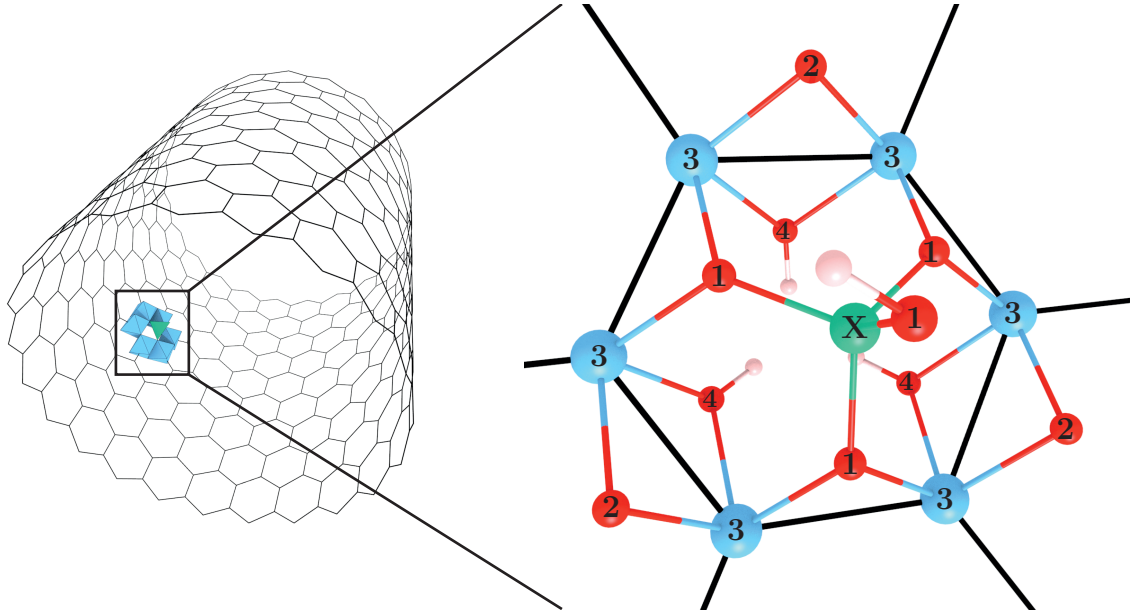


FIGURE 93 – Identifications des atomes proches de l'atome absorber (« X »). Les atomes de germanium, oxygène, aluminium et hydrogène sont représentés par des sphères de couleurs vertes, rouges, bleues et blanches/roses respectivement.

À chacun de ces atomes labélisés est associé un chemin de diffusion. Il y a donc 4 chemins de diffusion considérés dans le modèle analytique basé sur l'équation 17. Pour chaque chemin de diffusion, il y a 3 paramètres d'affinement,  $N_j$ ,  $R_j$  et  $\sigma_j$  qui sont répertoriés dans Table 20. Avec un  $\chi^2 = 558$ , un  $\chi^2$  réduit égal à 53.71 et un R-factor de 0.02, l'ajustement de la courbe expérimentale est satisfaisant. Les paramètres des chemins de diffusion avec les atomes  $O^2$  et  $Al^3$  sont en accord avec ceux donnés dans l'étude de Levard *et coll.* [258] et de Thill *et coll.* [74]. Ces articles ne semblent pas avoir pris en compte les chemins de diffusion entre l'aluminium et les oxygènes de la deuxième sphère de coordinence.

	Atomes diffuseurs	$N_j$	$R_j$	$\sigma_j^2$
$S_0$ $E_0$	$O^1$	4*	1.727	0.003
	$O^2$	3*	3.157	0.003
	$Al^3$	6*	3.224	0.003
	$O^4$	3*	3.728	0.003

TABLE 20 – Paramètres d'ajustement du modèle EXAFS avec 4 chemins de diffusion simples pour la courbe expérimentale provenant de l'échantillon DW non chauffé. Les étoiles indiquent des paramètres fixés en amont de l'ajustement.

La figure 92b présente le résultat de l'ajustement avec les contributions des différents chemins de diffusion. Cette figure illustre bien le fait que le massif à  $\sim 1.2 \text{ \AA}$  provient de la première sphère de coordinence ou des 4 oxygènes  $O^1$  en liaison avec l'atome de germanium. La légère perte d'intensité de cette composante entre la mesure à température ambiante après le traitement thermique ( $T_{amb}^b$ ) et celle mesurée au début de l'expérience ( $T_{amb}$ ) peut être le résultat d'un désordre statique des atomes d'oxygène autour de l'atome de germanium, figé au refroidissement. La composante est encore plus faible à  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  à cause du désordre thermique.

Le deuxième massif dans la courbe  $|\chi_3(R)|$ , entre 2.2 et 3.0  $\text{\AA}$ , provient de la seconde sphère de coordinence. La diminution de l'amplitude de la partie imaginaire de  $\chi_3(R)$  autour de 2.7 et 2.9  $\text{\AA}$  (mise en évidence avec les flèches bleues sur la Figure 92) intervient exactement là où les atomes  $Al^3$  contribuent. Cette variation traduit un réarrangement des atomes d'aluminium par rapport aux germaniums. La diminution d'intensité dans la courbe  $\text{Im}[\chi(R)]$  à 3.1 et 3.3  $\text{\AA}$  (voir flèches rouges sur la Figure 92) provient de la déshydroxylation de la paroi externe car elle correspond précisément à la contribution des diffuseurs  $O^4$ .

## F. DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS PAR LES DIFFÉRENTES MÉTHODES

D'après les expériences de diffusion des rayons X *ex situ*, les nanotubes d'imogolite GeOH qu'ils soient à simple ou double paroi, fagotés ou non, se transforment en une phase de type mullite au-delà de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ces résultats rejoignent ceux obtenus sur des nanotubes SiOH [49] ou sur certains minéraux argileux de manière générale [206]. À partir de  $300 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire à des températures correspondant à la déshydroxylation d'après les analyses thermogravimétriques, l'aspect tubulaire des nanotubes est rapidement détérioré. En même temps, la valeur de la période des nanotubes diminue au cours du traitement thermique mais persiste jusqu'à  $700 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$  ce qui traduit à la fois une certaine préservation de l'ordre local et une contraction de la structure. Au-delà de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , les résultats diffèrent selon la nature des échantillons. Organisés en fagot, les imogolites déformées semblent s'empiler avec une distance caractéristique d'empilement importante ( $31 - 34 \text{ \AA}$ ), d'une manière qui reste encore mal comprise, sans pour autant former une phase lamellaire comme des études précédentes le suggéraient. Cette transformation, irréversible, est observée uniquement dans les échantillons fagotés. L'organisation en fagot des imogolites semble donc un élément essentiel dans cette nouvelle organisation.

Au niveau local, la déshydroxylation est accompagnée d'une diminution de la coordinence des atomes d'aluminium car ces derniers sont directement liés aux groupements hydroxyles externes. Les mesures de spectroscopie RMN montrent que les échantillons chauffés *ex situ* à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  présentent des atomes d'aluminium en configuration tétra, penta et octaédrique alors que, dans un nanotube d'imogolite non chauffé, ils sont tous sous forme octaédrique. Il est aussi à noter que dans une mullite germanium, il n'y a pas d' $Al^V$  ce qui indique qu'à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  l'échantillon est dans un état intermédiaire. Tout comme dans la transformation des argiles en température, on observerait donc une apparition puis une disparition de la configuration pentaédrique. Par exemple, la metakaolinite, phase intermédiaire entre la kaolinite ( $Al^{VI}$ ) et la mullite ( $Al^{IV}$  et  $Al^{VI}$ )



présente aussi des aluminiums sous forme pentaédrique [259]. Par analogie avec cette exemple et celle de la meta-halloysite [214], on appellera la phase intermédiaire de l'imogolite chauffée à 700 – 800 °C la « **meta-imogolite** ». La spectroscopie RMN nous a permis de quantifier les proportions de Al<sup>IV</sup>, Al<sup>V</sup> et Al<sup>VI</sup> à 800 °C mais l'évolution de la structure locale tout au long de la transformation en température reste à déterminer.

C'est pour cette raison qu'une expérience innovante d'absorption de rayons X au seuil K de l'aluminium avec un contrôle de la température *in situ* a été réalisée. Cette expérience a révélé des profils de transformation de la structure autour des atomes d'aluminium différente en fonction de l'échantillon considéré. Pour les imogolites à simple paroi, la transformation est très progressive et elle débute à des températures plus faibles que celles pour les nanotubes à double paroi qui, eux, présentent une évolution de la coordinence des atomes d'aluminium plus brusque. Les imogolites GeOH pourraient être plus stables ou présenter moins de défauts avec deux parois qu'une seule à l'issue de la synthèse ce qui expliquerait la différence d'évolution en température.

De plus, une expérience *in situ* d'absorption de rayons X au seuil K du germanium nous a permis d'obtenir des informations sur l'environnement atomique des germaniums. Les germaniums restent en coordination tétraédrique tout au long de la transformation thermique. Le même résultat avait été obtenu pour les atomes de silicium des nanotubes d'aluminosilicate [2, 220]. Néanmoins, l'étude de la première sphère de coordinence dans les spectres EXAFS  $\chi(R)$  semble révéler un désordre statique dans les structures tétraédriques après un traitement thermique à 700 °C. L'ajustement de la courbe EXAFS en prenant en compte les chemins de diffusion simple jusqu'à 3.5 Å a permis d'étudier la seconde sphère de coordinence autour des atomes de germanium. On peut ainsi observer la déshydroxylation de la paroi externe à partir de 300 °C, ce qui est en accord avec les analyses thermogravimétriques et les expériences DRX. La diminution de la composante autour de 2.8 Å dans la fonction  $|\chi(R)|$  provient de l'altération du chemin de diffusion Ge → Al → Ge. La modification de la coordinence des aluminiums, issue de la déshydroxylation, s'accompagne en effet nécessairement d'un réarrangement atomique (les aluminiums ne restent pas à la même position dans la Figure 80b). On s'attend alors à ce que la distribution de distance entre l'atome de germanium et des aluminiums voisins soit plus large. Ce désordre statique pourrait expliquer l'atténuation de la composante à  $\sim 2.8$  Å dans les spectres EXAFS.

## G. CONCLUSION

C'est au travers d'une étude en température que Le Chatelier, en 1887, a mis en évidence l'aspect cristallin des argiles [260]. Après plus d'un siècle d'étude, la transformation de ces objets à haute température reste un sujet d'actualité tant il y a d'informations à en extraire. Malgré l'intérêt porté aux minéraux argileux tels que la kaolinite [206], peu d'études sur la transformation en température des nanotubes d'imogolite ont été réalisées. En 2012, Zanzottera *et coll.* [3] ont tenté de concilier le modèle de transformation locale des nanotubes d'aluminosilicate proposé par Mackenzie [2] avec une organisation à longue distance mise en évidence par diffusion des rayons X. Pour ce faire, ils ont dû introduire des transformations partielles des nanotubes en lamelles de manière arbitraire. De plus, aucune étude n'a été réalisée sur l'évolution en température des nanotubes d'imogolite à base de germanium.



Dans ce contexte, nous proposons la première étude multitechnique de la transformation des nanotubes GeOH à courte et à longue distance. Les expériences montrent que, malgré la substitution des atomes de silicium par les atomes de germanium, la structure suit, en grande partie, une évolution typique de celle observée dans les argiles. La déshydroxylation des nanotubes conduit à une diminution du nombre d'atomes d'aluminium en coordination octaédrique, au profit de configurations  $Al^{IV}$  et  $Al^V$ . Pour les nanotubes à double paroi, cette évolution se manifeste à plus haute température et de manière plus brutale que pour les nanotubes à simple paroi. Au-delà de 900 °C, les nanotubes re-cristallisent en une phase de type mullite où la configuration  $Al^V$  disparaît alors. *A contrario*, les atomes de germanium restent en configuration tétraédrique tout au long de la transformation structurale mais la transformation thermique induit un désordre statique dans la première et la deuxième sphère de coordination des germaniums. Les mesures DRX montrent que les nanotubes perdent rapidement leur aspect cylindrique et que, dans le cas de nanotubes initialement fagotés, on observe une réorganisation atomique à longue distance. Au vu de la distance caractéristique importante de cette organisation (31 – 34 Å), celle-ci semble davantage consister en un empilement de nanotubes déformés et modifiés que de phases lamellaires comme Zanzottera *et coll.* [3] pouvaient le suggérer. Cette étude caractérise le domaine de stabilité et de présence de la phase intermédiaire en fonction de la nature des nanotubes (à simple ou double paroi).

De nouvelles pièces du puzzle ont été amenées dans cette étude mais le lien entre l'organisation atomique locale et globale tout comme la compréhension détaillée des étapes intermédiaires de transformation en température restent encore à approfondir. Néanmoins, nous pouvons déjà espérer que la phase intermédiaire, que nous appelons « méta-imogolite », présente des propriétés intéressantes comme c'est le cas pour la métakaolinite et la méta-halloysite dans la catalyse ou le renforcement des matériaux par exemple.

## Résumé

Dans ce chapitre, nous avons étudié par une **approche multitechnique** la transformation des nanotubes GeOH à simple ou à double paroi, isolés ou en fagot, en fonction de la **température** :

- ◆ Au delà de 900 °C, les expériences **DRX *ex situ*** montrent que les nanotubes GeOH **re-cristallisent** en une phase de type **mullite**. Pour des températures inférieures, on observe une déformation des imogolites en même temps que la déshydroxylation de ces objets alors qu'une partie de l'organisation locale semble persister jusqu'à 800 °C. En parallèle, pour des nanotubes fagotés, les expériences **DRX *in situ*** révèlent une réorganisation atomique à longue distance qui semble correspondre à un empilement de tubes déformés et modifiés avec une distance caractéristique de l'ordre de 30 Å.
- ◆ Dans cette phase intermédiaire, que l'on appelle « **meta-imogolite** » en référence à la transformation de la kaolinite et des halloysites en température, les atomes d'aluminium sont en **configurations tétra, penta** et **octaédriques**. Une spectroscopie **RMN** a permis de quantifier cette proportion.
- ◆ Une expérience d'absorption de rayons X au seuil K de l'aluminium (**XANES**) avec un contrôle de la température *in situ* nous a permis de **suivre l'évolution de la coordinence** des aluminiums au cours de la transformation. Les mesures ont révélé que le profil de transformation en température était différent entre des nanotubes à simple paroi et des nanotubes à double paroi, ce qui peut être attribué à une stabilité moindre des nanotubes GeOH à simple paroi.
- ◆ Une analyse quantitative de l'**EXAFS** au seuil K du germanium a mis en évidence une modification structurale importante au niveau de la **seconde sphère de coordinence** des atomes absorbeurs causée par la déshydroxylation de la paroi externe des nanotubes et une désorganisation des atomes d'aluminium vis à vis des atomes de germanium.



# Chapitre IV

## Confinement de l'eau dans des nanotubes hydrophiles

### Sommaire

---

A	Introduction . . . . .	<b>128</b>
B	Principe de la diffusion inélastique de neutrons . . . . .	<b>129</b>
B.1	Le neutron . . . . .	130
B.2	Interaction neutron-matière . . . . .	131
B.3	Longueur de diffusion . . . . .	131
B.4	Section efficace cohérente et incohérente . . . . .	132
B.5	Fonction de diffusion des neutrons . . . . .	134
C	Les spectromètres pour l'étude de la diffusion inélastique de neutrons	<b>136</b>
C.1	Sources de neutrons . . . . .	137
C.2	Spectromètre à temps de vol : IN4c . . . . .	139
C.3	Spectromètre à haute énergie : IN1-LAGRANGE . . . . .	146
C.4	Spectromètre à rétrodiffusion : IN16b . . . . .	149
D	Simulations moléculaires . . . . .	<b>153</b>
D.1	Thermalisation . . . . .	153
D.2	Carte de densité de présence atomique . . . . .	155
D.3	Analyse de la densité d'états vibrationnels . . . . .	157
D.4	Comparaison entre simulation et expérience avec la densité d'états généralisée . . . . .	158
D.5	Méthode de visualisation et d'attribution des modes de vibrations . . . . .	161
E	Nanotubes hydrophobes . . . . .	<b>162</b>
F	Nanotubes hydrophiles . . . . .	<b>166</b>
F.1	Analyse thermogravimétrique et états d'hydratation . . . . .	167
F.2	Simulations moléculaires de nanotubes hydrophiles . . . . .	168
F.3	Comparaison avec l'expérience . . . . .	180
G	Conclusion . . . . .	<b>188</b>
	Résumé . . . . .	<b>189</b>

---

## A. INTRODUCTION

L'eau est omniprésente sur notre planète mais aussi dans les systèmes biologiques. Sans elle, la vie n'aurait sans doute jamais vu le jour sur terre. Elle fait partie intégrante de nos vies, de nos cultures et de notre civilisation [261]. Elle est essentielle dans les réactions chimiques, dans la formation des étoiles [262] et dans la vie d'une cellule [263]. L'apparente simplicité de cette molécule formée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène et son ubiquité s'opposent à la complexité et à l'originalité de ses propriétés.

L'eau en volume <sup>a</sup> présente des propriétés originales par rapport à la plupart des autres substances [264-266]. Malgré d'incessantes recherches, elles sont encore mal comprises. Les particularités de l'eau semblent essentiellement provenir de ses caractères polaire, amphotère et des quatre liaisons hydrogène qu'elle tend à former avec les molécules d'eau voisines [267]. Par exemple, sous forme de glace, les liaisons hydrogène conduisent les molécules d'eau à être agencées sous forme tétraédrique, une organisation très peu dense et qui explique que, contrairement à la majorité des autres substances, l'eau solide est plus légère que sous forme liquide. L'eau en volume est étudiée depuis longtemps mais ce n'est que depuis les années 2000 que les chercheurs se sont réellement intéressés à ses propriétés lorsqu'elle est confinée.

À mesure que l'on diminue l'espace accessible par un système moléculaire, les interactions de surface augmentent. Lorsque le confinement atteint l'échelle de la molécule, les interactions de surface, qui étaient négligées pour l'eau en volume, prédominent et déterminent les propriétés physiques et chimiques du système.

Dans une telle configuration, l'eau présente de nouvelles propriétés qui dépendent fondamentalement de son environnement. En voici une liste (non exhaustive) dans des domaines divers de la science :

- L'eau confinée dans des nanocanaux hydrophiles [268] ou hydrophobes [19] de diamètre supérieur à 1.3 nm présente une température de fusion significativement plus faible que dans l'eau en volume.
- A contrario, dans des nanotubes de carbone de diamètre inférieur à 1.3 nm, la température de fusion peut atteindre des valeurs supérieures à 100 °C [269].
- Un nouvel état de la glace, dite « glace carrée » [163] et un effet tunnel quantique inédit de l'eau [270] ont été rapportés respectivement dans des nanocapillaires de graphène et dans des nanocanaux de béryl.
- Alors que les molécules d'eau présentent un temps de séjour anormalement élevé dans les concavités de surface protéique [263], le transport de l'eau est incroyablement facilité dans les canaux d'aquaporines [271]. L'eau glisse sans frottement à des vitesses prodigieuses dans certains nanotubes de carbone [21, 272, 273] mais peut aussi former diverses phases condensées selon le diamètre intérieur du nanotube [274]. Elle peut former des structures monodimensionnelles [21] ou bien une couche de glace cubique enveloppant ou non une chaîne de molécules d'eau [275].

---

a. L'eau en volume est une traduction du terme anglais « bulk water » qui désigne un regroupement macroscopique de molécules H<sub>2</sub>O où les effets de bord sont négligeables par rapport aux effets de volume.

- L'eau confinée dans des systèmes biologiques et cellulaires modifie et active les fonctions de biomolécules [263].
- Dans la protéine PsbO, l'eau liée sert de substrat réactif permettant le transfert des protons [276].

Ces résultats de recherche fondamentale ouvrent la voie vers le domaine applicatif avec des études très actuelles sur les batteries [277] ou sur la récolte d'énergie bleue [26]. Les nanotubes sont de plus en plus étudiés comme éléments constitutifs des dispositifs nanofluidiques [268, 278-280].

En raison de leurs dimensions latérales nanométriques, de leur concavité, de leur structure et de leur composition variées, les nanotubes sont au cœur de nombreuses études de recherche fondamentale sur le nanoconfinement de l'eau. Dans ce contexte, les nanotubes d'imogolite se trouvent être des systèmes modèles particulièrement intéressants. Contrairement aux nanotubes de carbone, leur diamètre est bien défini à l'issue d'une synthèse et il est contrôlable à l'angström près [82]. De plus, les groupements internes OH hydrophiles peuvent être remplacés par des groupements CH<sub>3</sub> hydrophobes [81, 82]. Malgré ces avantages, les études théoriques [134, 281, 282] ou expérimentales [85, 224] sur ces objets sont peu nombreuses.

Mon travail de thèse sur le sujet concerne l'étude du confinement de l'eau dans des nanotubes d'aluminogermanate hydroxylés et méthylés à l'aide d'expériences de diffusion inélastique de neutrons et de simulations de dynamique moléculaire. Ce travail a débuté par une étude spécifique sur les nanotubes hydrophobes. L'objectif était de savoir si des molécules d'eau pouvaient y résider malgré les interactions répulsives de la paroi interne. En parallèle, une étude complète des propriétés vibrationnelles et structurales de l'eau nanoconfinée dans des nanotubes hydrophiles a été réalisée. Des expériences de diffusion inélastique ont été effectuées sur plusieurs spectromètres de l'Institut Laue Langevin (ILL, Grenoble). En outre, les nanotubes secs ont aussi été étudiés par diffusion quasi-élastique de neutrons.

Ce chapitre est organisé comme suit. Dans une première partie, nous verrons comment un faisceau de neutrons interagit avec la matière et comment la diffusion de ces particules nous permet d'accéder à des informations sur ses caractéristiques vibrationnelles. Puis, la géométrie, le fonctionnement, les spécificités et la gamme énergie-vecteur d'onde accessible pour les différents spectromètres de l'ILL utilisés seront présentés. En parallèle, des simulations moléculaires ont été réalisées par Gilberto Teobaldi et ses collaborateurs. Nous discuterons la manière dont nous les avons traités : leur thermalisation, l'étude de la densité d'états, l'analyse des modes de vibrations et l'évaluation de la densité d'états généralisée. Les résultats expérimentaux seront alors présentés en deux parties, l'une qui concerne les nanotubes hydrophobes, l'autre, les nanotubes hydrophiles. En comparant directement simulations et expériences, nous verrons la manière dont les molécules d'eau s'organisent et se comportent au sein des nanotubes hydrophiles.

## B. PRINCIPE DE LA DIFFUSION INÉLASTIQUE DE NEUTRONS

<b>Nom</b>	Neutron
<b>Charge</b>	0
<b>Masse</b>	$1.660 \cdot 10^{-27} \text{kg}$
<b>Spin</b>	1/2
<b>Moment magnétique</b>	$-1.913 \mu\text{N}$

TABLE 21 – Quelques caractéristiques du neutron.

### B.1. Le neutron

Un neutron est une particule composée de 3 quarks. Lorsqu'il se déplace librement à la vitesse  $\vec{v}$ , il possède une énergie totale :

$$E_{tot} = \gamma mc^2 \text{ où } \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

Dans les expériences de diffusion de neutrons, la vitesse des neutrons sera toujours très faible par rapport à la vitesse de la lumière  $v \ll c$ , donc :  $E_{tot} \approx mc^2 + mv^2/2$ .

$m$  est la masse du neutron et le terme  $mc^2$  est l'énergie du neutron au repos (de l'ordre de  $9.0 \cdot 10^8 \text{eV}$ ). Ce terme étant constant lors d'une expérience de diffusion de neutrons, on ne considère que l'énergie cinétique :

$$E = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

Le neutron est aussi associé à une onde plane dont la pulsation  $\vec{p}$  et le vecteur d'onde  $\omega$  sont donnés par les relations de *De Broglie* :

$$\begin{aligned} E &= \hbar \omega \\ \vec{p} &= \hbar \vec{k} \end{aligned}$$

$\hbar$  est la constante de Planck réduite. Il s'agit de la conséquence de la dualité onde-particule du neutron.

Notons les relations suivantes :

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \\ \|\vec{k}\| &= \frac{2\pi}{\lambda} \end{aligned}$$

$\lambda$  est la longueur d'onde des neutrons. Les neutrons issus du cœur d'un réacteur nucléaire sont thermalisés en passant au travers d'un modérateur à la température  $T$ . Dès lors, la distribution de leurs vitesses suit une loi de Maxwell autour d'une valeur moyenne telle que :

$$E = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{3}{2} k_B T$$

$k_B$  est la constante de Boltzman. On distingue généralement les neutrons suivant leur température de thermalisation :

	Température de thermalisation moyenne ( $K$ )	Energie ( $J$ )	Energie ( $meV$ )	Vitesse (m/s)	Longueur d'onde ( $\text{Å}$ )
<b>Neutron froid</b>	25	$5 \cdot 10^{-22}$	3.23	790	5.1
<b>Neutron thermique</b>	300	$6 \cdot 10^{-21}$	39	2700	1.5
<b>Neutron chaud</b>	2000	$4 \cdot 10^{-20}$	260	7000	0.6

TABLE 22 – Température de thermalisation et correspondance en termes d'énergie, de vitesse et de longueur d'onde.

### B.2. Interaction neutron-matière

L'énergie des neutrons thermiques est du même ordre de grandeur que celle des vibrations atomiques en matière condensée. Sa longueur d'onde est comparable aux distances interatomiques. Ces propriétés font du neutron un excellent candidat pour sonder à la fois la structure et la dynamique de la matière condensée.

En comparaison, les rayons X sont très utiles pour étudier la structure de la matière du fait de leurs longueurs d'onde comparables aux distances interatomiques et ils permettent d'étudier des échantillons plus petits que ceux utilisés en diffusion neutronique. Par contre, il est beaucoup plus difficile d'utiliser ces particules pour étudier la dynamique de la matière condensée car leur énergie est très supérieure à celle des phonons.

Alors que les photons interagissent essentiellement avec le nuage électronique via les interactions électromagnétiques, les neutrons interagissent avec le noyau atomique et les moments magnétiques via, respectivement, l'interaction forte et les interactions dipolaires. Les aspects magnétiques de l'interaction neutron-matière ne seront pas considérés dans ce travail de thèse. Lorsqu'un neutron passe à proximité d'un atome, deux phénomènes peuvent se produire :

1. La **diffusion** du neutron, i.e., la modification de sa trajectoire et de son énergie cinétique. Lorsque l'énergie cinétique des neutrons n'est pas modifiée, la diffusion est élastique. Dans le cas contraire, il y a un transfert d'énergie entre la particule et l'atome et la diffusion est inélastique. Si, lors du processus d'interaction, le neutron perd de l'énergie cinétique, le régime de diffusion est appelé « **Stokes** ». Dans le cas contraire, il s'agit du régime « **Anti-Stokes** ».
2. L'**absorption** du neutron par le noyau due aux réactions nucléaires. Ce phénomène est d'autant plus important que l'énergie des neutrons est faible.

### B.3. Longueur de diffusion

L'interaction neutron-noyau se caractérise par une **longueur de diffusion**  $b$ . L'interaction étant à très courte portée, l'onde diffusée est une onde  $s$  isotrope [283] :

$$\psi_s(\vec{r}) = -\frac{b}{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$



La longueur de diffusion dépend non seulement de l'espèce chimique de la cible mais de l'état de spin du noyau et, donc, de son état isotopique. Sa partie complexe est directement reliée au phénomène d'absorption alors que sa partie réelle correspond à la diffusion.

Lors d'une expérience, l'échantillon est composé de différentes espèces atomiques notées  $i$ , chacune d'elle pouvant être un mélange d'isotopes possédant leur propre spin nucléaire. Pour une espèce chimique  $i$  donnée, la moyenne  $\bar{b}_i$  des longueurs de diffusion prise sur les différents isotopes et sur tous les états de spin des isotopes et du neutron est appelée la **longueur de diffusion cohérente**  $b_{coh,i} = \bar{b}_i$ . Dans un même temps, on définit l'écart quadratique moyen de  $b_i$  comme étant la **longueur de diffusion incohérente**  $b_{inc,i} = \sqrt{\overline{b_i^2} - \bar{b}_i^2}$  du système.

Les diffusions cohérente et incohérente sont de nature profondément différentes. La diffusion cohérente est celle à laquelle le système donnerait lieu si tous les atomes d'une même espèce avaient la même longueur de diffusion  $\bar{b}_i$ . Le neutron verrait alors un potentiel uniforme moyen, pouvant donner lieu à des phénomènes d'interférences. La diffusion incohérente est celle qui s'ajoute à la diffusion cohérente pour obtenir la diffusion du système réel. Les écarts au potentiel moyen étant distribués au hasard, ils ne peuvent être à l'origine de phénomènes d'interférences.

Le neutron ayant un spin  $1/2$ , pour un noyau de spin  $s$  non nul, le spin du système neutron-noyau vaut soit  $|s + 1/2|$ , soit  $|s - 1/2|$ . Ainsi chaque noyau de spin non nul se voit associer deux valeurs de la longueur de diffusion. Seuls les noyaux de spin zéro<sup>a</sup> conduisent à une seule longueur de diffusion, le système neutron-noyau pouvant avoir seulement le spin  $1/2$ . Dans ce cas, toutes les longueurs de diffusion sont égales et la diffusion issue de cette espèce chimique est entièrement cohérente ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$  par exemples).

#### B.4. Section efficace cohérente et incohérente

Pour quantifier les probabilités liées aux phénomènes de diffusion, on introduit la **section efficace**  $\sigma$ , probabilité pour que le neutron interagisse avec un noyau exprimée en centimètre carré. L'unité habituelle de la section efficace est le barn ( $1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ).

Pour un atome isolé, la section efficace est reliée à la longueur de diffusion par la relation suivante :

$$\sigma = 4\pi b^2$$

Ainsi, comme avec la longueur de diffusion, nous séparons la section efficace de l'espèce chimique  $i$  en une partie cohérente et une partie incohérente :

$$\begin{aligned}\sigma_{coh,i} &= 4\pi \bar{b}_{coh,i}^2 \\ \sigma_{inc,i} &= 4\pi b_{inc,i}^2\end{aligned}$$

Il existe de nombreuses bases de données qui référencent ces deux quantités en fonction de l'élément chimique. Celle du NIST est, sans doute, l'une des plus complètes. Elle

---

a. Les noyaux  ${}^Z_Z X$  de spin zéro comportent un nombre pair de protons ( $Z$ ) et de neutrons ( $N$ ) [284].

spécifie aussi la section efficace d'absorption liée à la partie imaginaire de la longueur de diffusion. Le tableau suivant réunit les paramètres pour certains éléments chimiques, dont ceux intervenant dans la composition des nanotubes d'imogolite.

Isotope ou élément chimique	$b_{coh}$	$b_{inc}$	$\sigma_{coh}$	$\sigma_{inc}$	$\sigma_{abs}$
$^1\text{H}$	-3.7406	25.274	1.7583	80.27	0.3326
$^2\text{H}$ ou D	6.671	4.04	5.592	2.05	0.000519
$^{12}\text{C}$	6.6511	0	5.559	0	0.00353
$^{16}\text{O}$	5.803	0	4.232	0	0.0001
Al	3.449	0.256	1.495	0.0082	0.231
$^{28}\text{Si}$	4.107	0	2.12	0	0.177
Ge	8.185	—	8.42	0.18	2.2
$^{51}\text{V}$	-0.402	6.35	0.0203	5.07	4.9
Cd	4.87-0.70i	—	3.04	3.46	2520

TABLE 23 – Extrait de la table NIST sur les valeurs des longueurs de diffusion cohérentes ( $b_{coh}$ ) et incohérentes ( $b_{inc}$ ). Les sections efficace de diffusion cohérentes ( $\sigma_{coh}$ ), incohérentes ( $\sigma_{inc}$ ) et d'absorption ( $\sigma_{abs}$ ) sont directement reliées aux probabilités d'interaction. Les valeurs données pour Ge, Al et Cd proviennent d'une moyenne sur les isotopes.

Notons que :

- L'aluminium absorbe peu les neutrons et sa diffusion incohérente est faible, il est communément utilisé pour les porte-échantillons. Les environnements échantillons (cryostat, etc.) peuvent aussi être réalisés avec de l'aluminium.
- Le vanadium est un diffuseur purement incohérent, il est utilisé pour la calibration des détecteurs.
- Le cadmium absorbe fortement, il est utilisé pour masquer certaines parties du porte-échantillon, éliminer les réflexions parasites et pour fabriquer des fentes.
- La section efficace incohérente de l'hydrogène est supérieure d'un ordre de grandeur aux sections efficaces des autres éléments chimiques. En conséquence, dès que l'échantillon présente des quantités significatives d'atomes d'hydrogène, un fort bruit de fond incohérent est observé sous le signal élastique. De plus, le signal inélastique provenant des autres éléments chimiques est en général négligé et la section efficace de diffusion inélastique de l'échantillon est considérée égale à la section efficace de diffusion incohérente des hydrogènes. La formule chimique des nanotubes d'imogolite est  $\text{H}_4\text{O}_6\text{Al}_2\text{Ge}$ , on estime à 90 %<sup>a</sup> la contribution de la diffusion incohérente par les hydrogènes à la diffusion totale du nanotube. Ainsi, nous prendrons uniquement en compte cette composante majoritaire et, pour alléger les notations, on notera :  $\sigma = \sigma_{inc,H}$ .

a. La proportion est estimée en réalisant le rapport de section efficace  $\frac{N_H \sigma_{inc}^H}{\sum_i N_i (\sigma_{coh}^i + \sigma_{inc}^i)}$  où  $i = \text{H, O, Ge ou Al}$  et  $N_i$  est le nombre d'atomes correspondant dans la formule chimique de l'imogolite  $\text{GeOH}$ .

## B.5. Fonction de diffusion des neutrons

Soit un paquet de  $N_i$  neutrons incidents distribués sur une surface  $S$  (Figure 94a). L'énergie et le vecteur d'onde des neutrons incidents sont respectivement notés  $E_i$  et  $\vec{k}_i$ . Pour être précis, les neutrons incidents présentent une légère dispersion en énergie  $dE_i$ . Ainsi, la vitesse des neutrons incidents n'est pas uniforme. Ils forment un paquet présentant une extension longitudinale qui illustre les limites de monochromaticité que l'on peut atteindre tout en gardant un flux incident satisfaisant dans une expérience neutron. De même, une légère dispersion sur le vecteur d'onde incident  $d\vec{k}_i$  illustre les limites de monodispersité.

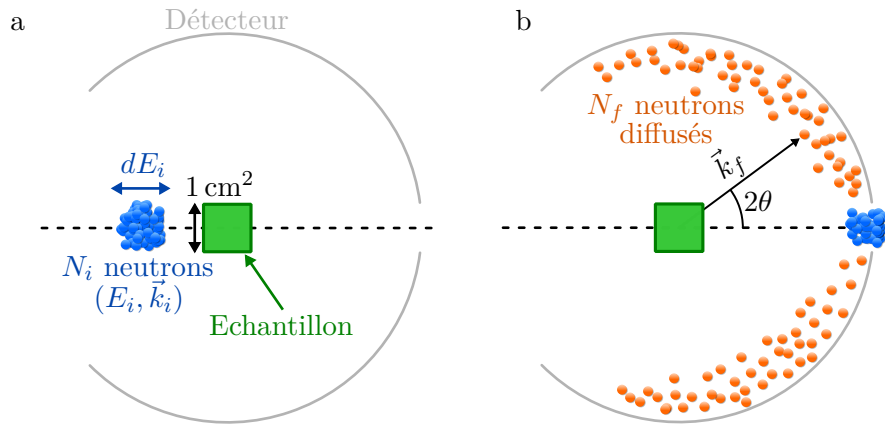


FIGURE 94 – (a) Représentation de l'extension spatiale et énergétique de  $N_i$  neutrons avant qu'ils n'interagissent avec l'échantillon. (b) En orange, les  $N_f$  neutrons qui ont interagi avec l'échantillon. En bleu, les neutrons qui ont traversé l'échantillon et qui ne sont pas étudiés dans une expérience de diffusion inélastique des neutrons.

On note  $N_f$ , le nombre de neutrons diffusés par l'échantillon (voir Figure 94b). Ainsi la section efficace est donnée par le rapport entre le nombre de neutrons diffusés et le nombre de neutrons incidents :

$$\sigma = S \frac{N_f}{N_i}$$

Le nombre de neutrons diffusés dépend de l'angle de diffusion. Pour rendre compte de cette dépendance angulaire, on introduit la **section efficace différentielle** (voir Figure 95) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{S}{N_i} \frac{dN_f}{d\Omega}$$

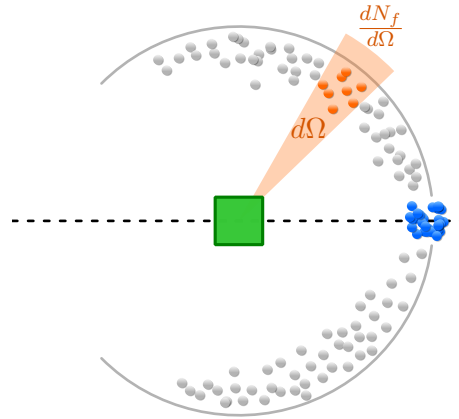


FIGURE 95 – Mise en évidence des neutrons diffusés sous un angle solide  $d\Omega$ .

Enfin, en interagissant avec les noyaux nucléaires, les neutrons peuvent perdre ou gagner une énergie  $E = E_f - E_i$  où  $E_i$  et  $E_f$  sont, respectivement, l'énergie des neutrons incidents et diffusés. Pour remonter à cette information spectroscopique, on définit la **section efficace différentielle partielle**<sup>a</sup> (voir Figure 96) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{S}{N_i} \frac{d^2 N_f}{d\Omega dE}$$

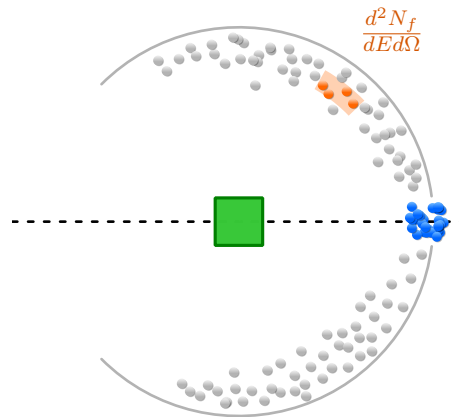


FIGURE 96 – Mise en évidence des neutrons diffusés sous un angle solide  $d\Omega$  et pour une certaine gamme d'énergie transférée  $dE$ .

Dans une expérience de diffusion inélastique de neutrons, c'est la section efficace différentielle partielle qui est la quantité mesurée. Pour compenser la modification de la vitesse des neutrons diffusés inélastiquement par rapport à ceux diffusés de manière élastique, on multiplie la section efficace par le rapport des vecteurs d'onde des neutrons incidents et diffusés  $\frac{k_i}{k_f}$ . On introduit ainsi la **fonction de diffusion** :

$$S(\vec{Q}, E) = \frac{k_i}{k_f} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$$

a. L'adjectif « différentielle » et « partielle » désignent les dérivées partielles, respectivement, en  $\frac{d}{d\Omega}$  et en  $\frac{d}{dE}$ .

$\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  est le vecteur de diffusion et l'angle formé entre  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_f$  est noté  $2\theta$ .

La fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, E)$  est une fonction d'état extensive qui ne dépend pas explicitement des états finaux de l'échantillon et des neutrons [284].

Moyennant quelques approximations et à partir de la règle d'or de Fermi (voir Annexe B), la fonction de diffusion peut être exprimée à partir des longueurs de diffusion et des positions atomiques :

$$S(\vec{Q}, E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'}^N \overline{b_j b_{j'}^*} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{itE} \langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_{j'}(0))} \rangle \quad (18)$$

avec  $R_j(t)$  la position de l'atome  $j$  de l'échantillon à l'instant  $t$ . Les moyennes  $\langle \rangle$  sont prises sur la disposition initiale des atomes dans l'échantillon.

En l'absence de corrélation entre la longueur de diffusion et la position des noyaux, le facteur  $\overline{b_j b_{j'}^*}$ , tout comme la fonction de diffusion peut être séparés en une partie cohérente et incohérente :

$$S_{coh}(\vec{Q}, E) = \frac{\sigma_{coh}}{8\pi^2\hbar} \sum_{j,j'}^N \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{itE/\hbar} \langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_{j'}(0))} \rangle$$

$$S_{inc}(\vec{Q}, E) = \frac{\sigma_{inc}}{8\pi^2\hbar} \sum_j^N \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{itE/\hbar} \langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_j(0))} \rangle$$

L'équation précédente montre que la diffusion cohérente nous renseigne sur les corrélations qui existent entre tous les diffuseurs ( $\vec{R}_j(t) - \vec{R}_{j'}(0)$ ). *A contrario*, la diffusion incohérente ne contient des informations que sur la corrélation d'une particule avec elle-même ( $\vec{R}_j(t) - \vec{R}_j(0)$ ). Pour des particules immobiles,  $S_{inc}(\vec{Q}, E) \propto N\delta(E)$ , cette information se résume à une preuve d'existence des diffuseurs. Par contre, dès que la position des particules évolue dans le temps, la diffusion incohérente devient une sonde précise de leur dynamique. Dans ce travail de thèse, la totalité des expériences de diffusion des neutrons a été réalisée sur des échantillons hydrogénés. C'est pourquoi, dans la suite de ce manuscrit, nous ne considérerons que la partie incohérente de la fonction de diffusion que l'on notera plus simplement  $S(\vec{Q}, E)$  et qui nous permettra d'accéder à la dynamique des atomes d'hydrogène.

Enfin, nous introduisons la **densité d'états généralisée**  $G(E)$  :

$$G(E) = \int_{\vec{Q}} 3 \frac{4\pi}{\sigma_{inc}} \frac{2mE}{\hbar^2 Q^2} \frac{S(\vec{Q}, E)}{n(E) + 1} d\vec{Q} \quad (19)$$

où  $n(E)$  est le facteur de population de Bose-Einstein tel que  $2n(E) + 1 = \coth\left(\frac{E}{2k_B T}\right)$ . La densité d'états généralisée permet d'accéder, à partir d'une mesure de diffusion inélastique, à la répartition des modes de vibration dans la matière. En effet, nous verrons dans la sous-partie D.4 que cette quantité est égale à la densité d'états vibrationnels  $g(E)$  à un facteur de Debye-Waller près.

## C. LES SPECTROMÈTRES POUR L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION INÉLASTIQUE DE NEUTRONS

## C.1. Sources de neutrons

Pour réaliser des expériences de diffusion de neutrons, il faut d'abord les produire. Deux réactions sont utilisées en pratique [285] :

- **Spallation.** Un proton de haute énergie, issu d'un accélérateur, frappe une cible composée d'atomes lourds (U, W, Hg) (Figure 97b). En percutant un noyau le proton arrache plusieurs dizaines de neutrons d'énergie de quelques MeV. En les thermalisant, on peut ainsi fournir des faisceaux intenses de neutrons de spectres larges pour les expériences de diffusion. Les installations ISIS, SINCQ et la future installation européenne ESS utilisent cette méthode de production.
- **Fission.** Dans un réacteur dit à « haut flux », un neutron thermique est absorbé par un noyau instable ( $^{235}\text{U}$  par exemple) qui se désintègre en émettant en moyenne 3 neutrons (Figure 97a). Une partie des neutrons entretient la réaction en chaîne alors que l'autre participe à la production des faisceaux. L'institut Laue Langevin (ILL), d'une puissance de 58 MW, fonctionne sur ce principe et constitue la source continue de neutrons la plus intense au monde.

Notons que les sources à spallation fonctionnent généralement de manière pulsée<sup>a</sup>, les neutrons sont produits par paquet pendant un laps de temps très court. Par exemple, l'installation ISIS produit des pulses de 100 ns séparés de 230 ns [286]. Les réacteurs, eux, produisent des neutrons en continu.

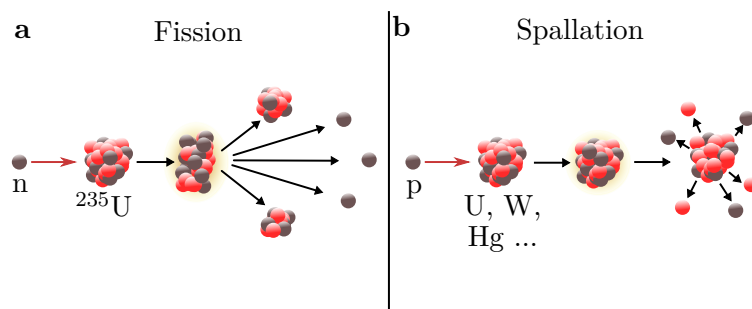


FIGURE 97 – Illustration de la fission (a) et de la spallation (b), les deux sources de neutrons communément utilisées pour des mesures expérimentales.

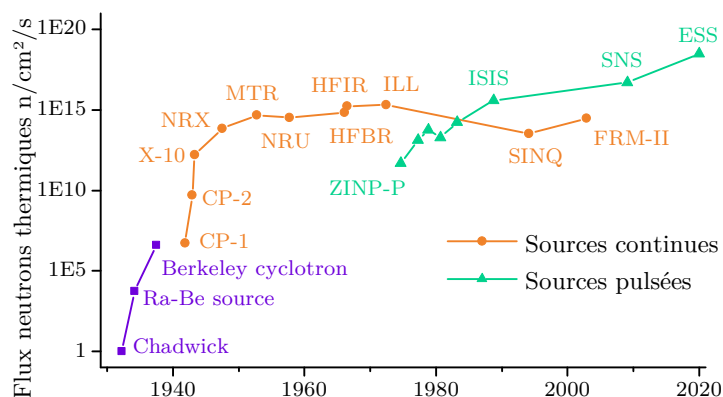


FIGURE 98 – Représentation du flux de neutrons atteints pour différentes installations depuis 1930. Les premières sources sont en violet, les sources continues en orange et les sources pulsées en vert [287].

a. SINCQ est une source à spallation continue.

Les neutrons émanant des sources à fission possèdent une énergie de l'ordre de quelques MeV, des énergies bien plus importantes que celles utilisées dans des expériences de neutronique (voir Table 22). Pour diminuer la température de ces particules, les neutrons sont envoyés dans un **modérateur** dans lequel ils vont perdre de l'énergie par collision avec des atomes légers. Plus les noyaux du modérateur sont légers, plus le choc est inélastique et le processus de perte d'énergie est efficace. Pour obtenir des neutrons froids, le modérateur est un dewar plein d'hydrogène ou de deutérium liquide. Pour que les neutrons soient thermiques, ils doivent, par exemple, interagir avec de l'eau à température ambiante. Enfin, les neutrons en équilibre thermique avec un bloc de graphite chauffé à 2000 °C sont des neutrons chauds.

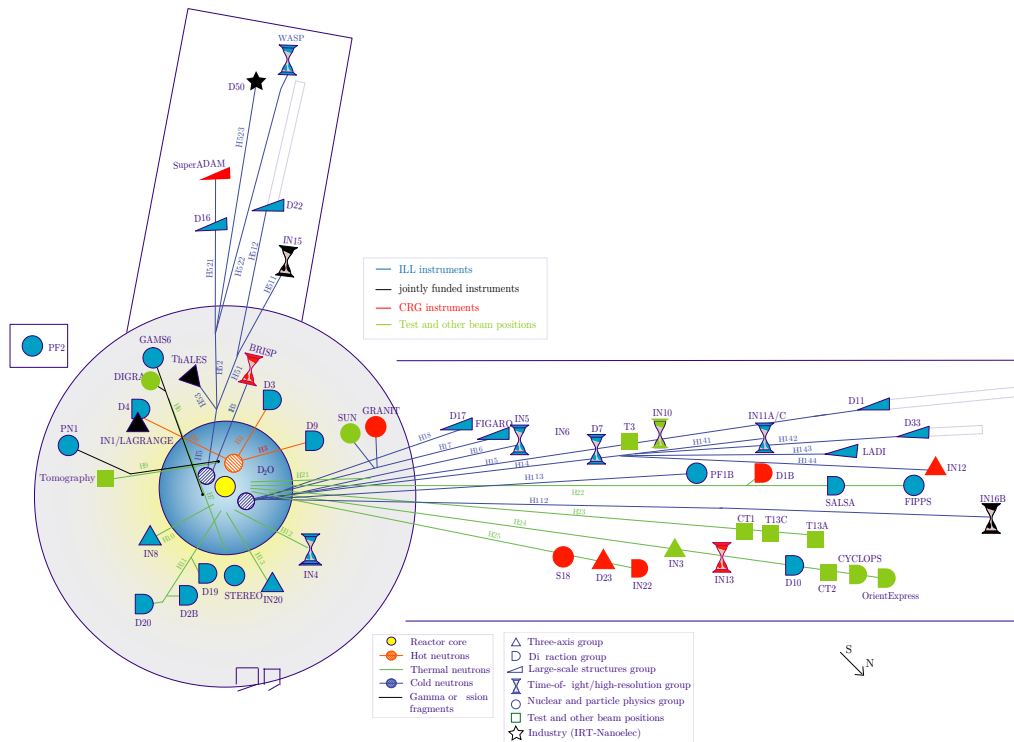


FIGURE 99 – Représentation schématique de l'Institut Laue Langevin avec les différents instruments alimentés par le réacteur.

Tout comme les lignes de lumière d'un synchrotron, plusieurs instruments de mesure sont disposés autour d'une source de neutrons (voir Figure 99). On distingue deux catégories d'instruments :

- **Les diffractomètres.** Ces instruments sont semblables aux diffractomètres de rayons X décrits dans le chapitre II. Ici, la diffusion, majoritairement élastique, est analysée et permet d'obtenir des informations sur l'organisation structurale de la matière.
- **Les spectromètres.** Ces appareils permettent de mesurer la perte ou le gain d'énergie des neutrons lors du processus de diffusion.

Les spectromètres peuvent être eux-mêmes catégorisés en trois sous-ensembles :

- **Les spectromètres trois axes.** Le monochromateur, l'échantillon et le cristal analyseur sont orientables individuellement. Ils permettent de mesurer l'énergie des neutrons diffusés par l'échantillon. IN1 est un exemple de spectromètre trois axes à neutrons chauds, son fonctionnement est détaillé dans la sous-partie C.3.

- **Les spectromètres à temps de vol.** Ces instruments se basent sur la détermination du temps de parcours des neutrons entre l'échantillon et les détecteurs pour évaluer leurs énergies. IN4c fonctionne sur ce principe avec des neutrons thermiques (voir sous-partie C.2).
- **Les spectromètres à haute résolution.** Ces instruments sont optimisés pour maximiser la résolution en énergie. Parmi ces spectromètres, on distingue les instruments à écho de spin (non utilisés dans le cadre de cette thèse) des spectromètres en rétrodiffusion. IN16b est l'un d'entre eux et son fonctionnement est détaillé dans la sous-partie C.4.

Comme illustré dans la Figure 100 suivante, ces différents instruments permettent d'accéder à des gammes en énergie et en vecteur d'onde complémentaires. Dans ce travail de thèse, des expériences sur le spectromètre à rétrodiffusion IN16b ont permis d'accéder à des phénomènes diffusifs associés à des énergies inférieures à 1 meV. *A contrario*, des mesures réalisées sur le spectromètre IN1-LAGRANGE ont permis d'étudier les modes de vibrations de 100 meV à 500 meV. Enfin, les énergies intermédiaires ont pu être étudiées grâce au spectromètre à temps de vol IN4c.

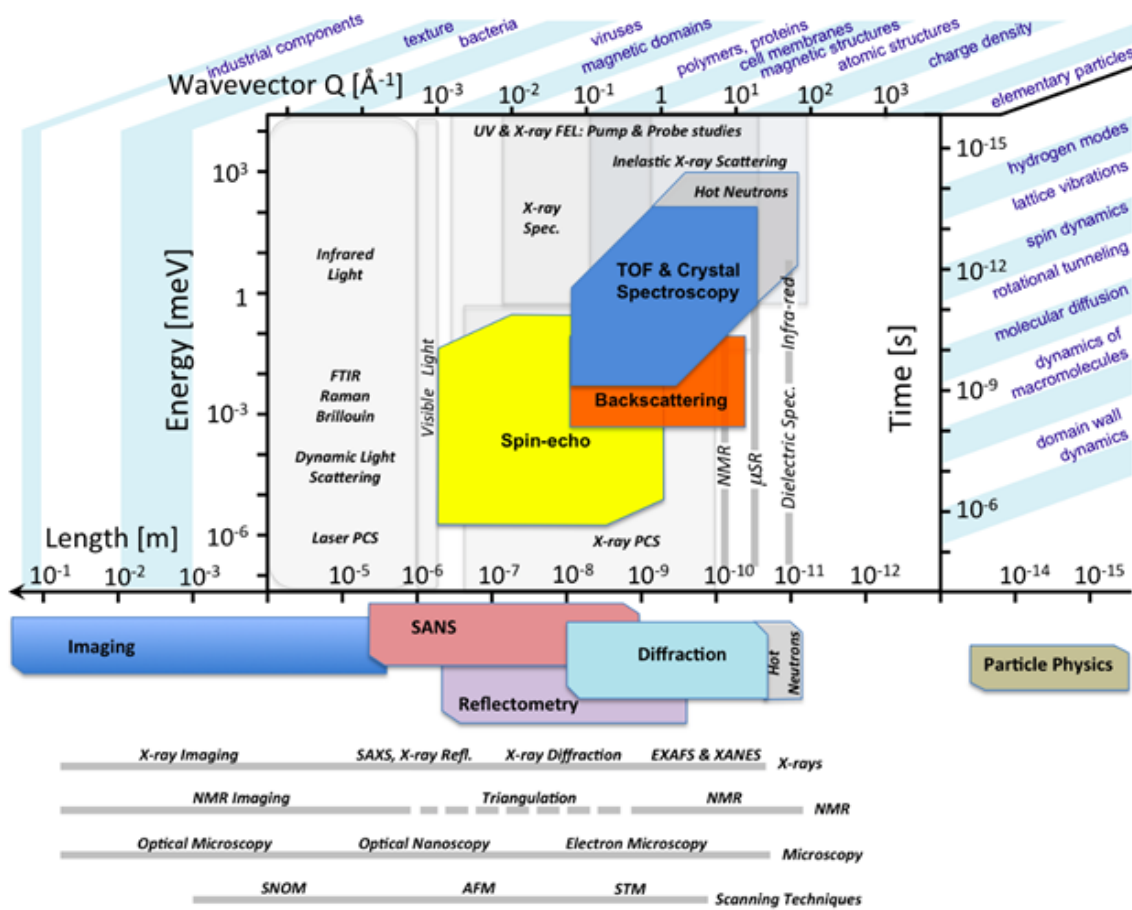


FIGURE 100 – À partir du site internet de la source à spallation européenne ([europeanspallationsource.se/science-using-neutrons](http://europeanspallationsource.se/science-using-neutrons)).

### C.2. Spectromètre à temps de vol : IN4c



### *C.2.a. Description de l'instrument*

IN4c est un spectromètre « temps de vol » fonctionnant sur la base de neutrons thermiques. Installé<sup>a</sup> dans le hall du réacteur nucléaire de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble et profitant d'un flux neutronique élevé, cet instrument permet de sonder les états vibrationnels de la matière condensée.

L'instrument fonctionne de la manière suivante (voir la numérotation correspondante sur la Figure 101) :

1. Un faisceau polychromatique de neutrons (faisceau blanc) issu du réacteur nucléaire est partiellement monochromaté par deux choppers tournant à moyenne vitesse (5000 tours/min). Ce premier filtre permet surtout d'éliminer les neutrons rapides et les particules gamma du faisceau de neutrons. Les pulses de neutrons ainsi obtenus sont larges en temps et en énergie.
2. Un monochromateur permet ensuite de définir l'énergie incidente des neutrons  $E_i$ . Le monochromateur est un cristal de graphite ou de cuivre dont on modifie l'orientation pour sélectionner la longueur d'onde désirée en utilisant la loi de Bragg.
3. Le faisceau émergent du monochromateur passe ensuite au travers d'un chopper de Fermi tournant à haute vitesse (32 000 tours/min). On obtient alors des paquets de neutrons qui arrivent sur l'échantillon avec une largeur temporelle  $\Delta t_{IN4c}$  de l'ordre de la dizaine de microsecondes.
4. Le faisceau de neutrons passe par un moniteur, c'est-à-dire un détecteur permettant de mesurer le flux incident, et est finalement diffusé par l'échantillon. L'échantillon, une poudre de nanotubes d'imogolite dans notre cas, est confiné dans une boîte parallélépipédique en aluminium, elle-même placée dans un cryostat dont la température  $T$  peut varier entre 10 et 300 K.
5. Le gain ou la perte en énergie des neutrons et l'angle de diffusion sont mesurés par un ensemble de détecteurs (tubes remplis d'Helium 3) disposés en arc de cercle autour de l'échantillon.

---

a. Le spectromètre IN4c a été remplacé par PANTHER fin 2019 dans le cadre du programme de modernisation de l'ILL « Endurance ».

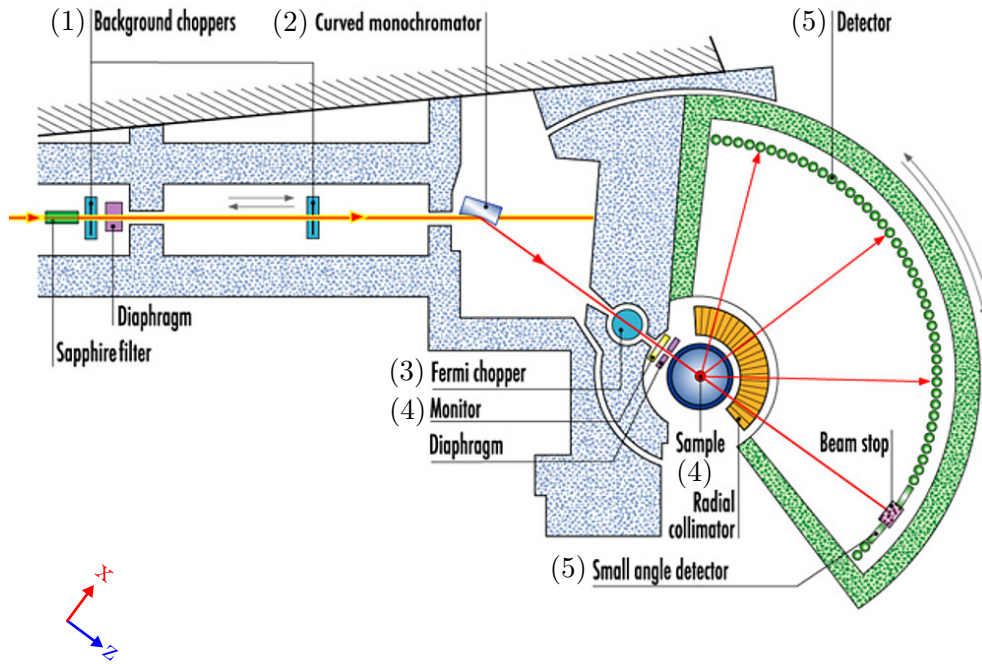



FIGURE 101 – Schéma du spectromètre IN4c (ILL, Grenoble). Vidéo disponible sur le site de l'ILL .

### C.2.b. Caractéristiques de l'instrument

La géométrie du spectromètre IN4c est dite **directe** car l'énergie des neutrons incidents  $E_i$  est fixée par le monochromateur alors que l'énergie des neutrons diffusés par l'échantillon et détectés  $E_f$  est variable. Deux monochromateurs avec deux orientations possibles sont disponibles sur le spectromètre (PG(002), PG(004), Cu(220) et Cu(111)). En ajustant l'angle de ces monochromateurs, il est possible de sélectionner des neutrons en sortie des choppers avec une longueur d'onde allant de 0.85 Å à 3.6 Å avec une précision de l'ordre de  $\frac{\Delta E_i}{E_i} \approx 5\%$ . En parallèle, la gamme de vecteurs d'onde accessible dépend de la couverture angulaire des détecteurs. Sur IN4c, les détecteurs utilisés couvrent une gamme en angle de diffusion  $2\theta$  entre le vecteur d'onde incident  $\vec{k}_i$  et diffusé  $\vec{k}_f$  des neutrons allant de  $13^\circ$  à  $120^\circ$ . Les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion donnent :

$$\begin{aligned}
 E &= E_i - E_f & \vec{Q} &= \vec{k}_f - \vec{k}_i \\
 \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} &= E_f & \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} &= E_i \\
 Q^2 &= k_f^2 + k_i^2 - 2k_f k_i \cos 2\theta
 \end{aligned}$$

Sur la base de ces formules, il est possible de calculer les gammes d'énergies et de vecteurs de diffusion accessibles pour cet instrument (voir Figure 102). Sur la Figure 102, la représentation correspond à la gamme « inélastique » car l'on peut mesurer des neutrons d'énergies plus faibles qu'indiqué mais ces derniers ne peuvent être séparés des neutrons provenant de la diffusion élastique à cause de la résolution de l'instrument.

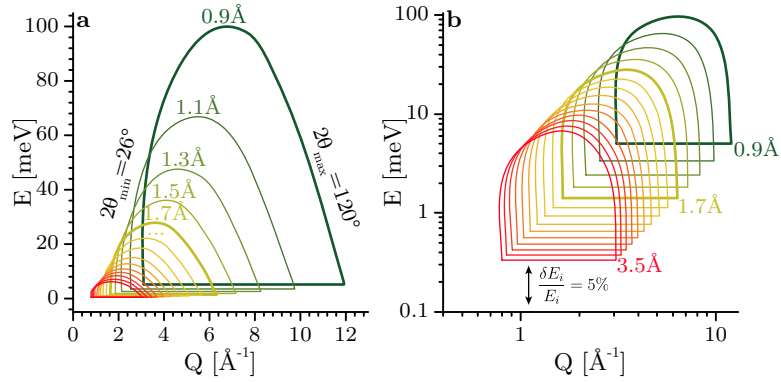


FIGURE 102 – Gammes inélastiques d'énergies transférées  $E$  et de vecteurs de diffusion  $Q$  accessibles pour le spectromètre à temps de vol IN4c. Elles sont représentées avec une échelle linéaire (a) et logarithmique (b), l'échelle logarithmique permettant de mettre en évidence l'évolution de l'énergie transférée accessible minimale en fonction de la longueur d'onde des neutrons incidents.

Lors de ce travail de thèse, des mesures pour des neutrons incidents à 0.9 Å et 1.7 Å ont été réalisées pour chaque échantillon de manière à explorer une large gamme ( $E, Q$ ) tout en gardant une zone de recouvrement entre les mesures pour combiner les données. De plus, nous avons fait varier la température du cryostat de 10 à 300 K pour étudier l'évolution de la densité d'états généralisée en fonction de la température.

### *C.2.c. Traitement des données*

Les données provenant des expériences sur IN4c ont été traitées sur le nouveau logiciel libre Mantid [288, 289] qui possède une interface interprétée en Python et qui succède au logiciel LAMP [290]. Depuis la création de Mantid par les programmeurs du réacteur à spallation ISIS en Angleterre, le logiciel est en constante évolution et a intégré, récemment, des outils permettant le traitement des données de certains instruments de l'ILL dont IN4c et IN16b.

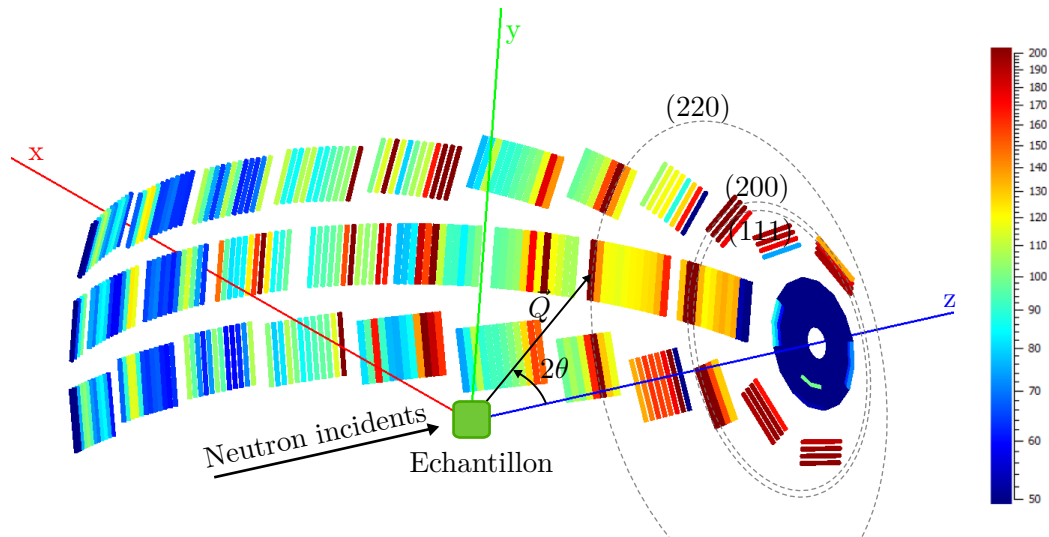


FIGURE 103 – Représentation 3D des détecteurs du spectromètre IN4c. La couleur des détecteurs correspond au nombre de neutrons détectés (normalisés au nombre de neutrons incidents). Certains détecteurs apparaissent en bleu foncé car ils ne sont pas fonctionnels, ils seront masqués lors du traitement des données. Les pics de diffraction (111), (200) et (220) du porte-échantillon en aluminium sont mis en évidence avec les cercles pointillés. En dehors des pics de Bragg de l'aluminium, on constate que l'intensité de la diffusion par l'échantillon diminue progressivement avec  $Q$  à cause du facteur de Debye-Waller (voir équation 20). L'affichage des axes permet de se repérer dans l'espace par rapport à la Figure 101 précédente.

Un fichier de données issu d'une mesure sur le spectromètre IN4c, et de manière générale sur un instrument temps de vol, est toujours structuré de la même manière. Il s'agit d'un tableau bidimensionnel où chaque case correspond au nombre de neutrons comptabilisé pour un détecteur donné (ligne) et ayant atteint ce détecteur au bout d'un certain temps (colonne).

Pour obtenir la section efficace différentielle partielle  $S(Q, E)$  à partir des données brutes de l'expérience temps de vol, la procédure utilisée est la suivante (voir la Figure 104 en parallèle) :

1. Les données de l'expérience stockées dans un fichier numéroté sont chargées dans la mémoire de l'ordinateur. On charge donc les expériences réalisées sur le vanadium (a), la « boîte » (le porte-échantillon) vide (b) et les échantillons (c). Les sous-figures a, b et c ont été obtenues pour des neutrons incidents de longueur d'onde égale à  $0.9 \text{ \AA}$ . L'échantillon dans la Figure 104 est une poudre de nanotubes d'imogolite  $\text{GeOH}$  déshydratée (préalablement chauffée) à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  et placée dans un cryostat à  $10 \text{ K}$ . Des tests sont réalisés sur les données pour identifier les détecteurs défectueux ou non fonctionnels, ils sont masqués par la suite (voir détecteurs associés à un spectre blanc sur les cartes a, b et c).
2. Les énergies nulles, qui correspondent aux neutrons qui n'ont pas perdu d'énergie lors du processus de diffusion, sont repérées sur les données Vanadium (voir courbe rouge en a). Connaissant la distance  $D$  entre l'échantillon et les détecteurs, nous pouvons convertir le temps de vol  $t$  en énergie perdue par les neutrons  $E$ . En effet, la vitesse des neutrons diffusés est  $v_f = \frac{D}{t}$  donc l'énergie transférée est  $E = \frac{1}{2}mv_f^2 - E_i$ .

3. Le vanadium est un diffuseur purement incohérent, la fonction de diffusion est indépendante de l'angle de diffusion au premier ordre. La mesure de la diffusion par le vanadium permet de corriger les données de la boîte vide et des échantillons de l'efficacité des détecteurs. Les cartes b et c corrigées sont alors ré-échantillonnées par triangulation pour être représentées dans l'espace  $(Q, E)$  (voir sous-figures d et e).
4. Le signal de l'échantillon dans son porte-échantillon (e) est soustrait de la boîte vide (d) pour obtenir la fonction de diffusion de l'échantillon  $S(Q, E)$  (f). Nous pouvons aussi représenter la fonction de diffusion intégrée suivant  $Q$  car l'échantillon étudié est majoritairement incohérent car hydrogéné. La dépendance en  $Q$  est utile pour estimer le facteur de Debye-Waller et donc le déplacement quadratique moyen (voir équation 21).
5. Enfin, la densité d'états généralisée  $G(E)$  peut être évaluée à partir de la fonction de diffusion  $S(Q, E)$  à l'aide de l'équation 19 puis par intégration sur  $Q$ .

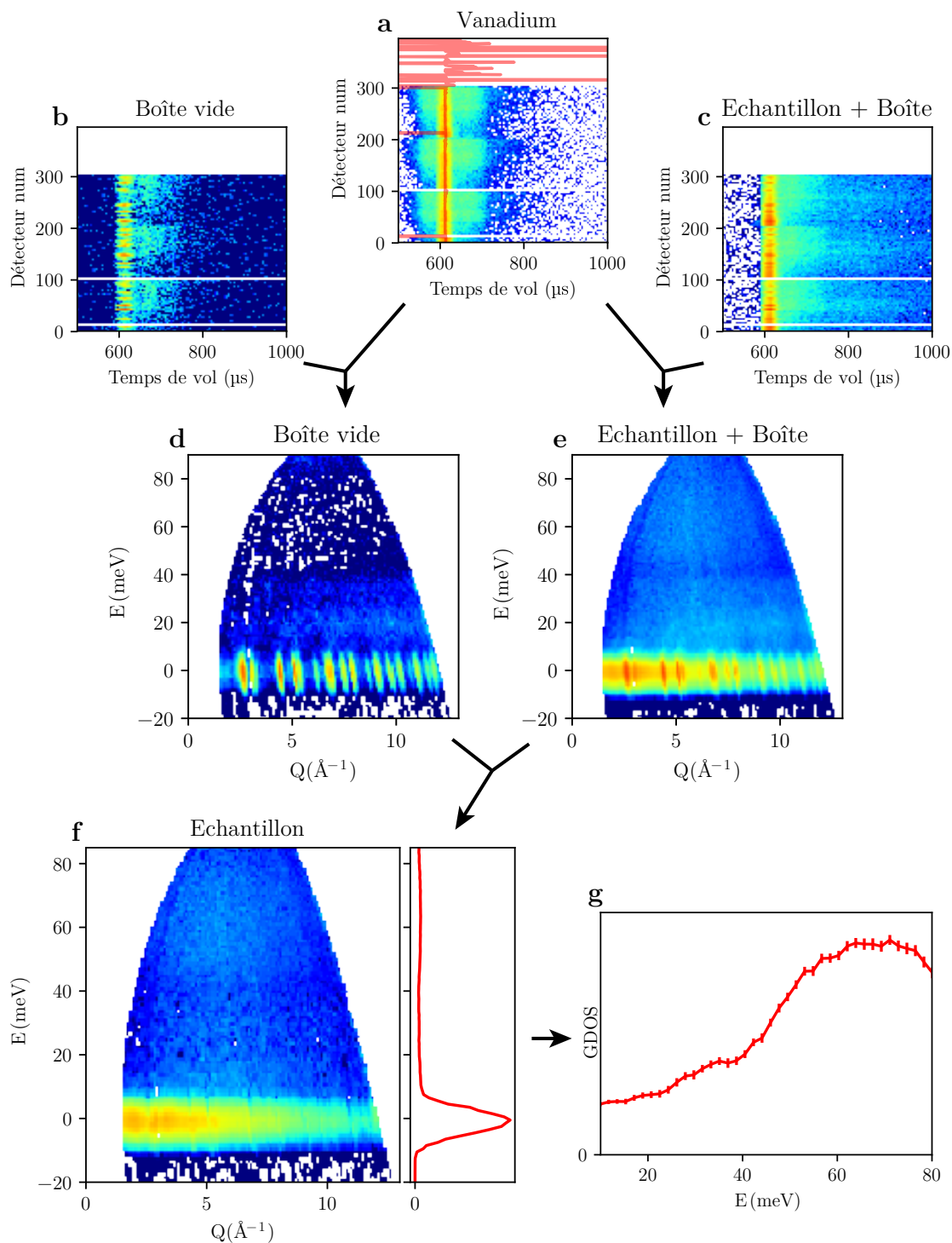


FIGURE 104 – Représentation schématique du traitement des données sur le spectromètre IN4c. Toutes les images sont représentées avec une échelle logarithmique. Notons que l'on retrouve les pics de Bragg de l'aluminium sur la figure d et e en accord avec la Figure 103. Se référer au texte pour plus de détails sur la procédure de réduction des données.

### C.3. Spectromètre à haute énergie : IN1-LAGRANGE

Le spectromètre temps de vol IN4c permet d'accéder à des énergies transférées jusqu'à 100 meV correspondant à des vibrations moléculaires de la matière (mode de *translation* et *libration* des molécules d'eau par exemple). Pour obtenir des informations sur des modes de plus hautes énergies (*bending* et *stretching* par exemple) et compléter les spectres obtenus sur IN4c, nous avons réalisé des mesures sur le spectromètre IN1-LAGRANGE.

#### C.3.a. Description de l'instrument

Installé dans le hall expérimental de l'Institut Laue Langevin (ILL), l'instrument IN1-LAGRANGE est un spectromètre dédié à l'étude de la dynamique de haute énergie (26 – 500 meV) dans la matière condensée.

L'instrument fonctionne de la manière suivante (voir la numérotation correspondante sur la Figure 105) :

1. Un faisceau de neutrons polychromatique (faisceau blanc) issu du réacteur nucléaire est monochromaté par un cristal à une énergie donnée  $E_i$ .
2. Le faisceau de neutrons passe par un moniteur qui mesure le flux incident et il est diffusé par l'échantillon placé dans un cryostat maintenu à la température  $T$ .
3. Les neutrons diffusés à l'angle azimutal  $\varphi$  et pour des angles de diffusion  $2\theta$  compris entre  $30^\circ$  et  $60^\circ$  sont réfléchis par un ensemble de cristaux en carbone pyrolytique (PG) (analyseur).
4. Les cristaux analyseurs en graphite sont positionnés sur une surface elliptique de façon à focaliser les faisceaux diffusés par l'échantillon sur le foyer de l'ellipse où se trouve le détecteur (détecteur  $^3\text{He}$ ). L'angle entre les faisceaux diffusés et les cristaux de graphite est imposé par cette géométrie. Il est constant et fixe ainsi l'énergie des neutrons diffusés à  $E_f = 4.5$  meV. Les cristaux analyseurs sont orientés de manière à former un faisceau réfléchi focalisé sur le détecteur (détecteur  $^3\text{He}$ ) et avec une énergie finale fixée à  $E_f = 4.5$  meV.



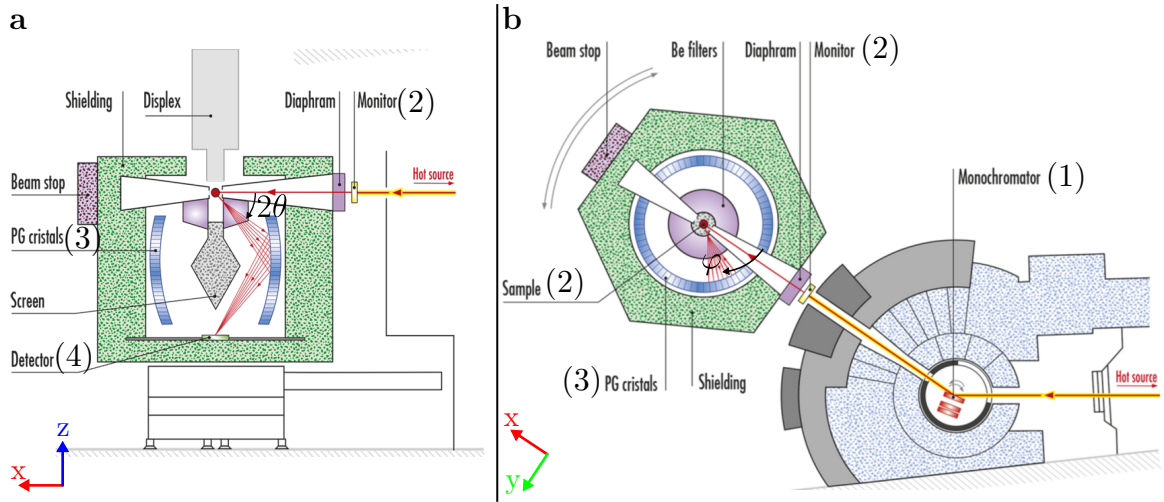


FIGURE 105 – Schéma du spectromètre IN1-LAGRANGE (ILL, Grenoble). (a) Vue de côté. (b) Vue de dessus. L'ensemble des neutrons diffusés par l'échantillon quel que soit l'angle azimutal  $\varphi$  et pour un angle de diffusion  $2\theta \in [30^\circ, 60^\circ]$  est focalisé sur le détecteur (4).

### C.3.b. Caractéristiques de l'instrument

À l'opposé du spectromètre IN4c, la géométrie de IN1-LAGRANGE est **indirecte**. Ce sont les neutrons captés par le détecteur qui ont une énergie fixée  $E_f$  fixée à 4.5 meV. L'énergie des neutrons incidents  $E_i$  peut être modulée sur une large gamme en énergie grâce au monochromateur. Comme IN4c, plusieurs monochromateurs et configurations (Cu(220), Cu(331), Si(311) et Si(111)) sont disponibles et permettent de modifier la gamme en énergie  $E_i$  ainsi que la résolution  $\frac{\Delta E_i}{E_i}$ . Durant ce travail de thèse, les mesures ont été faites avec un monochromateur Cu(220) offrant la gamme en énergie la plus large  $E_i \in [26, 500 \text{ meV}]$  avec une résolution de l'ordre de 3%. L'utilisation de ce monochromateur permet d'avoir un recouvrement avec les données IN4c suffisamment large pour que le regroupement des données soit possible.

Tout comme avec le spectromètre IN4c, nous pouvons tracer les gammes en énergies transférées et en vecteurs d'ondes diffusés accessibles sur cet instrument (voir Figure 106). Gardons à l'esprit que l'information sur  $Q$  n'est pas accessible sur un tel instrument car les neutrons issus de la diffusion avec un angle  $2\theta$  différent arrivent au même détecteur. Néanmoins, l'énergie des neutrons diffusée étant faible devant les énergies des neutrons incidents, nous pouvons la négliger et faire l'approximation que l'énergie transférée  $E = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m}$  pour estimer la norme du vecteur de diffusion. Avec cette relation (Figure 106), nous constatons que les vecteurs de diffusion atteints pour les hautes énergies sont importants. Ainsi, à cause du facteur de Debye-Waller (équation 20), l'intensité du signal inélastique devient généralement très faible au-delà de 300 meV.



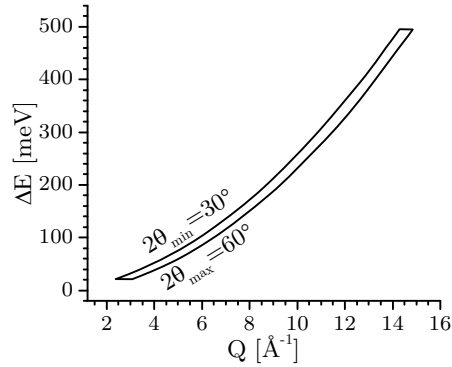


FIGURE 106 – Gammes d'énergies transférées  $E$  et de vecteurs de diffusion  $Q$  capturée par le spectromètre IN1.

### *C.3.c. Traitement des données*

Le traitement des données provenant du spectromètre IN1-LAGRANGE est plus simple que celui d'un instrument temps de vol. En effet, l'énergie finale des neutrons est fixée, l'énergie incidente est contrôlée précisément et le nombre de neutrons diffusés est directement sommé sur un large angle solide. Ainsi, le fichier de donnée possède uniquement deux colonnes : l'une pour l'énergie incidente et l'autre pour le nombre de neutrons comptabilisés.

Pour obtenir la section efficace différentielle  $S(E)$ , il suffit de :

1. Normaliser le spectre au moniteur.
2. Soustraire l'énergie finale  $E_f = 4.5\text{meV}$  à l'énergie initiale  $E_i$  pour obtenir l'énergie transférée à l'échantillon  $E = E_i - E_f$ .
3. Corriger le spectre des effets de saturation du moniteur pour certaines gammes d'énergie incidente. Pour cela, il suffit de multiplier le spectre par un fichier de correction fourni par les responsables de l'instrument.

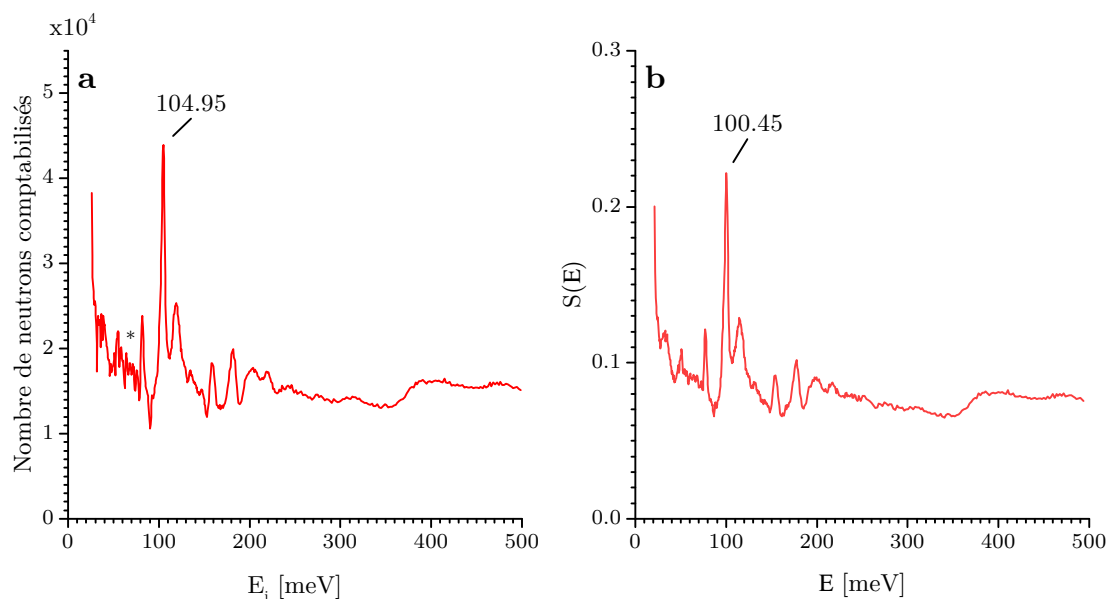


FIGURE 107 – (a) Données brutes ou nombre de neutrons détectés lors d’une mesure sur IN1 ; (b) Fonction de diffusion après traitement des données brutes. L’étoile met en avant des oscillations qui sont issues de la saturation du moniteur et qui sont corrigées lors de la procédure de réduction des données.

Ces manipulations peuvent être aisément réalisées avec le logiciel LAMP ou avec un script Python.

#### C.4. Spectromètre à rétrodiffusion : IN16b

Pour compléter l’étude de la dynamique de l’eau nanoconfinée dans les imogolites, nous avons réalisé des expériences de diffusion quasi-élastique sur le spectromètre haute résolution IN16b.

##### *C.4.a. Description de l’instrument*

Installé au bout du hall expérimental de l’Institut Laue Langevin (ILL), l’instrument IN16b est un spectromètre à rétrodiffusion dédié à l’étude de la diffusion quasi-élastique. La gamme d’énergie sondée ( $\pm 31 \mu\text{eV}$ ), associée à une excellente résolution ( $\sim 0.78 \mu\text{eV}$ ), permet d’accéder à des dynamiques à des temps longs, i.e, des phénomènes de diffusion.

Un spectromètre à rétrodiffusion comporte un monochromateur, une zone échantillon et un analyseur, le monochromateur et l’analyseur étant des cristaux « parfaits » fonctionnant en rétrodiffusion ( $2\theta = 180^\circ$ ). La loi de Bragg peut s’écrire, en fonction de la distance interréticulaire entre plans cristallins diffractants  $d$  :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

où  $n$  est l’ordre de la diffraction.

On peut alors évaluer la résolution sur la longueur d'onde :

$$\left(\frac{\delta\lambda}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{\delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\delta\theta}{\tan\theta}\right)^2$$

On constate que le deuxième terme disparaît pratiquement lorsque  $\theta = 90^\circ$ . Ainsi, la résolution ne dépend plus que du premier terme, c'est à dire de la « perfection » du cristal (monochromateur ou analyseur). Cette géométrie permet d'accéder à des résolutions en énergie suffisamment élevées pour sonder la zone proche du pic élastique.

IN16b fonctionne de la manière suivante (voir la numérotation correspondante sur la Figure 108) :

1. Le faisceau polychromatique de neutrons (faisceau blanc) issu du réacteur nucléaire passe dans un sélecteur de vitesse qui ne laisse passer que les neutrons avec une longueur d'onde environ égale à  $6 \text{ \AA}$  ( $\sim 2 \text{ meV}$ ).
2. Le faisceau est ensuite haché en des petits paquets de neutrons puis envoyé vers le monochromateur à rétrodiffusion.
3. Le monochromateur consiste en un cristal de silicium Si(111) monté sur un dispositif Doppler. L'énergie incidente peut être modifiée avec ce dispositif. La résolution en énergie incidente est de l'ordre du  $\mu\text{eV}$ . Lorsque le dispositif Doppler n'est pas en mouvement, l'énergie des neutrons monochromatisés est de  $E_i = 2.08 \text{ meV}$ .
4. Les neutrons sont ensuite diffusés dans toutes les directions par l'échantillon placé dans un cryostat.
5. Seuls les neutrons qui possèdent une longueur d'onde finale  $\lambda_f = 6.271 \text{ meV}$  ( $E_f = 2.08 \text{ meV}$ ), déterminée par la réflexion de rétrodiffusion des cristaux de l'analyseur, sont réfléchis vers les détecteurs et comptés.

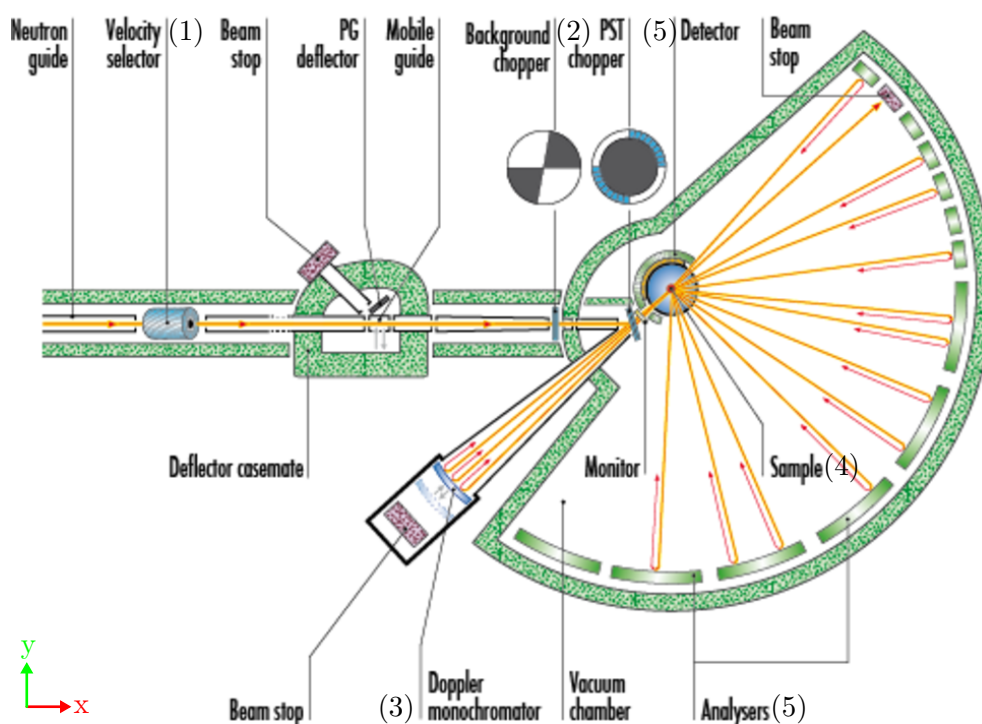


FIGURE 108 – Schéma du spectromètre IN16b en mode de fonctionnement standard (ILL, Grenoble).

### C.4.b. Caractéristiques de l'instrument

Tout comme IN1-LAGRANGE, la géométrie du spectromètre IN16b est **indirecte**. La longueur d'onde finale  $\lambda_f$  est fixée à 6.271 Å (2.08 meV) par les cristaux analyseurs Si(111) disposés en rétrodiffusion alors que la longueur d'onde des neutrons incidents  $\lambda_i$  peut être modifiée autour de 6.271 Å (2.08 meV) à  $\pm 31$   $\mu\text{eV}$  à l'aide du monochromateur placé sur le dispositif Doppler. La disposition des détecteurs permet d'accéder à une gamme en vecteur d'onde de 0.1 à 1.8 Å<sup>-1</sup> (voir Figure 109).

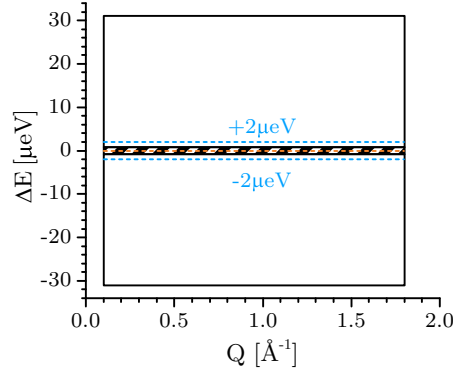


FIGURE 109 – Gammes d'énergies transférées  $E$  et de vecteurs de diffusion  $Q$  accessibles sur le spectromètre haute résolution IN16b. La zone hachurée correspond au pic élastique. Les lignes discontinues bleues et (respectivement, oranges) indiquent la zone à partir de laquelle l'intensité de l'inélastique (respectivement, l'élastique) est obtenue en mode balayage (cf. sous-partie suivante).

### C.4.c. Traitement des données

L'objectif des expériences sur IN16b est d'identifier et caractériser les mouvements diffusifs dans un échantillon. Lorsque le cryostat fixe la température de l'échantillon à 10 K, ces mouvements sont généralement inexistant car les atomes sont confinés dans leur puit de potentiel. Ce n'est qu'en augmentant la température que des phénomènes de diffusion peuvent apparaître (par exemple à 275 K lorsque l'eau en volume se liquéfie). Le problème consiste à identifier les températures de transition dans l'échantillon avant de réaliser un scan complet du domaine quasi-élastique accessible par le spectromètre. En effet, cette dernière mesure s'avère être coûteuse en temps (environ 6 h). C'est pourquoi les mesures faites sur un échantillon se divisent en deux étapes.

Tout d'abord, on procède à un balayage de l'intensité du pic élastique et de l'inélastique en fonction de la température. Pour obtenir l'intensité du pic élastique, le dispositif Doppler est stoppé de telle manière à ce que le transfert d'énergie  $E$  soit nul. Tous les neutrons diffusés élastiquement comptabilisés par les détecteurs sont ensuite sommés (voir ligne discontinue en orange sur la Figure 109). Juste après cette mesure, le monochromateur est réglé de telle manière à ce que le transfert d'énergie soit  $E = \pm 2$   $\mu\text{eV}$ . La résolution de l'instrument étant de  $\sim 0.78$   $\mu\text{eV}$ , les neutrons captés par les détecteurs ont nécessairement interagi avec l'échantillon de manière inélastique. Avec un transfert d'énergie fixé à 2  $\mu\text{eV}$ , nous sommes suffisamment loin de la contribution élastique mais suffisamment proche pour capter les phénomènes inélastiques associés à des mouvements

diffusifs. La Figure 110 suivante donne un exemple d'une telle mesure sur un échantillon d'eau en volume. On constate qu'il y a une perte importante d'intensité provenant de la diffusion élastique en faveur de la diffusion inélastique vers  $T = 276$  K. Ce transfert s'explique simplement par la liquéfaction de l'eau en volume à cette température. En effet, contrairement à la glace, l'eau liquide est le siège de phénomènes diffusifs.

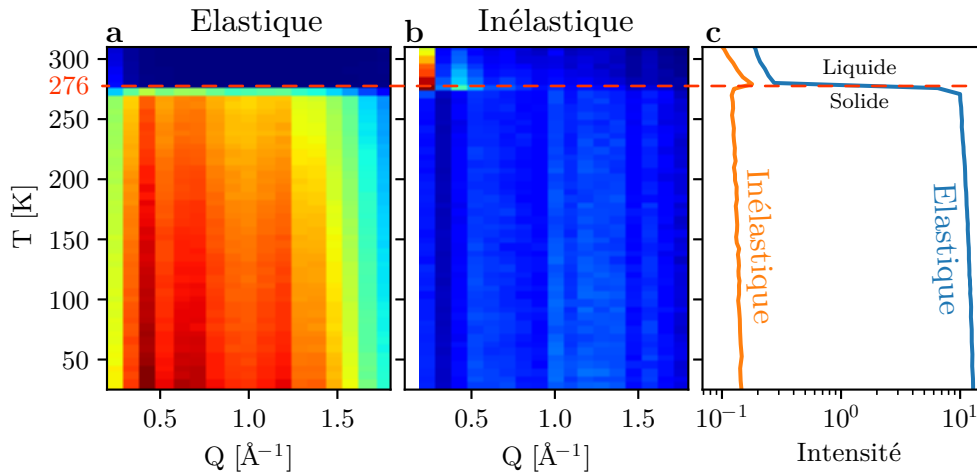


FIGURE 110 – Intensité du pic élastique (a) et inélastique (b) en fonction de la température du cryostat  $T$  et de la norme du vecteur diffusion  $Q$  pour un échantillon d'eau en volume. (c) Intensité intégrée sur  $Q$  mettant en évidence la transition liquide-solide de l'eau.

Une fois que les températures d'intérêt sont identifiées, la température du cryostat est fixée et un balayage en énergie incidente  $E_i$  est réalisé autour du pic élastique avec une extrême précision. Le spectre ainsi obtenu, dit « quasi-élastique », nous donne accès aux temps de diffusion caractéristiques des hydrogènes au sein de l'échantillon (voir Figure 111).

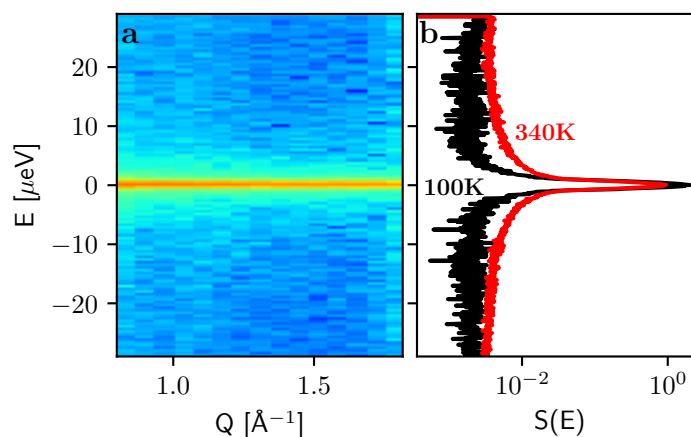


FIGURE 111 – (a) Intensité diffusée par une poudre de nanotubes d'imogolite déshydratés représentée en échelle logarithmique. (b) Intensité sommée suivant  $Q$  (section efficace partielle) pour le même échantillon dans un cryostat à 100K (courbe noire) et à 340K (courbe rouge). L'intensité sur cette dernière courbe est représentée avec une échelle logarithmique pour mettre en évidence la composante quasi-élastique du spectre.

## D. SIMULATIONS MOLÉCULAIRES

En parallèle des expériences de diffusion inélastique de neutrons, des simulations moléculaires ont été réalisées par Gilberto Teobaldi et Ziwei Chai sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT-MD). La partie DFT de ces simulations est produite avec le logiciel CP2K/Quickstep [291] tout comme les calculs réalisés dans le chapitre II ou dans l'article associé [202]. Les détails sur le logiciel, les potentiels et les approximations utilisés y sont reportés. La partie dynamique moléculaire a été réalisée dans un ensemble canonique ( $(N, V, T)$  constant) sur plus de 30 ps avec un pas de temps de 0.5 ps. Avec ces échelles de temps, nous pouvons, en théorie, accéder à un intervalle en énergie s'étalant de 0.2 – 8000 meV.

En dehors de la simulation des systèmes moléculaires en elle-même, l'analyse des résultats a entièrement été réalisée dans le cadre de ce travail de thèse. Nous avons vérifié la bonne thermalisation des systèmes. Les fonctions de diffusion et les densités d'états généralisées ont été calculées à l'aide d'un programme développé pour l'occasion. Les modes de vibration ont été analysés par une méthode de filtrage originale. Cela nous a ainsi permis d'étudier les résultats expérimentaux sur la base des simulations.

### D.1. Thermalisation

Dans les mesures réalisées sur les spectromètres, le nombre de particules  $N$ , le volume  $V$  et la température de l'échantillon sont constants et l'on utilise donc l'ensemble canonique pour réaliser les simulations moléculaires. Cependant, le contrôle de la thermalisation de l'échantillon s'est avéré être une étape délicate dans la simulation. La thermalisation, assurée par un thermostat, peut être réalisée suivant différentes méthodes. Il est possible de séparer les types de thermostats utilisés en deux sous-ensembles :

- Les thermostats « globaux » qui assurent une répartition optimale de l'énergie cinétique totale (comme les thermostats de Berendsen [292], Nosé-Hoover [293] ou Bussi [294]). En imposant l'énergie cinétique totale, aucune contrainte n'est imposée sur la dynamique spécifique des atomes. Cela suppose que l'Hamiltonien du système assure une bonne répartition de l'énergie dans les degrés de liberté du système.
- Les thermostats « locaux » qui forcent la distribution équitable de l'énergie sur chaque composante du mouvement (comme les thermostats d'Andersen [295], Langevin [296] ou massive Nosé-Hoover chain [297]). Cette méthode est plus contraignante et capture avec plus de difficultés les dynamiques collectives mais elle est plus efficace pour thermaliser un système faiblement ergodique (tel que les cristaux).

Gilberto Teobaldi et Ziwei Chai ont réalisé des simulations avec plusieurs thermostats (Nosé-Hoover, Bussi et massive Nosé-Hoover chain). Nous avons ensuite déterminé lequel permettait de thermaliser correctement le système en étudiant l'évolution de l'énergie cinétique des atomes au fil de la simulation.

Chaque atome d'une simulation, appelée aussi « trajectoire », est indexé par l'entier  $i$  et sa position est définie par les coordonnées cartésiennes  $\vec{r}_i(t) = (x_i(t), y_i(t), z_i(t))$  à l'instant  $t$  de la simulation. Le pas en temps étant noté  $\Delta t$ , la vitesse de l'atome  $i$  est

calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t)}{\Delta t}$$

On peut alors évaluer l'évolution de l'énergie cinétique de chaque atome au cours de la simulation :

$$E_{c,i}(t) = \frac{1}{2}m_i \|\vec{v}_i(t)\|^2$$

où  $m_i$  est la masse de l'atome  $i$ . De manière plus générale, on peut estimer l'énergie cinétique moyenne d'une population d'atome à l'instant  $t$ , par exemple, les hydrogènes externes d'un nanotube d'imogolite :

$$E_{c,H_{ext}}(t) = \frac{1}{N_{H_{ext}}} \sum_{i \in \{H_{ext}\}} E_{c,i}(t)$$

Un indicateur essentiel de la bonne thermalisation du système est de vérifier que le système atteint l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire que l'énergie est bien répartie entre les différentes populations d'atomes d'hydrogène, car l'énergie cinétique suit le théorème d'équipartition de l'énergie :

$$E_c = \frac{3}{2}k_B T$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzman et  $T$  la température imposée par le thermostat (ici 150 K). Par la suite, lorsque l'on exprime l'énergie cinétique en kelvin, on exprime en réalité la quantité  $E_c/\frac{3}{2}k_B$  mais, par commodité, on continuera à noter cette quantité  $E_c$ .

L'une des simulations a porté sur un nanotube GeOH sans molécules d'eau. C'est elle qui a posé le plus de problèmes en termes de thermalisation. Les détails de cette simulation sont donnés dans la partie F mais la Figure 112 montre que seul le thermostat local « massive Nosé-Hoover chain » permet de thermaliser correctement les hydrogènes internes de ce nanotube. En effet, alors que la température du thermostat est fixée à 150 K, l'énergie cinétique des hydrogènes internes au nanotube se stabilise à une température irréaliste de 400 K pour les thermostats « globaux ».

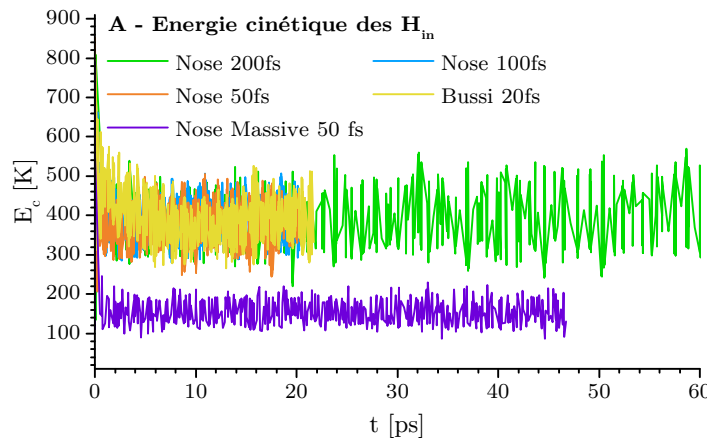


FIGURE 112 – Énergie cinétique moyennée sur les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles internes pour un nanotube GeOH déshydraté en fonction du thermostat employé.

Ce problème de thermalisation peut s'expliquer par la dynamique des groupements hydroxyles internes causés par un environnement et une géométrie particulière. Nous en reparlerons lorsqu'on étudiera l'un des modes de vibrations de ces groupements (le mode de *twisting*).

Par la suite, l'ensemble des simulations étudiées ont été thermalisées avec le thermostat « massive Nosé-Hoover chain », avec une fréquence de thermalisation de 50 fs [297] et une température fixée à 150 K. Enfin, sur la Figure 112, on constate que la thermalisation n'est pas instantanée. C'est pourquoi les 3 premières picosecondes de la simulation ne seront plus prises en compte pour éviter la période de stabilisation de la dynamique du système.

## D.2. Carte de densité de présence atomique

La première étape de l'analyse des simulations moléculaires consiste en une étude du positionnement et de la trajectoire des atomes. Pour cela, on peut tracer des cartes de probabilité de présence atomique. La Figure 113a est un exemple d'une telle carte. Elle illustre la probabilité  $\mathcal{P}(x, y)$  de présence atomique projetée sur le plan Oxy perpendiculaire à l'axe du nanotube (axe Oz) pour un nanotube GeOH sec. La carte est générée en subdivisant l'espace en un maillage rectangulaire avec un pas de 0.1 Å, en comptabilisant les atomes qui résident dans chacune de ses cellules puis en normalisant le résultat au nombre d'atomes et au temps de la simulation. Ce sont des histogrammes bidimensionnels normalisés. Le code couleur est le suivant : rouge, rose, noir, bleu et orange pour, respectivement, les atomes d'oxygène, d'hydrogène, de carbone, d'aluminium et de germanium.

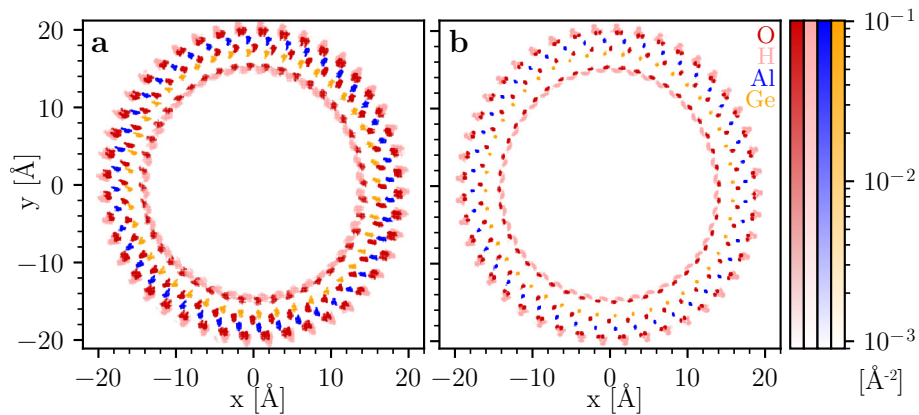


FIGURE 113 – Cartes de probabilité de présence des différents atomes données en  $\text{\AA}^{-2}$ . La carte de gauche (a) résulte de la trajectoire brute d'un nanotube GeOH alors que celle de droite (b) provient de la même trajectoire dont les composantes vibrationnelles de très faibles fréquences ( $< 2$  meV) ont été filtrées (sauf celle de fréquence nulle).

En se concentrant sur les petites tâches orange de la Figure 113a, on constate que la densité de présence des atomes de germanium proches de l'axe des abscisses (respectivement ordonnées) présentent une légère dispersion horizontale (respectivement verticale). C'est aussi vrai pour les autres atomes. Ceci est le résultat d'une vibration du tube (Figure 114) qui tend à l'écraser alternativement suivant l'axe x puis l'axe y. Le temps caractéristique de ces déformations globales du tube est de l'ordre du temps de



la simulation (quelques picosecondes). L'énergie associée est donc très faible (inférieure à 2 meV). Or ces déplacements estompent les cartes de densité atomique. À cause d'eux, on perd de l'information sur le positionnement des atomes. Pour affiner, améliorer la netteté et la lisibilité des cartes de probabilité de présence, on pourra éliminer ces modes de basses fréquences en appliquant un filtre passe-haut à la trajectoire. Les détails concernant ce filtrage sont donnés dans la sous-partie D.5. Un exemple du résultat de cette opération est illustré sur la Figure 113b.

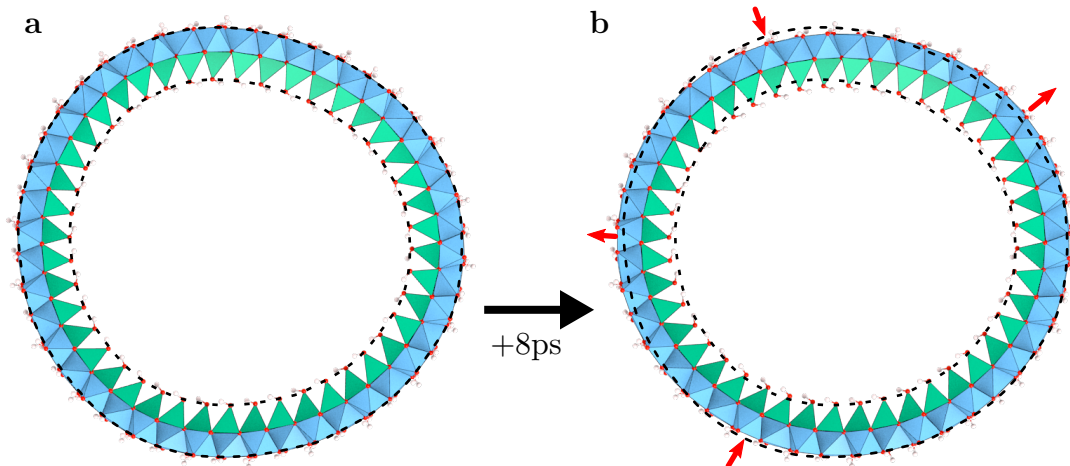


FIGURE 114 – Exemple de déformation d'un nanotube GeOH dans une simulation de dynamique moléculaire. Les courbes en pointillés noirs schématisent les parois interne et externe du nanotube (a) qui sont ensuite reportées sur la structure après 8 ps (b). Les flèches rouges indiquent la direction de déformation.

Une autre carte de probabilité de présence,  $\mathcal{P}(R\theta, z)$ , intéressante est obtenue après dépliement du nanotube (Figure 115a). Pour déplier le nanotube, nous choisissons un rayon  $R$  de référence pris égal à la coordonnée radiale moyennée sur le temps de tous les atomes. Ensuite, on considère la coordonnée curviligne  $R\theta$  où  $\theta$  est l'angle polaire du système de coordonnées cylindriques. On trace alors l'histogramme bidimensionnel de la position des atomes en fonction de leur coordonnée curviligne  $R\theta$  et de leur coordonnée axiale  $z$ . Tout comme pour la carte de probabilité projetée sur le plan Oxy, une grille de côté égal à 0.1 Å est considérée pour comptabiliser les atomes.

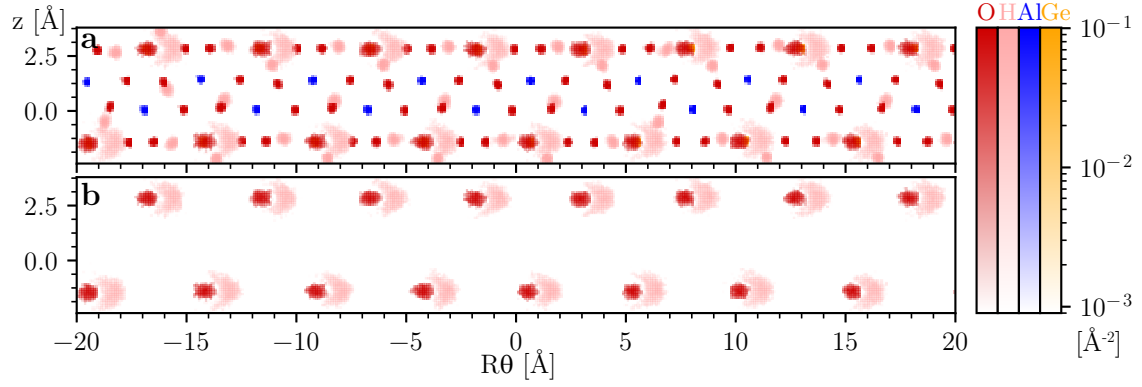


FIGURE 115 – Cartes de probabilité de présence des différents atomes données en  $\text{\AA}^{-2}$ , issues de la trajectoire d'un nanotube GeOH après avoir filtré les composantes vibrationnelles de très faibles fréquences ( $< 2 \text{ meV}$ ). La figure du haut (a) montre la projection de tous les atomes alors que la figure (b) ne montre que les atomes dont la coordonnée radiale est inférieure à  $R_{max} = 15 \text{ \AA}$  ce qui correspond, ici, aux hydroxyles internes.

Sur la Figure 115a, certains atomes se superposent. Dans la mesure où l'on va essentiellement étudier la surface interne des nanotubes, seuls les atomes de coordonnées radiales inférieures à une certaine valeur  $R_{max}$  seront représentés. Pour la Figure 115b,  $R_{max} = 15 \text{ \AA}$  ce qui nous permet d'étudier la localisation des groupements hydroxyles internes.

Les cartes de densité de présence seront analysées dans la sous-partie F.2.b. Dans cette partie D, nous avons choisi de ne présenter que les bases du traitement des simulations.

### D.3. Analyse de la densité d'états vibrationnels

Les expériences de diffusion inélastique des neutrons permettent d'accéder aux propriétés vibrationnelles de l'échantillon. L'analyse des simulations de dynamique moléculaire permet aussi d'étudier cet aspect en évaluant la densité d'états vibrationnels  $g(E)$ . Or, on peut supposer que la densité d'états vibrationnels de l'atome  $i$  est proportionnelle à la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses [298-300],  $g_i(E) \propto \text{vacf}_i(E)$ . La fonction d'autocorrélation des vitesses de l'atome  $i$  est

$$\text{vacf}_i(t) = \int_{t'} v(t+t')v(t')dt'$$

et, d'après le théorème Wiener–Khinchine, sa transformée de Fourier est :

$$\begin{aligned} \text{vacf}_i(E) &= TF(t \rightarrow \text{vacf}_i(t))(E) \\ &= \|TF(\vec{v}_i)(E)\|^2 \end{aligned}$$

La densité d'états vibrationnels normalisée au nombre de degrés de liberté de l'atome  $i$  s'écrit donc :

$$g_i(E) = 3 \frac{\text{vacf}_i(E)}{\int_E \text{vacf}_i(E)}$$

Le facteur « 3 » dans l'expression provient du fait que l'on étudie des atomes qui évoluent dans un espace à trois dimensions. Gardons néanmoins à l'esprit que cette

expression suppose que l'atome  $i$  évolue effectivement dans un espace à 3 dimensions et que sa dynamique est entièrement capturée par la simulation moléculaire. Cette relation n'est plus valable dès lors que l'échantillon présente une dynamique de temps caractéristique supérieur au temps de la simulation (comme une dynamique diffusionnelle à temps long par exemple). Dans ce cas, un ou plusieurs degrés de liberté provenant de cette dynamique de temps longs seront ignorés dans la simulation, or le thermostat global utilisé (Nosé-Hoover massive) va chercher à fixer l'énergie des atomes à  $\frac{3}{2}k_B T$ . L'amplitude des modes de vibrations sera alors surévaluée et la validité de la relation de proportionnalité entre la VACF et la densité d'états vibrationnels en sera impactée.

Les expériences de diffusion inélastique des neutrons ayant toutes été réalisées sur des échantillons hydrogénés, la diffusion incohérente provenant des atomes d'hydrogène domine le signal mesuré. C'est pourquoi seule les densités d'états des atomes d'hydrogène seront considérées dans les simulations.

Da plus, dans les simulations, nous pouvons identifier des groupes d'atomes d'hydrogène qui présentent le même environnement local et une dynamique vibrationnelle semblable. Pour les imogolites, nous pourrions, par exemple, séparer les hydrogènes provenant des groupements hydroxyles externes ( $H_{out}$ ) de ceux provenant des hydroxyles internes ( $H_{int}$ ). Ces différents hydrogènes forment des populations que l'on note  $\mathcal{K}$ . Formellement,  $\mathcal{K}$  est juste la liste des indices des atomes d'hydrogène que l'on regroupe dans la population. On définit alors la densité d'états vibrationnels de la population  $\mathcal{K}$  de la manière suivante :

$$g_{\mathcal{K}}(E) = \sum_{i \in \mathcal{K}} g_i(E)$$

Notons que cette densité d'états est normalisée au nombre de degrés de liberté, c.-à-d.,  $3N_{\mathcal{K}}$  où  $N_{\mathcal{K}}$  est le nombre d'atomes d'hydrogène dans la population  $\mathcal{K}$ .

#### D.4. Comparaison entre simulation et expérience avec la densité d'états généralisée

L'objectif est maintenant de relier la fonction de corrélation  $S(Q, E)$ , mesurée expérimentalement (équation B.5), à la densité d'états vibrationnels.

Dans l'annexe B, on montre que pour une poudre monoatomique et d'organisation atomique cubique à l'équilibre thermodynamique et pour des vibrations harmoniques, il est possible de calculer la fonction de diffusion  $S(Q, E)$  à partir de la densité d'états vibrationnels :

$$S(Q, E) = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} N \exp(-2W(Q)) \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} \left( \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \right)^p T_p(E) \quad (20)$$

le terme  $T_0$  étant la contribution élastique et les termes  $T_p$  ( $p > 1$ ) les contribution à  $p$  phonons, définies par récurrence à partir du terme à 1 phonon  $T_1$  :

$$\begin{aligned} T_0(E) &= \delta(E) \\ T_1(E) &= \frac{1}{3N} \frac{g(E)}{E} (n(E) + 1) \\ T_p(E) &= \int_{-\infty}^{+\infty} T_1(E - E') T_{p-1}(E') dE' \end{aligned}$$

et  $W(Q)$  le facteur de Debye-Waller qui vérifie :

$$2W(Q) = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \int_0^{+\infty} \frac{1}{3N} \frac{g(E)}{E} (2n(E) + 1) dE \quad (21)$$

$N$  est le nombre total d'atomes d'hydrogène,  $n(E)$  est le facteur de population de Bose-Einstein et  $g(E) = \sum_i g_i(E)$  la densité d'états vibrationnels sommés sur tous les atomes d'hydrogène<sup>a</sup>.

Pour un système présentant plusieurs populations d'atomes d'hydrogène non équivalents, la fonction de diffusion incohérente  $S(Q, E)$  est évaluée pour chacune d'entre elle :

$$S(Q, E) = \sum_{\mathcal{K}} S^{\mathcal{K}}(Q, E)$$

avec  $S^{\mathcal{K}}$  la fonction de diffusion provenant de l'équation 20 restreint aux hydrogènes de la population  $\mathcal{K}$ . En outre, pour visualiser la contribution des différentes composantes, on sépare les termes à  $p = 1$  phonon des termes à  $p \geq 2$  phonons (appelés contributions multiphonons) (voir Figure 116) :

$$S(Q, E) = S_{\text{élastique}}(Q, E) + \sum_{\mathcal{K}} S_1^{\mathcal{K}}(Q, E) + S_{\text{mup}}(Q, E)$$

où  $S_{\text{élastique}}(Q, E)$  est la partie élastique de la fonction de diffusion ( $p = 0$ ) et  $S_{\text{mup}}(Q, E)$  la contribution multiphonons ( $p \geq 2$ ).

Pour que l'évaluation de la fonction de diffusion soit au plus proche des conditions de mesure de la diffusion inélastique de neutrons, la gamme  $(Q, E)$  et la résolution des différents spectromètres sont prises en compte. En effet, pour un spectromètre donné, après avoir évalué  $S(Q, E)$  sur la gamme  $(Q, E)$  accessible par l'instrument, la fonction de diffusion est intégrée suivant  $Q$ ,  $S(E) = \int_Q S(Q, E) dQ$  puis convoluée avec une gaussienne de largeur à mi-hauteur égale à la résolution de l'instrument (1.5 meV et 6 meV pour les mesures IN4c avec des neutrons incidents de longueurs d'onde égale à 1.7 Å et 0.9 Å ; 3 % de l'énergie incidente pour IN1-LAGRANGE).

La Figure 116 illustre la séparation en 3 populations d'hydrogène de la fonction de diffusion simulée pour un nanotube GeOH avec des molécules d'eau dans la configuration IN4c 0.9 Å.

---

a.  $g(E)$  est normalisé aux nombres de degrés de liberté, c.-à-d.,  $\int_0^{+\infty} g(E) dE = 3N$  et on définit  $g(-E) = g(E)$

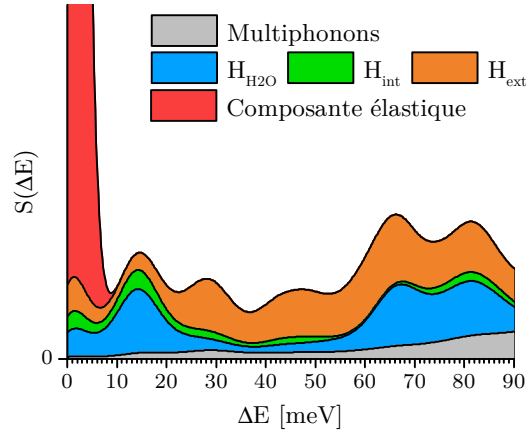


FIGURE 116 – Fonction de diffusion calculée à partir de la trajectoire d’un nanotube GeOH hydraté avec la configuration et la résolution de IN4c 0.9 Å. La contribution élastique, multiphonon et les contributions à 1 phonon des hydrogènes des molécules d’eau ( $H_{H_2O}$ ), des hydroxyles internes ( $H_{int}$ ) et externes ( $H_{ext}$ ) sont mises en évidence par des surfaces colorées.

Enfin, on remarque que la contribution à 1 phonon dans la fonction de diffusion  $S(Q, E)$  est proportionnelle à la densité d’états vibrationnels  $g(E)$  :

$$S_1(Q, E) = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \exp(-2W(Q)) \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \frac{1}{3} \frac{g(E)}{E} (n(E) + 1)$$

Si l’on restreint la fonction de diffusion à la diffusion à 1 phonon et en utilisant la définition de la densité d’états généralisée (équation 19), on remarque que :

$$\int_{\vec{Q}} 3 \frac{4\pi}{\sigma_{inc}} \frac{2mE}{\hbar^2 Q^2} \frac{S_1(\vec{Q}, E)}{n(E) + 1} d\vec{Q} = \int_{\vec{Q}} g(E) e^{-2W(Q)} d\vec{Q}$$

Au facteur Debye-Waller et à la contribution multiphonons près, la densité d’états généralisée mesurée expérimentalement correspond à la densité d’états. Les résultats des simulations et des expériences seront exprimés au travers de la GDOS en utilisant l’équation 19, c.-à-d. :

$$G(E) = \int_{\vec{Q}} 3 \frac{4\pi}{\sigma_{inc}} \frac{2mE}{\hbar^2 Q^2} \frac{S(\vec{Q}, E)}{n(E) + 1} d\vec{Q}$$

Tout comme la fonction de diffusion, les contributions à 1 phonon des différentes populations et la contribution multiphonon seront évaluées séparément dans la GDOS. La Figure 117 suivante montre justement la densité d’états généralisée d’une trajectoire d’un nanotube GeOH hydraté (la même que celle utilisée pour tracer la Figure 116).

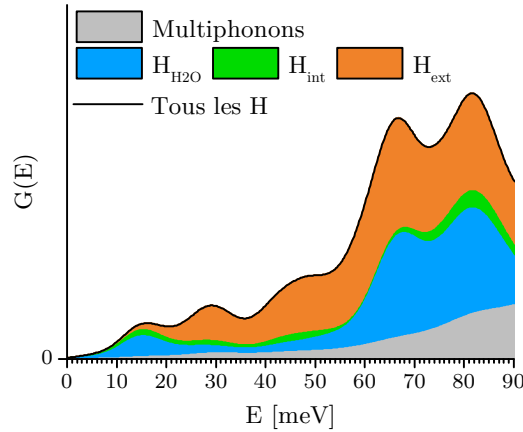


FIGURE 117 – GDOS calculée à partir de la trajectoire d’un nanotube GeOH hydraté avec la configuration et la résolution de IN4c 0.9 Å. Les contributions élastiques, multiphonons et les contributions à 1 phonon des hydrogènes des molécules d’eau ( $H_{H_2O}$ ), des hydroxyles internes ( $H_{int}$ ) et externes ( $H_{ext}$ ) sont mises en évidence par des surfaces colorées et empilées.

#### D.5. Méthode de visualisation et d’attribution des modes de vibrations

La spectroscopie neutronique permet de mesurer les modes de vibrations par l’intermédiaire de la densité d’états généralisée. Les simulations de dynamique moléculaire permettent de calculer la GDOS. Dans le cadre des simulations et dans le cas de modes associés à des domaines d’énergie limités, nous proposons de visualiser et d’identifier les mouvements induits en utilisant la méthode suivante.

1. On considère les coordonnées  $(x_i(t), y_i(t), z_i(t))$  des atomes dans la simulation moléculaire.
2. On calcule leurs transformées de Fourier  $(TF(x_i)(E), TF(y_i)(E), TF(z_i)(E))$ .
3. On applique un filtre passe-bande sur l’intervalle en énergie  $[E_{min}, E_{max}]$  correspondant au mode de vibration. L’intervalle  $[E_{min}, E_{max}]$  est choisi de manière à inclure le mode de vibration considéré en évitant d’inclure un autre mode de vibration. Le filtrage passe-bande consiste à mettre à zéro les composantes  $(TF(x_i)(E), TF(y_i)(E), TF(z_i)(E))$  pour lesquelles  $E \notin [0] \cup [E_{min}, E_{max}]$ . La composante d’énergie nulle est conservée car elle correspond à la position moyenne de l’atome  $i$ . Ainsi la vibration d’un atome est visualisée autour de sa position moyenne.
4. On recalcule les trajectoires dans l’espace direct en appliquant une transformée de Fourier inverse aux composantes précédemment filtrées. On visualise alors la position des atomes avec ses nouvelles coordonnées en fonction du temps.

Des vidéos<sup>a</sup> et des images telles que celle donnée dans la Figure 120 illustrant les résultats obtenus à partir de cette méthode de filtrage seront présentées au fil de l’analyse des expériences et des simulations moléculaires. Elles ont toutes été réalisées avec le logiciel graphique Blender [301]. La gestion des trajectoires moléculaires avec ce logiciel est assurée par un module Python *ad hoc* écrit pour l’occasion. Ce module intègre une interface graphique permettant, entre autres, de choisir l’intervalle  $[E_{min}, E_{max}]$  sur

a. Disponibles sur le site internet [gmonet.github.io/these](http://gmonet.github.io/these).

lequel le filtrage passe-bande est réalisé. Sur les images et les vidéos, la trace noire est celle laissée par l'atome pendant son déplacement. La taille de cette trace a été multipliée par un facteur  $s$  choisi en fonction de l'amplitude de la vibration afin de mettre clairement en évidence les directions de mouvement privilégiées. De plus, on représente par des flèches rouges, vertes et bleues respectivement les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  d'un repère cartésien où l'axe  $z$  correspond à l'axe du nanotube.

Toutes les vidéos ont été enregistrées à 60 images par seconde. Le pas en temps de la simulation moléculaire étant 0.5 fs, 1 seconde de vidéo correspond à 30 fs de la simulation. Le temps d'une vidéo est de 30 secondes ce qui correspond à 1 ps de simulation moléculaire. Les atomes d'hydrogène, d'oxygène, de carbone, d'aluminium et de germanium sont représentés par des sphères roses claires, rouges, noires, bleues et vertes, respectivement. Certains atomes sont masqués à cause de la représentation polyédrique de la structure : les groupements  $\text{AlO}_6$  sont représentés par des octaèdres bleus tandis que ceux  $\text{AlO}_4$  sont représentés par des tétraèdres verts.

## E. NANOTUBES HYDROPHOBES

Comme nous l'avons vu dans l'introduction de ce chapitre, l'eau confinée dans des nanotubes de carbone présente des propriétés remarquables. L'hydrophobicité de ces objets en est à l'origine et c'est pourquoi nous avons étudié les nanotubes d'imogolite hydrophobes. Deux études précédentes portent sur le confinement de l'eau dans les nanotubes  $\text{GeCH}_3$ . La première est réalisée sur des nanotubes en suspension [82] et les auteurs ont montré que la densité de l'eau dans les imogolites avec des groupements internes  $\text{CH}_3$  est égale à 1/3 de la densité mesurée dans des nanotubes avec des  $\text{OH}$ . Ce résultat est basé sur des mesures de diffusion des rayons X et illustre l'aspect hydrophobe des groupements méthyles. La deuxième, très récente et de Liao *et coll.* [105], porte davantage sur l'hydratation de poudres de nanotubes  $\text{GeCH}_3$ . Sur la base d'expériences de spectroscopie infrarouge, les auteurs montrent qu'une faible quantité d'eau entre dans la cavité hydrophobe et que cette eau est proche de l'état gazeux. Dans ce travail de thèse, nous ne discuterons pas des atouts ou des biais des méthodes expérimentales utilisées dans les deux articles. Par contre, nous présenterons les résultats d'une autre méthode, la diffusion inélastique de neutrons, qui permet d'étudier les aspects vibrationnels et la structure de l'eau confinée si celle-ci existe.

Les échantillons étudiés consistent en des poudres de nanotubes d'imogolite  $\text{GeCH}_3$  synthétisés avec le protocole présenté dans le chapitre I et détaillé dans la publication d'Amara 2015 [82]. Avant de réaliser les expériences de diffusion de neutrons, nous avons étudié le profil de déshydratation de ces échantillons par analyse thermogravimétrique (ATG). Cette mesure consiste à relever la perte de masse d'un échantillon alors que celui-ci est soumis à un traitement thermique. L'analyse thermogravimétrique a été réalisée avec un dispositif TGA Q50 (V20.10 Build 36). Une masse d'environ 20 mg d'une poudre de nanotubes  $\text{GeCH}_3$  séchée à 60 °C puis hydratée dans un dessiccateur avec  $RH = 100\%$  a été prélevée puis chauffée sous flux d'azote gazeux avec une rampe en température de 5 °C/min. La Figure 118 montre les résultats d'une telle expérience sur une poudre d'imogolite  $\text{GeCH}_3$ .

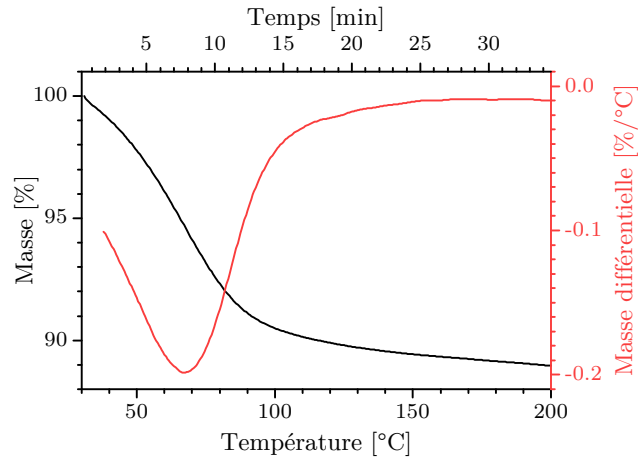


FIGURE 118 – Analyse thermogravimétrique d’une poudre de nanotubes  $\text{GeCH}_3$ . La rampe en température est de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

La déshydratation des échantillons est associée à une perte d’eau maximale. Avec cette mesure, nous ne pouvons pas conclure à l’existence de plusieurs populations de molécules d’eau, par exemple à l’intérieur et à l’extérieur des nanotubes. Si elles existent, les températures de déshydratation associées sont trop proches.

Sur la base de l’étude ATG, nous avons décidé d’étudier trois états d’hydratation d’une même poudre de nanotubes  $\text{GeCH}_3$  :

- La poudre hydratée dans un dessiccateur sous atmosphère humide ( $RH = 100\%$ ) (*Hyd*).
- La poudre partiellement déshydratée à  $40^\circ\text{C}$  pendant 2 h ( $40^\circ\text{C}$ ). Cette température a été choisie dans le but d’évaporer un maximum d’eau en volume tout en essayant de conserver les molécules d’eau les plus proches des nanotubes.
- La poudre totalement déshydratée à  $200^\circ\text{C}$  pendant 2 h (*Sec*) à partir de l’échantillon  $40^\circ\text{C}$ , qui nous permet d’étudier la dynamique des hydrogènes structuraux et qui nous sert de référence.

Les propriétés vibrationnelles de ces échantillons ont été étudiées par diffusion inélastique de neutrons sur la ligne IN4c. Pour chaque échantillon, deux mesures ont été réalisées pour optimiser la gamme en énergie accessible : une mesure avec des neutrons incidents de longueur d’onde égale à  $1.7 \text{ \AA}$  et l’autre avec des neutrons à  $0.9 \text{ \AA}$ . Les résultats sont reportés sur la Figure 119 suivante.



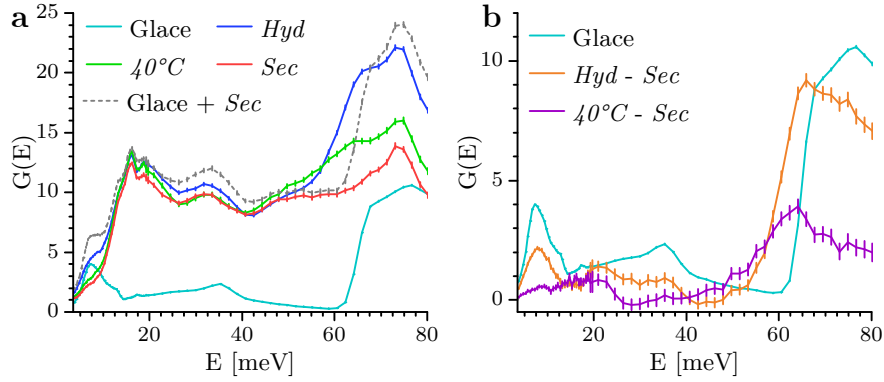


FIGURE 119 – (a) Densité d'états généralisée d'une poudre de nanotubes d'imogolite  $\text{GeCH}_3$  sous différents états d'hydratation mesurée à 10 K. En bleu foncé, en vert et en rouge : densité d'états des nanotubes hydratés, de ceux chauffés à  $40^\circ\text{C}$  et ceux séchés à  $200^\circ\text{C}$ . Le spectre en bleu turquoise est celui d'un échantillon de glace à 10 K. La courbe grise en pointillée est la somme entre le spectre de l'eau et le spectre des nanotubes secs. (b) Courbes soustraites (différence entre les densités d'états des nanotubes hydratés et des nanotubes secs, en orange et entre des nanotubes séchés à  $40^\circ\text{C}$  et des nanotubes secs, en violet) comparées au spectre de la glace. Les spectres ont été normalisés comme détaillé dans le texte.

La Figure 119a représente la densité d'états généralisée des trois échantillons et d'un échantillon d'eau en volume après avoir raccordé les données mesurées pour des neutrons incidents de longueur d'onde égale à  $1.7 \text{ \AA}$  et  $0.9 \text{ \AA}$ . La déshydratation des échantillons a un impact visible sur les données. En effet, la diminution d'intensité autour de  $7 \text{ meV}$  et entre  $54$  et  $80 \text{ meV}$  est attribuable à la perte des modes de translation et de libration des molécules d'eau de l'eau en volume.

Il est par ailleurs possible de quantifier la perte d'eau à l'aide du pic élastique. En effet, comme nous l'avons vu dans l'équation 20, l'aire du pic élastique est proportionnelle au nombre d'hydrogènes dans l'échantillon. Or, on connaît le nombre d'hydrogènes dans une maille élémentaire du nanotube  $\text{GeCH}_3$  sec. Par un simple produit en croix, il est possible d'estimer le nombre d'hydrogènes et donc le nombre de molécules d'eau par maille élémentaire pour les deux autres échantillons<sup>a</sup>. Les résultats de cette analyse sont reportés dans la Table 24 suivante :

	<i>Hyd</i>	$40^\circ\text{C}$	<i>Sec</i>
$N_H$	8.00	6.93	6.00*
$N_{H_2O}$	1	$\sim 0.5$	0
$M$	258.66	249.01	240.66
Perte	0.00 %*	3.73 %	6.96 %

TABLE 24 – Nombre d'hydrogènes et perte de masse estimés à partir de l'aire du pic élastique.  $N_{H_2O}$  est le nombre de molécules d'eau dans le système. L'étoile (\*) indique les valeurs fixées.

Connaissant la composition atomique des différents échantillons, on peut aussi évaluer

a. On suppose qu'il y a le même nombre de nanotubes d'imogolite dans les différents états hydratation c.-à-d. qu'il n'y a pas eu de perte d'échantillon entre les mesures.

la perte de masse en % à partir des masses atomiques. Entre l'état hydraté (*Hyd*) et l'état *sec*, l'échantillon a environ perdu 7 % de sa masse. Ceci étant dit, on constate que l'échantillon *Hyd* utilisé pour l'expérience sur IN4C possède 1 molécule d'eau pour un atome de germanium (ou par maille élémentaire) alors que l'échantillon  $40^\circ\text{C}$  en comprend deux fois moins. Le volume accessible autour et/ou à l'intérieur des nanotubes peut largement contenir cette quantité d'eau. La présence de l'eau à l'intérieur et/ou à proximité de la paroi externe serait en accord avec les deux études précédentes sur le confinement de l'eau dans les  $\text{GeCH}_3$  [82, 105].

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons semblent aller dans ce sens car l'eau perdue lors de la déshydratation présente un spectre différent de l'eau en volume surtout au niveau de la bande de libration 54 – 80 meV. Pour mettre ce résultat en évidence, nous avons renormalisé le spectre de l'eau en volume de manière à ce que l'aire de son pic élastique  $A_{el}^{eau}$  soit  $A_{el}^{eau} = A_{el}^{Hyd} - A_{el}^{sec}$ , où les deux quantités soustraites sont les aires des pics élastiques de l'échantillon hydraté et de celui sec. Puis nous avons superposé cette courbe au spectre de l'échantillon sec (voir tracé en pointillé sur la Figure 119a). La courbe bleue ne se superpose pas avec le tracé en pointillé ce qui indique que l'eau contenue dans l'échantillon *Hyd* ne présente pas les mêmes propriétés vibrationnelles que l'eau en volume.

Une manière équivalente d'observer cet effet consiste à soustraire le spectre de l'échantillon sec de ceux des échantillons hydratés et à effectuer une comparaison directe des résultats avec le spectre de l'eau en volume (voir Figure 119b). Avec cette méthode les différences entre les courbes apparaissent nettement. La courbe *Hyd-Sec* présente un mode à 8 meV, une position très proche de ce que l'on peut observer dans le spectre de l'eau en volume. *A contrario*, le spectre  $40^\circ\text{C-Sec}$  ne présente pas un tel mode. Le profil des spectres dans la zone intermédiaire 15 – 50 meV présente des modulations différentes avec, par exemple, l'apparition d'une légère contribution autour de 21 meV dans les spectres soustraits. Enfin, la bande de *libration* est décalée vers les plus basses énergies pour les courbes soustraites. Cette tendance est importante pour la courbe  $40^\circ\text{C-Sec}$  où le mode de *libration* est plus amolli. Sur la base de ces observations, on peut conclure à l'interaction eau-nanotube mais il n'est pas possible de décider si l'eau se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur du nanotube.

Si les molécules d'eau se trouvent à l'intérieur des nanotubes, leur interaction avec la paroi interne du nanotube peut induire des modifications des propriétés vibrationnelles des groupements méthyles. Il est donc intéressant d'étudier l'évolution des différents modes de vibrations pour les groupements  $\text{CH}_3$ . À l'aide d'une simulation moléculaire d'un nanotube  $\text{GeCH}_3$  de chiralité (11, 11) et de période axiale  $T = 4.83 \text{ \AA}$ ,<sup>a</sup> nous avons pu déterminer avec certitude l'attribution des deux modes du groupement  $\text{CH}_3$  que l'on observe sur la GDOS, à l'aide de la méthode de filtrage des trajectoires. À 16 meV, on observe le mode de rotation (ou de *torsion*) solide du groupement  $\text{CH}_3$  autour de l'axe Ge-C (voir Figure 120a), une attribution en accord avec la littérature [302-304]. L'harmonique de ce mode est observée à une fréquence deux fois plus élevée (32 meV). Le pic à 74 meV, au-dessus du mode de libration de l'eau, est attribué à un mode de *stretching* moléculaire Ge- $\text{CH}_3$  sur la base de notre méthode de filtrage des trajectoires

a. La période axiale du nanotube est légèrement différente de celle que l'on a déterminé dans le chapitre II car, pour des raisons technique, la période est celle issue de l'optimisation DFT de la structure.

(voir Figure 120b). Sur la figure Figure 120, la position de ces modes de vibrations est la même pour les différents états d'hydratation, même dans le cas du mode de stretching qui implique un déplacement des groupements  $\text{CH}_3$  vers le centre du tube. Ainsi, on n'a pas de preuve, ici, que les nanotubes contiennent de l'eau. Elle pourrait être située suffisamment loin des groupements méthyles du nanotube et ne pas modifier leurs modes de vibration. En contrepartie, le confinement de ces molécules d'eau dans un espace très restreint aurait un impact sur les modes de l'eau elle-même. Une situation analogue a été observée pour des molécules d'eau confinées dans des nanotubes de carbone [305] qui présente des modifications similaires à celles observées ici pour le mode de libration : un léger amollissement et un décalage vers les plus basses énergies.

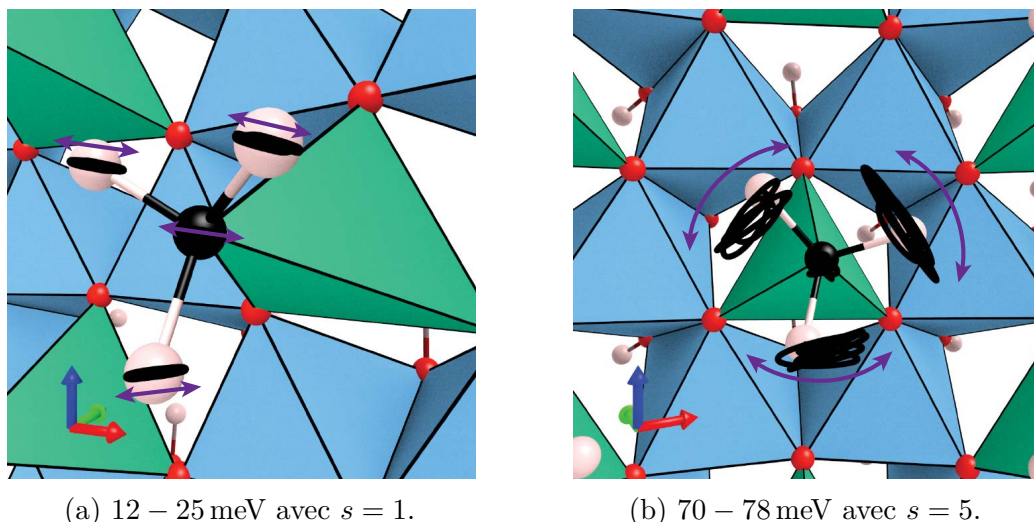


FIGURE 120 – Visualisation du mode de *torsion* (a) et du mode de *stretching* Ge-CH<sub>3</sub> moléculaire (b). ↗

Pour conclure cette discussion qualitative, les mesures de diffusion inélastique ne permettent pas de décider si les molécules d'eau résident à l'intérieur des nanotubes d'imogolite GeCH<sub>3</sub>. Cependant, ces expériences mettent à jour une modification importante des propriétés vibrationnelles de l'eau associée au nanotube. Il serait intéressant d'étendre les mesures expérimentales à la fois vers des énergies plus grandes pour étudier les modes de vibrations intramoléculaire de l'eau mais aussi vers des énergies beaucoup plus faibles pour étudier les propriétés diffusionnelles de l'eau et des groupements CH<sub>3</sub> du nanotube. De plus, des simulations de dynamique moléculaire de nanotubes GeCH<sub>3</sub> hydratés permettraient (i) de calculer la GDOS et comparer le résultat aux expériences et (ii) de vérifier si des molécules d'eau confinées dans le nanotube aurait un impact sur les modes de vibration des groupement méthyles.

## F. NANOTUBES HYDROPHILES

Contrairement aux nanotubes GeCH<sub>3</sub> étudiés précédemment, la nature hydrophile de la paroi interne des nanotubes GeOH les prédisposent au confinement de l'eau. En effet, de l'eau confinée dans des nanotubes d'imogolite hydrophiles de plus petits diamètres, des nanotubes SiOH, a déjà été reportée par relaxométrie RMN [85] et par spectroscopie infrarouge [224]. Ces mêmes nanotubes ont fait aussi l'objet de nombreuses simulations moléculaires [115, 134, 225, 281, 282, 306] dont le but était d'étudier la structure, la

dynamique et la diffusion de l'eau ainsi que les applications industrielles potentielles des nanotubes d'aluminosilicates. En plus d'avoir étudié les nanotubes  $\text{GeCH}_3$ , l'article d'Amara *et coll.* [82] et celui de Liao *et coll.* [105] ont mis clairement en évidence la présence d'eau confinée dans les nanotubes  $\text{GeOH}$ . Dans notre étude, sur la base d'expériences de diffusion inélastique de neutrons et de simulations moléculaires, nous nous intéresserons surtout à la structuration, aux vibrations de l'eau confinée et son impact sur la dynamique du tube lui-même.

### F.1. Analyse thermogravimétrique et états d'hydratation

L'échantillon étudié dans cette partie est une poudre de nanotubes  $\text{GeOH}$  hydratée dont la synthèse est détaillée dans le chapitre I. Le profil de déshydratation a été mesuré par analyse thermogravimétrique (voir Figure 121).

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée avec un dispositif TGA Q50 (V20.10 Build 36). Une masse d'environ 20 mg de la poudre de nanotubes  $\text{GeOH}$  hydratée a été prélevée puis chauffée sous flux d'azote gazeux avec une rampe en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

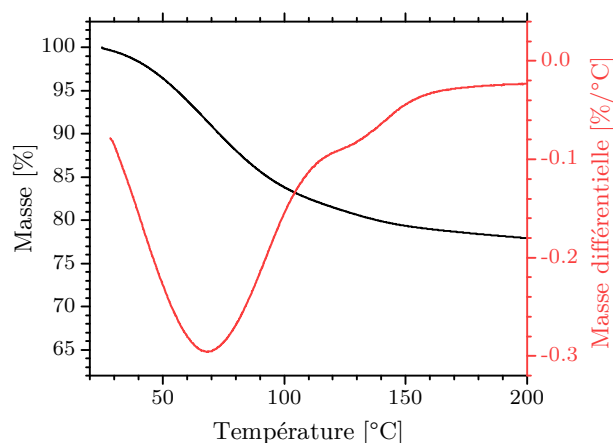


FIGURE 121 – Analyse thermogravimétrique d'une poudre de nanotubes  $\text{GeOH}$ . La rampe en température est de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Comparée au profil de déshydratation des imogolites hydrophobes (Figure 118), la perte d'eau dans les nanotubes hydrophiles se fait en deux étapes avant que les nanotubes ne soient totalement déshydratés à  $200^\circ\text{C}$ . Deux températures sont mises en évidence sur la courbe de masse différentielle (courbe rouge sur la Figure 121). La première perte de masse est maximale à  $70^\circ\text{C}$  et la deuxième à  $130^\circ\text{C}$ . Ce résultat suggère qu'il y a au moins deux populations d'eau dont l'environnement agit sur leurs propriétés : une première population qui n'est pas fortement liée au nanotube et qui désorbe avant  $\sim 90^\circ\text{C}$  et une seconde population d'eau fortement liée au nanotube et qui désorbe au-dessus de  $\sim 100^\circ\text{C}$ .

Les courbes ATG permettent d'évaluer le poids respectif de ces populations. La perte de poids totale représente 22% du poids du nanotube. La perte de poids à  $90^\circ\text{C}$  est d'environ 15%, c'est le poids de la population d'eau faiblement liée au nanotube. Il y a donc environ 7% en poids d'eau qui est fortement liée au nanotube et qui désorbe

seulement au-dessus de  $\sim 90^\circ\text{C}$ .

La surface externe AlOH de l'imogolite étant considérée comme plutôt hydrophobe alors que la surface interne a un fort caractère hydrophile [115, 307], on considèrera que l'eau fortement liée au nanotube est à l'intérieur du nanotube au plus proche de la paroi hydrophile interne de l'objet (Figure 122).

Sur la base de ces résultats, nous avons choisi d'étudier la poudre de nanotubes GeOH dans deux états d'hydratation (Figure 122) :

- La poudre partiellement déshydratée à  $90^\circ\text{C}$  pendant 2h notée *pHyd*. Cette température a été choisie de manière à désorber l'eau qui est faiblement liée aux nanotubes et à conserver l'eau liée.
- La poudre totalement déshydratée à  $200^\circ\text{C}$  pendant 12h notée *sec* qui permettra d'étudier la dynamique vibrationnelle des nanotubes seuls et servira aussi de référence pour les mesures réalisées sur l'échantillon *pHyd*.

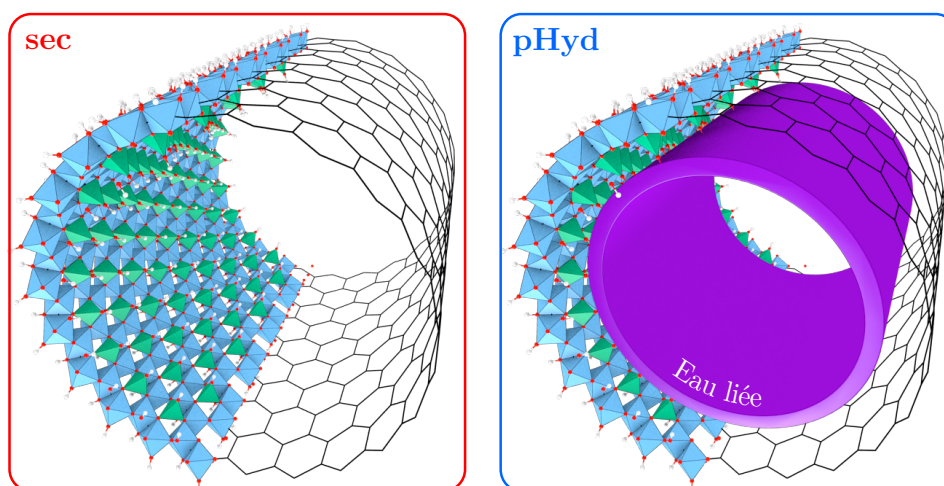


FIGURE 122 – Représentation schématique de l'état d'hydratation dans le cas déshydraté (*sec*) et partiellement partiellement hydraté (*pHyd*).

## F.2. Simulations moléculaires de nanotubes hydrophiles

Il est souvent d'usage de présenter d'abord les résultats expérimentaux. Néanmoins, nous avons choisi de présenter les résultats des simulations moléculaires en premier car ils nous permettent de discuter ensuite de manière assez simple les résultats de diffusion quasi-élastique et inélastique des neutrons, au fil de leur présentation. Gilberto Teobaldi a réalisé deux simulations moléculaires correspondants aux deux états d'hydratation choisis pour l'expérience (échantillon partiellement hydraté et échantillon sec). Le nanotube GeOH simulé présente une chiralité « zigzag »  $(22,0)$  en accord avec les résultats du chapitre II. La période du nanotube  $T$  est issue d'une optimisation DFT et est égale à  $8.48 \text{ \AA}$  à  $0 \text{ K}$ . Seule une section de hauteur  $T$  est simulée avec des conditions de périodicité suivant l'axe du nanotube. Cette restriction est nécessaire car une simulation moléculaire basée sur des méthodes *ab initio* est lourde en termes de calcul numérique. Les systèmes simulés ont une période axiale fixée à  $T = 8.48 \text{ \AA}$  et qui implique des corrélations dynamiques et spatiales artificielles liées aux conditions de bord. En particulier, les mouvements de type phonon de haute longueur d'onde

risquent d’être mal reproduits par la simulation. Les deux systèmes dont la dynamique moléculaire a été simulée sont les suivants (voir aussi la Figure 123) :

- Un nanotube GeOH (22, 0) de période  $T = 8.48 \text{ \AA}$  noté *sec*.
- Un nanotube GeOH (22, 0) de période  $T = 8.48 \text{ \AA}$  avec 1 molécule d’eau par atome de germanium noté *pHyd*. Avec cette proportion d’eau, nous obtenons un rapport de masse  $\text{eau}/(\text{eau} + \text{nanotube})$  en accord avec la perte de masse mesurée par ATG entre 90 °C et 200 °C ( $\sim 7\%$ ).

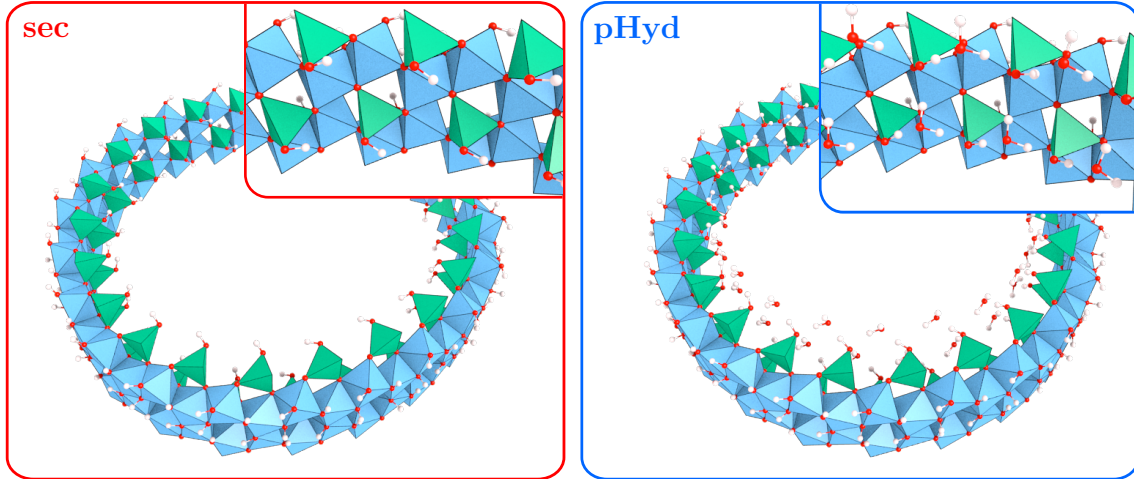


FIGURE 123 – Images de la simulation moléculaire des systèmes *sec* et *pHyd*, zoomées dans les encarts.

En étudiant ces simulations moléculaires, plusieurs populations d’hydrogènes ont été identifiées. Sur une période  $T$ , on compte 44 unités élémentaires  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ge}(\text{OH})$  pour le système *sec* (cf chapitre II). Nous pouvons ainsi décomposer  $3 \times 44 = 132$  hydrogènes externes ( $H_{ext}$ ), 44 hydrogènes des groupements hydroxyles internes ( $H_{int}$ ) et  $2 \times 44 = 88$  hydrogènes des molécules d’eau pour le système *pHyd* ( $H_{H_2O}$ ). Nous verrons qu’en étudiant la trajectoire des atomes d’hydrogène  $H_{ext}$  et  $H_{H_2O}$ , nous différencierons des sous-populations.

### *F.2.a. Thermalisation des $H_{int}$*

Les simulations ont toutes été réalisées à 150 K. Cette température est supérieure à celle à laquelle la plus grande partie des expériences a été réalisée (10 K) mais une température suffisamment haute était nécessaire pour injecter suffisamment d’énergie dans le système et peupler efficacement les phonons.

Comme expliqué précédemment, le choix du thermostat dans une simulation moléculaire est une étape cruciale. Plusieurs méthodes de thermalisation ont été explorées et l’énergie cinétique moyenne des différentes populations atomiques a été calculée pour chacune d’entre elles (voir Table 25).



	<i>sec</i>				
	$H_{ext}$	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Ge</i>	$H_{int}$
Nose 150fs	150(13)	128(7)	125(11)	126(16)	395(45)
Nose 100fs	141(9)	132(6)	131(12)	125(16)	391(36)
Nose 50fs	139(9)	132(6)	133(11)	131(15)	378(41)
Bussi 20fs	142(9)	130(6)	129(12)	125(16)	383(40)
Nose-Massive 50fs	151(11)	150(7)	150(13)	150(19)	152(18)

	<i>pHyd</i>					
	$H_{ext}$	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Ge</i>	$H_{int}$	$H_{H_2O}$
Nose 150fs	172(19)	145(7)	144(14)	149(18)	147(19)	150(19)
Nose-Massive 50fs	151(11)	150(6)	150(13)	150(18)	151(19)	152(19)

TABLE 25 – Énergie cinétique moyennée sur les atomes des différentes populations d’hydrogène exprimée en Kelvin ; les 3 premières picosecondes de la simulation n’ont pas été prises en considération. Le nombre entre parenthèses donne la déviation standard issue de la moyenne temporelle. La fréquence de thermalisation est indiquée en fs.

Nous avons constaté que les hydrogènes internes  $H_{int}$  étaient les plus difficiles à thermaliser dans le cas du système *sec*. Ils demeurent à une température entre 2 et 3 fois plus importante que la température visée. Seul un thermostat local (Nose-Massive) a permis d’obtenir un système *sec* thermalisé et c’est pour cela que l’on utilise ce thermostat pour toutes les simulations de dynamique moléculaire analysées dans ce manuscrit. Notons que tous les thermostats permettent de thermaliser correctement les  $H_{int}$  pour le modèle *pHyd* sans doute grâce à leurs interactions avec l’eau confinée.

### F.2.b. Étude des trajectoires atomiques

Nous débutons l’analyse des deux simulations moléculaires en étudiant la trajectoire des atomes grâce à des cartes de probabilité de présence atomique projetées sur le plan Oxy, perpendiculairement à l’axe z du nanotube (Figure 124) et sur la surface dépliée du nanotube (Figure 125).

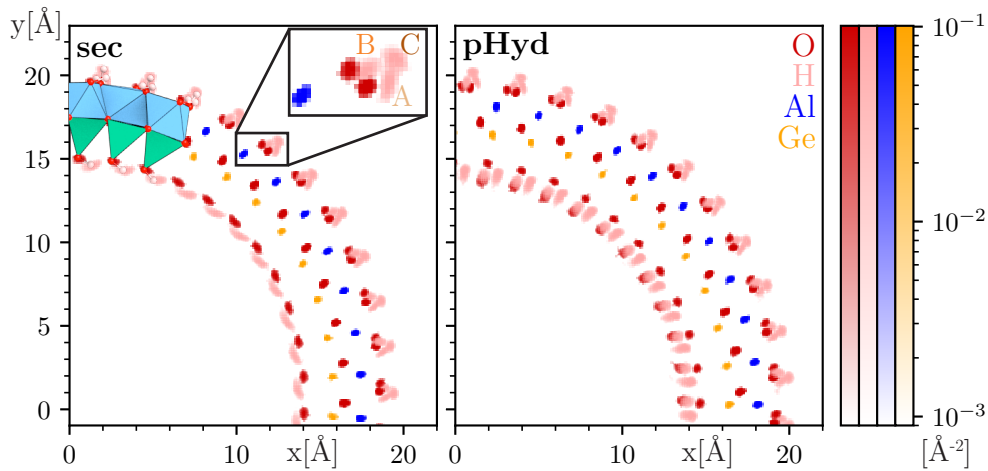


FIGURE 124 – Carte de probabilité de présence atomique projetée sur le plan Oxy pour le système *sec* (à gauche) et le système *pHyd* (à droite) ; un filtre passe-haut 2 meV est appliqué.

Sur la Figure 124, on reconnaît la structuration de la paroi des imogolites avec des atomes d'aluminium entourés d'atomes d'oxygène formant la couche octaédrique avec, à l'intérieur du nanotube, les atomes de germanium en configuration tétraédrique (voir la représentation polyédrale partielle de la Figure 124).

La seule différence notable que l'on relève entre le système *sec* et *pHyd* concerne la paroi interne du nanotube. Dans le cas *sec*, les hydrogènes  $H_{int}$  présentent une dispersion spatiale beaucoup plus importante que les autres atomes de la structure. Cela n'est pas le cas dans le système *pHyd*.

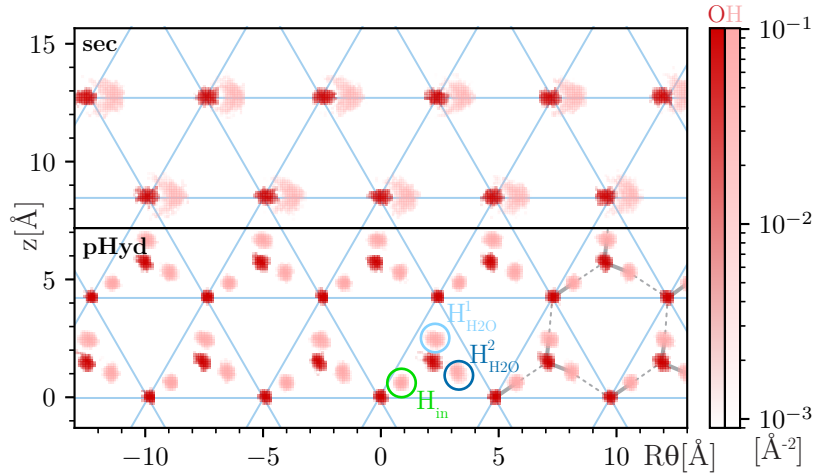


FIGURE 125 – Cartes de probabilité de présence atomique projetée sur la surface dépliée du nanotube pour le système *sec* (en haut) et le système *pHyd* (en bas) ; un filtre passe-haut 2 meV est appliqué. Les oxygènes de la paroi interne du tube sont situés sur un réseau triangulaire indiqué par les traits bleus. Les liaisons OH au sein d'une molécule d'eau sont symbolisées par les traits gris et les liaisons hydrogène sont représentées en gris pointillé.

En projetant la structure sur la surface dépliée du nanotube (Figure 125), la différence dans la dispersion spatiale des  $H_{int}$  devient incontestable. Dans le cas *sec*, les  $H_{int}$  ont une liberté de mouvement beaucoup plus importante que dans le cas *pHyd*. La composante principale de ce mouvement est une rotation de l'atome d'hydrogène autour de l'axe Ge-O. L'introduction des molécules d'eau dans le système *pHyd* impose une nouvelle position à ces atomes  $H_{int}$  et réduit cette liberté de rotation. Cette première observation témoigne de l'impact des molécules d'eau sur la dynamique du nanotube.

Outre la modification de la dynamique des  $H_{int}$ , la Figure 125 met en avant un résultat étonnant : les molécules d'eau sont isolées les unes des autres et confinées dans les sites triangulaires formés par les groupements germanol (voir triangles bleus sur la Figure 125). Elles ne forment que des liaisons hydrogène avec le nanotube (voir traits pointillés en gris sur la Figure 125). Pour dénombrer les liaisons hydrogène, le critère de Ferrario est utilisé [308]. Ce critère stipule qu'il y a une liaison hydrogène DH...A entre un hydrogène (H) lié à un atome donneur (D) et un atome accepteur (A) lorsque la distance  $d_{DA} \leq 3.5 \text{ \AA}$ , la distance  $d_{HA} \leq 2.6 \text{ \AA}$  et l'angle  $\widehat{DHA} \leq 30^\circ$ . Dans le système *pHyd*, les molécules d'eau forment 3 liaisons hydrogène alors qu'elles en forment 4 sous forme de glace. La Figure 124 montre à quel point ces molécules d'eau s'insèrent dans



la structure car leurs coordonnées radiales sont à peine 1 Å plus faible que celles des hydrogènes internes  $H_{int}$ . Les molécules d'eau confinées ne forment plus une phase de glace, elles font partie intégrante de la structure de l'imogolite et nous pouvons donc qualifier cette eau à la surface des nanotubes avec les adjectifs *structurale* ou *moléculaire*.

À notre connaissance, une telle configuration est inédite. Par exemple, les travaux de Zanotti [309] et de Prisk [310] sur l'interaction d'une couche d'eau bidimensionnelle dans un environnement hydrophile ne révèlent pas ce type d'organisation. Dans la première étude, une monocouche d'eau est absorbée à la surface d'un Vycor, un verre de silice poreux et hydrophile. Les molécules d'eau perdent leur configuration tétraédrique et forment des liaisons hydrogènes avec les groupements silanols SiOH mais ils continuent à être en interaction par liaisons hydrogènes les uns par rapport aux autres. Dans l'étude de Prisk *et coll.* [310], des molécules d'eau isolées sont mises en évidence dans l'hémimorphite, une espèce minérale du groupe des silicates. Néanmoins, ces molécules présentent une dynamique diffusionnelle que nous ne mesurons pas ici.

La présence des groupements germanols sur la surface interne du nanotube est sans doute un élément crucial pour cette organisation car elle conduit à des sites triangulaires parfaitement dimensionnés pour accueillir une molécule d'eau. Dans un nanotube SiOH, la surface du triangle est trop petite pour qu'il y ait une telle correspondance géométrique. Les simulations de Scalfi et de ses collègues [282], bien que réalisées sur des nanotubes SiOH entièrement hydratés et non pas pour un système avec seulement une couche d'hydratation, confortent ce point de vue.

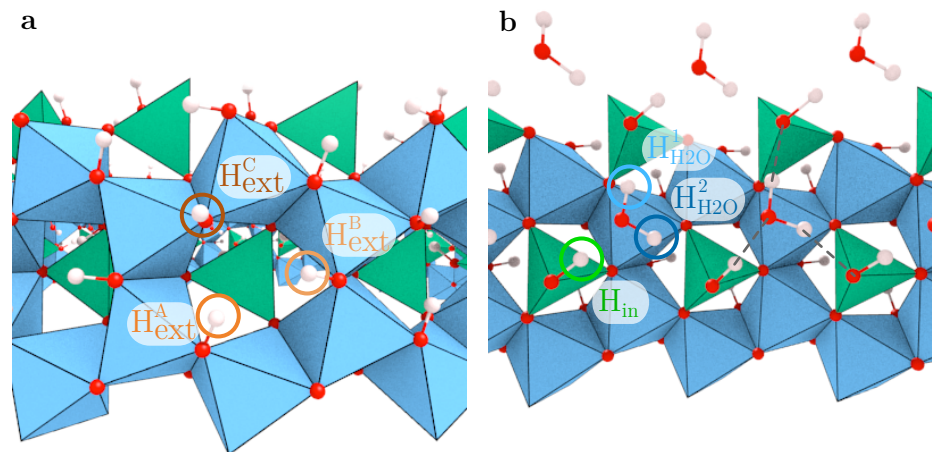


FIGURE 126 – Labélisation des 3 sous-populations d'hydrogènes externes (a) et des 2 populations d'hydrogènes des molécules d'eau liées (b).

Enfin, notons que deux configurations d'hydrogène des molécules d'eau  $H_{H_2O}$  sont identifiables à partir des figures 125 et 126b : les hydrogènes correspondant à des liaisons OH orientées suivant l'axe du nanotube notés  $H_{H_2O}^1$  et les autres notés  $H_{H_2O}^2$ . De même, à partir des mêmes figures, nous pouvons identifier trois sous-populations pour les  $H_{ext}$ . Nous reviendrons en détails sur ces sous-populations dans la sous-partie suivante.

### F.2.c. Attribution des modes de vibrations

Les densités d'états vibrationnels  $g_{\kappa}(E)$  les différentes populations d'hydrogènes ( $H_{H_2O}$ ,  $H_{int}$  et  $H_{ext}$ ) et des sous-populations précédemment identifiées sont représentées sur la Figure 127 pour le système *sec* et sur la Figure 128 pour le système *pHyd*. Les densités d'états vibrationnels des autres éléments chimiques sont présentées car, même s'ils ne sont pas accessibles dans nos expériences de diffusion inélastique de neutrons, ils donnent des informations supplémentaires.

Pour le nanotube sec (Figure 127), il y a deux régions d'énergie caractéristiques dans la densité d'états : une partie à basse fréquence ( $< 140$  meV) et une partie haute fréquence ( $440 \text{ meV} < E < 480 \text{ meV}$ ). Tous les atomes présentent des modes de vibration dans la partie basse fréquence, cette région est donc caractéristique de la dynamique du tube. *A contrario*, la partie haute fréquence présente uniquement des modes de vibration des atomes d'hydrogène.

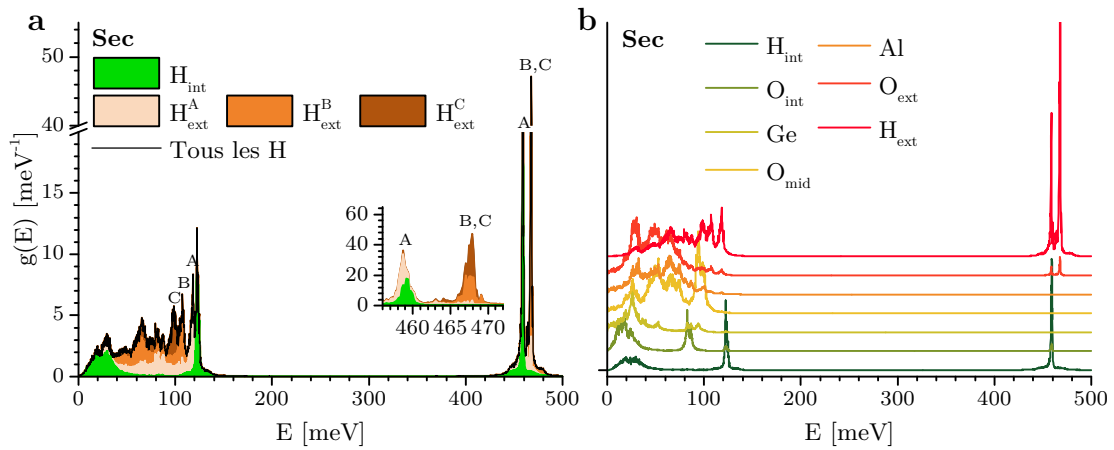


FIGURE 127 – (a) Densité d'états vibrationnels des atomes d'hydrogène dans le système *sec*. La contribution des différentes populations d'hydrogène est représentée à l'aide d'un graphique de zone empilée. L'encart est un zoom sur la région du *stretching* des hydroxyles. (b) Densité d'états vibrationnels pour des populations d'atomes du nanotube *sec*.  $H_{int}$  et  $O_{int}$  sont les atomes des hydroxyles internes au nanotube alors que  $H_{ext}$  et  $O_{ext}$  correspondent aux hydroxyles externes.  $O_{mid}$  correspond aux oxygènes reliant les atomes d'aluminium ( $Al$ ) aux atomes de germanium ( $Ge$ ).

En présence d'eau (Figure 128), cette séparation de la densité d'états des hydrogènes est moins claire. Des modes de vibrations de l'eau (à 200 meV et à 400 – 440 meV) mais aussi un mode de vibration des  $H_{int}$  entre 260 et 340 meV sont observés.

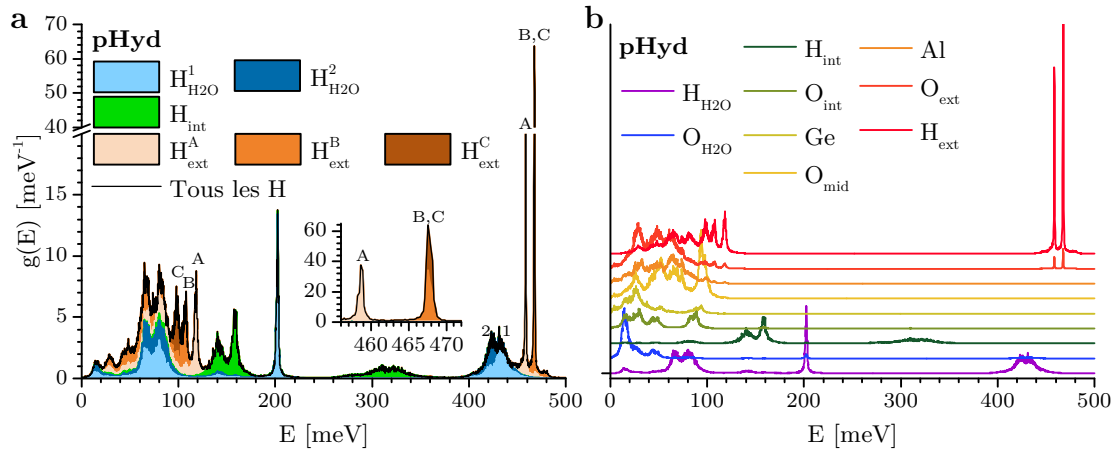


FIGURE 128 – (a) Densité d'états vibrationnels des atomes d'hydrogène dans le système *pHyd*. La contribution des différentes populations d'hydrogène est représentée à l'aide d'un graphique de zone empilée. L'encart est un zoom sur la région de *stretching*. (b) Densité d'états vibrationnels pour des populations d'atomes du nanotube *pHyd*.  $H_{H_2O}$  et  $O_{H_2O}$  sont les atomes composant les molécules d'eau liées à la paroi interne du nanotube.

### Les hydroxyles externes $H_{ext}$

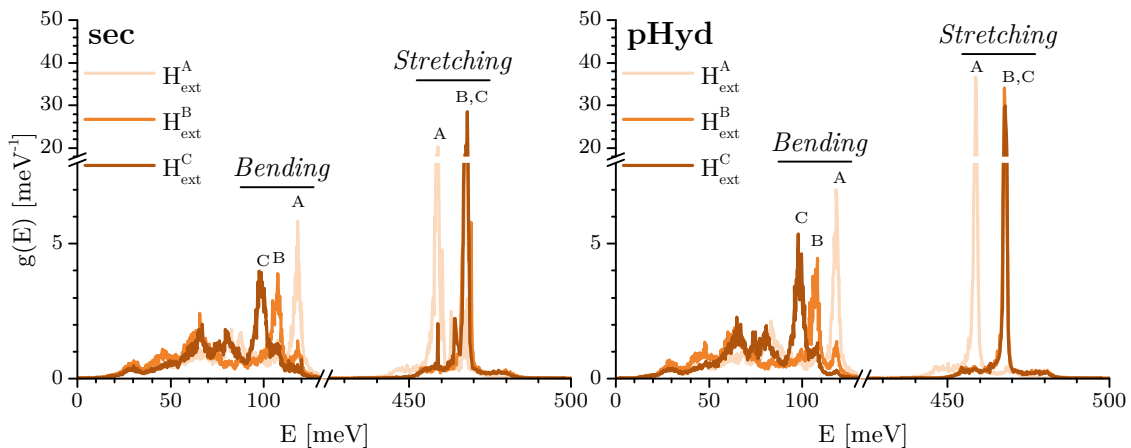


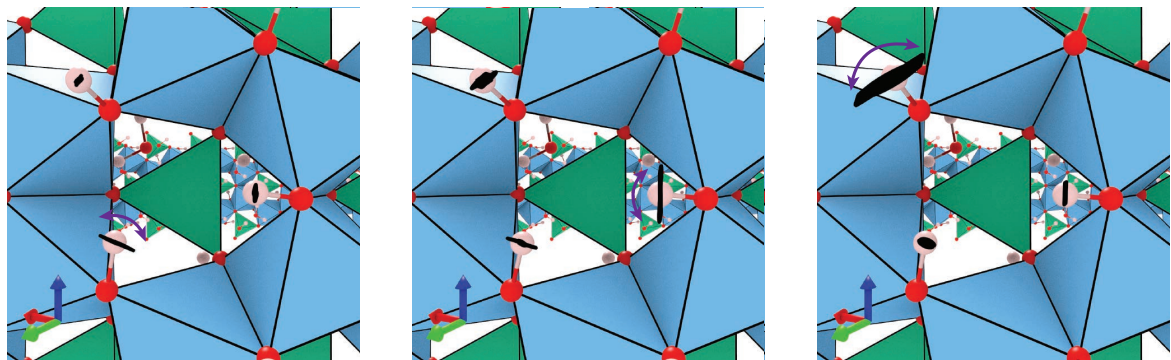
FIGURE 129 – Densité d'états vibrationnels des atomes d'hydrogène externes  $H_{ext}$  et attribution des modes de vibrations dans le système *sec* et *pHyd*.

Les spectres vibrationnels des systèmes *sec* et *pHyd* impliquant les mouvements des  $H_{ext}$  (Figure 129) sont semblables. Cela indique que la présence ou non de molécules d'eau à l'intérieur du nanotube n'influence pas la dynamique des hydrogènes externes, ce qui est un résultat raisonnable. On peut étendre ce résultat en comparant les figures 127b et 128b. En effet, on remarque que la présence de l'eau ne modifie pas la dynamique des hydroxyles externes ( $H_{ext}$  et des  $O_{ext}$ ) mais aussi des aluminiums ( $Al$ ) et des oxygènes  $O_{mid}$  entre la couche d'aluminium et de germanium. C'est à partir des germaniums ( $Ge$ ) mais surtout pour les hydroxyles internes ( $O_{int}$  et des  $H_{int}$ ) que la densité d'états vibrationnels est impactée par la proximité de l'eau.

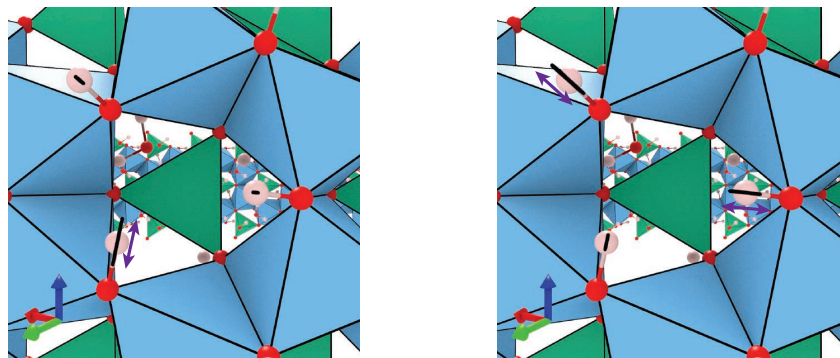
Grâce à la méthode de filtrage de la simulation moléculaire (voir figures et vidéos 130), nous avons identifié deux types de vibrations pour les groupements OH. Le mode de

**stretching** correspond à une modification de la longueur de la liaison O–H. Le mode de **bending** correspond, quant à lui, à un mouvement pendulaire périodique de l'atome d'hydrogène autour de l'atome d'oxygène. En réunissant les hydrogènes externes dans les groupes *A*, *B* et *C* précédemment mis en avant (voir Figure 126a), on constate que leurs densités d'états présentent des différences :

- $H_{ext}^A$  - Les hydrogènes orientés le long de l'axe du nanotube présentent un mode de *bending* à 118 meV et un mode de *stretching* à 459 meV.
- $H_{ext}^B$  - Les hydrogènes orientés suivant la direction orthoradiale présentent un mode de *bending* à 107 meV et un mode de *stretching* à 468 meV.
- $H_{ext}^C$  - Les hydrogènes orientés radialement présentent un mode de *bending* à 98 meV et un mode de *stretching* à 468 meV.



(a) *Bending A.* 114 – 121 meV avec  $s = 5$ .      (b) *Bending B.* 103 – 110 meV avec  $s = 5$ .      (c) *Bending C.* 95 – 102 meV avec  $s = 5$ .



(d) *Stretching A.* 457 – 461 meV avec  $s = 20$ .      (e) *Stretching B and C.* 465 – 470 meV avec  $s = 20$ .

FIGURE 130 –  $H_{out}$  dans le système *pHyd*. ↗

Les différences d'énergie entre les populations *A*, *B* et *C* peuvent s'expliquer par la géométrie de la liaison hydroxyle. En effet, les trois populations d'hydrogènes présentent des environnements différents les uns par rapport aux autres. Par exemple, puisque les atomes d'hydrogène externes *A* et *B* sont respectivement axiaux et orthoradiaux, leur environnement atomique entrave davantage leur mouvement pendulaire par rapport à l'environnement des atomes d'hydrogène *C*, qui sont radiaux.

### Les hydroxyles internes $H_{int}$

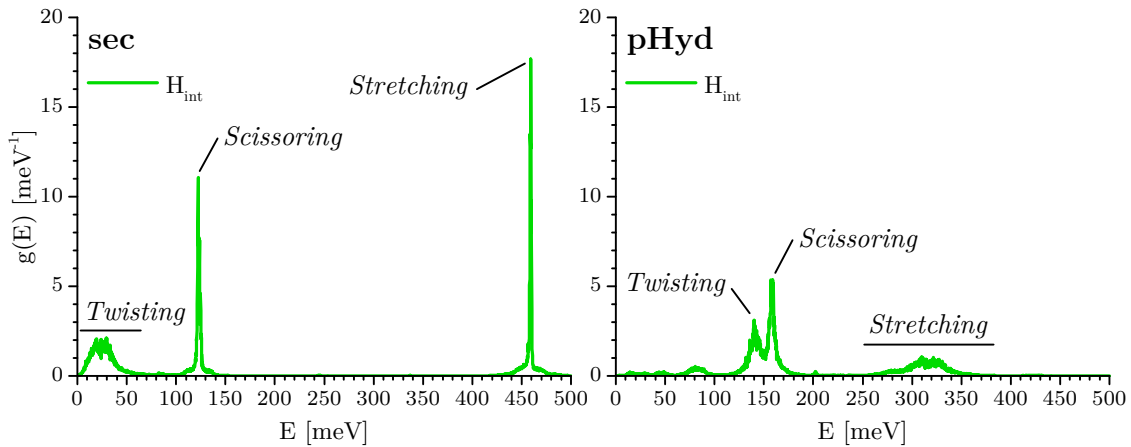


FIGURE 131 – Densité d'états vibrationnels des atomes d'hydrogène internes  $H_{int}$  et attribution des modes de vibrations dans le système *sec* et *pHyd*.

On vient de voir que la densité d'états vibrationnels des atomes d'hydrogène externes ne dépend pas de la présence de molécules d'eau internes. *A contrario*, la dynamique des hydrogènes internes est profondément affectée par les molécules d'eau. Après avoir identifié les modes de vibration avec la méthode de filtrage des trajectoires atomiques (voir les figures 132, 133 et 134), on constate que l'énergie associée au mode de *stretching*, initialement à 459 meV, diminue de plus de 100 meV tout en s'élargissant notablement de manière à combler l'espace entre la région des vibrations de basse et de haute fréquence. L'amplitude des mouvements des modes de *stretching* est beaucoup plus importante pour le cas *pHyd* (voir Figure 132).

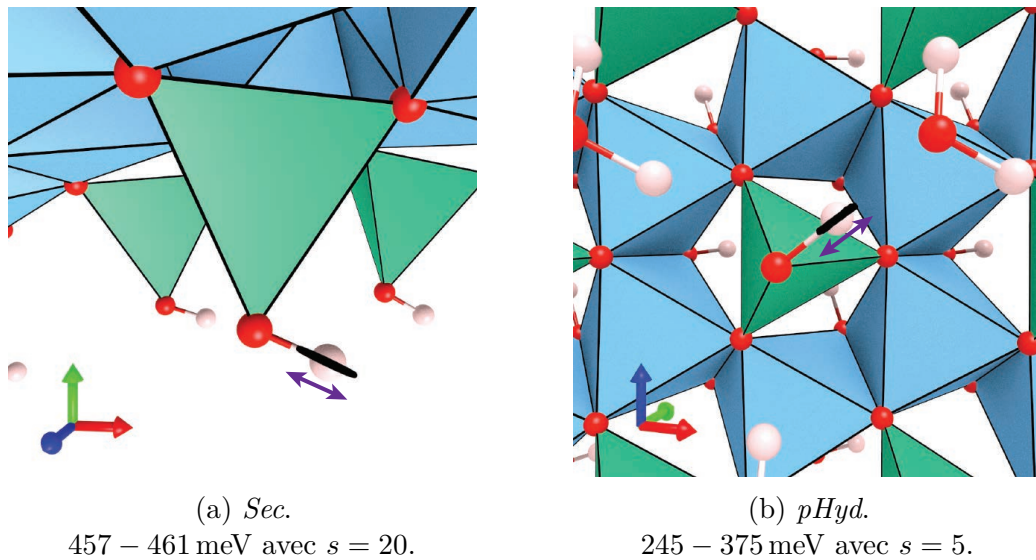


FIGURE 132 – Mode de *stretching* pour les  $H_{int}$ . Les sous-légendes indiquent la gamme d'énergie sur laquelle le filtre passe-bande est appliqué et le facteur d'échelle  $s$  utilisé pour agrandir la trajectoire de l'atome en noire. ↗

Le mode de vibration nommé *scissoring* correspond à un mouvement de rotation solide du groupement hydroxyle dans le plan GeOH (Figure 133). Il est situé à 123 meV pour le nanotube *sec* et est repoussé à des plus hautes énergies pour le nanotube *pHyd* (autour de 158 meV). Ce décalage en énergie est associé à une faible modification de



l'amplitude de mouvement (voir Figure 133a et Figure 133b). L'angle formé dans le groupement germanol ( $\widehat{GeOH}$ ) est principalement imposé par la paire d'électrons non liante de l'atome d'oxygène. Ainsi, les molécules d'eau, qui sont simplement en liaison hydrogène avec l'atome d'hydrogène, ont un impact modéré sur cette dynamique.

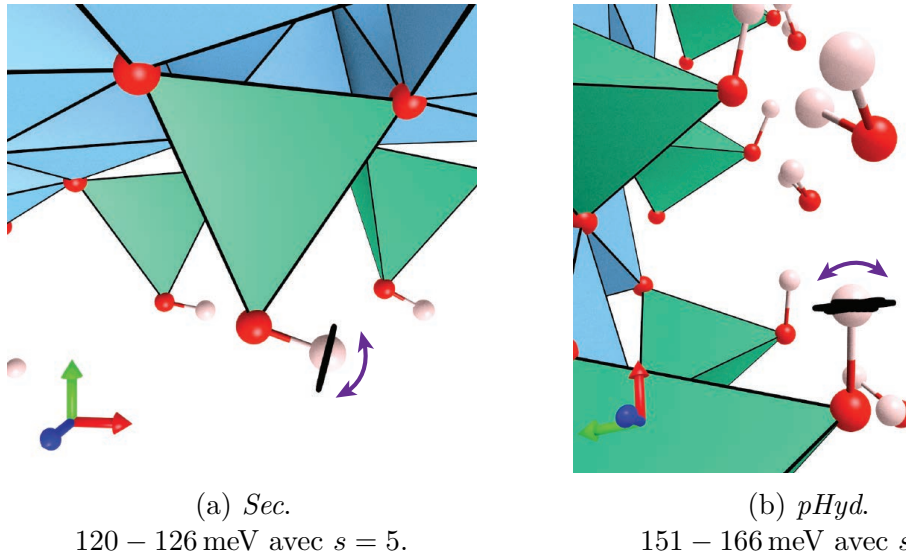


FIGURE 133 – Mode de *Scissoring* pour les  $H_{int}$ . Les sous-légendes indiquent la gamme d'énergie sur laquelle le filtre passe-bande est appliqué et le facteur d'échelle  $s$  utilisé pour agrandir la trajectoire de l'atome en noire. ↗

Enfin, le mode de *twisting* correspond à une rotation solide des groupements hydroxyles internes autour de l'axe GeO (Figure 134). Ce mode est situé à une énergie proche de celle du mode de *scissoring* (environ 141 meV) pour le système *pHyd*. Pour le système *sec*, il faut filtrer la trajectoire sur une gamme en énergie allant de 2 à 52 meV pour observer un mouvement de *twisting*.

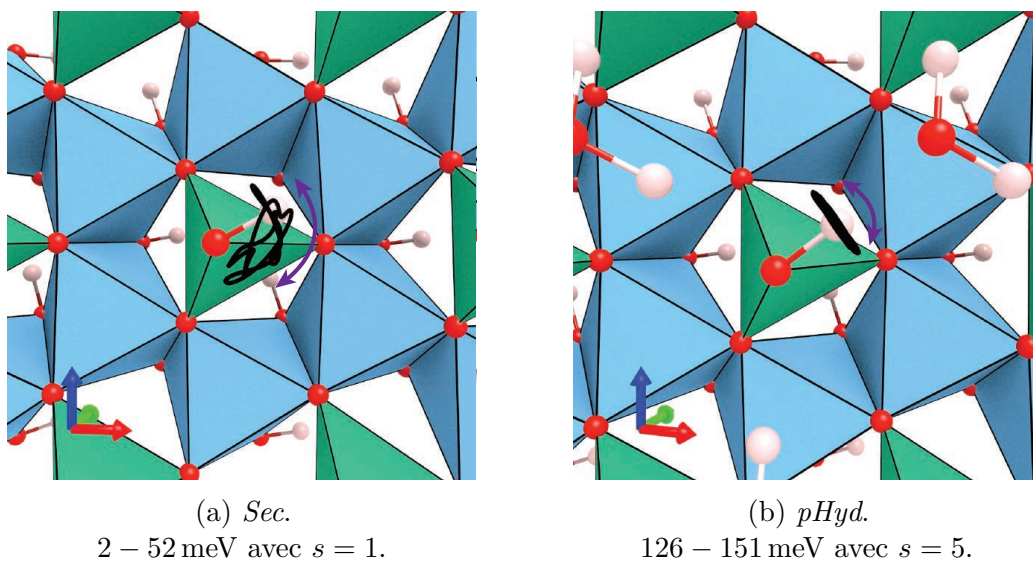


FIGURE 134 – Mode de *twisting* pour les  $H_{int}$ . Les sous-légendes indiquent la gamme d'énergie sur laquelle le filtre passe-bande est appliqué et le facteur d'échelle  $s$  utilisé pour agrandir la trajectoire de l'atome en noire. ↗

L'amplitude de mouvement de *twisting* pour le système *sec* est considérable, de l'ordre de 1 Å et bien supérieure à l'amplitude de déplacement de tous les modes de vibration identifiés dans les deux systèmes simulés. C'est ce mouvement qui est à l'origine de la dispersion spatiale des  $H_{int}$  que l'on observe sur les cartes de probabilité de présence des Figure 124 et 125. Il est difficile de qualifier un mouvement aussi « libre » de vibration au sens spectroscopique du terme, c.-à-d., engendré par un potentiel harmonique. Le *twisting* des  $H_{int}$  du système *sec* présente davantage les caractéristiques d'un mouvement diffusif que celles d'un phonon.

Ce mouvement apparaît néanmoins dans la Figure 131a car nous estimons la densité d'états à partir de la fonction d'autocorrélation des vitesses (VACF). En effet, s'il est associé à un mouvement périodique (ce qui est visiblement le cas dans la simulation *dry*), un mode de vibration va apparaître dans la VACF alors qu'il ne correspond pas à un phonon. Par exemple, une rotation libre d'un groupement hydroxyle est un mouvement diffusif qui n'est pas associé à un phonon, il n'apparaît pas dans la densité d'états. Néanmoins, cette contribution pourrait apparaître dans la VACF à une fréquence correspondant à la période de rotation.

Dans la simulation *dry*, le mouvement de *twisting* des  $H_{int}$  est peut être causé par un potentiel à « fond plat » ou très anharmonique. En effet, il semble que seules des liaisons hydrogène entre les germanols puissent contraindre la rotation des groupements hydroxyles autour des axes Ge–O et éviter que ce mouvement soit totalement libre. Néanmoins, dans le nanotube GeOH, la longueur de ces liaisons hydrogène est de l'ordre de 3.5 Å. La géométrie de la liaison est à la frontière du critère de Ferrario [308] qui introduit une limite maximale de longueur de liaison hydrogène à 3.5 Å. L'interaction entre les hydroxyles est donc extrêmement faible. L'orientation des hydroxyles apparaît donc suffisamment libre pour qu'en présence d'eau, ils puissent se positionner de manière à former des liaisons hydrogène avec l'eau structurale.

À l'issue des ces considérations, gardons en tête que le mouvement des  $H_{int}$  pour le système *sec* et associé au massif à 22 meV dans la VACF peut provenir d'une diffusion et non d'un véritable phonon.

## Les molécules d'eau $H_{H_2O}$

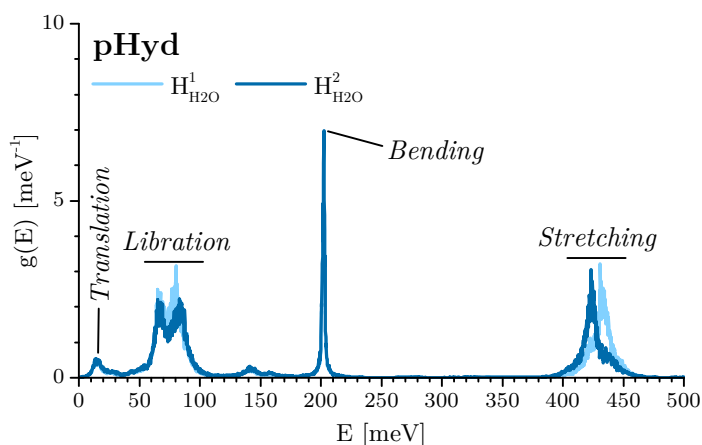


FIGURE 135 – Densité d'états vibrationnels des atomes d'hydrogène des molécules d'eau  $H_{H_2O}$  et attribution des modes de vibrations dans le système *pHyd*.

La Figure 135 montre la densité d'états partielle des atomes d'hydrogène des molécules d'eau. Ce spectre est composé d'un mode de *bending* (Figure 136c) autour de 200 meV et une bande relativement large centrée autour de 80 meV qui est généralement associée aux mouvements de rotation rigide de la molécule d'eau (*librations*, voir Figure 136b). De plus, la bande de *stretching* comporte deux composantes (Figure 136d). Cette séparation ne résulte pas d'une contribution symétrique ou asymétrique de la molécule comme dans la glace mais de la non-équivalence des deux hydrogènes de la molécule d'eau. En effet, la première composante (à environ 424 meV) correspond aux hydrogènes  $H_{H_2O}^1$  orientés suivant l'axe du tube tandis que la seconde composante (autour 434 meV) correspond aux hydrogènes  $H_{H_2O}^2$ . Enfin, le pic situé à 15 meV correspond à la *translation* de la molécule d'eau entière dans le site triangulaire (Figure 136a). Il n'y a pas de direction privilégiée dans ce mouvement translation. L'amplitude est importante dans toutes les directions, environ 0.1 Å dans les directions localement parallèles à la paroi et dans la direction perpendiculaire.

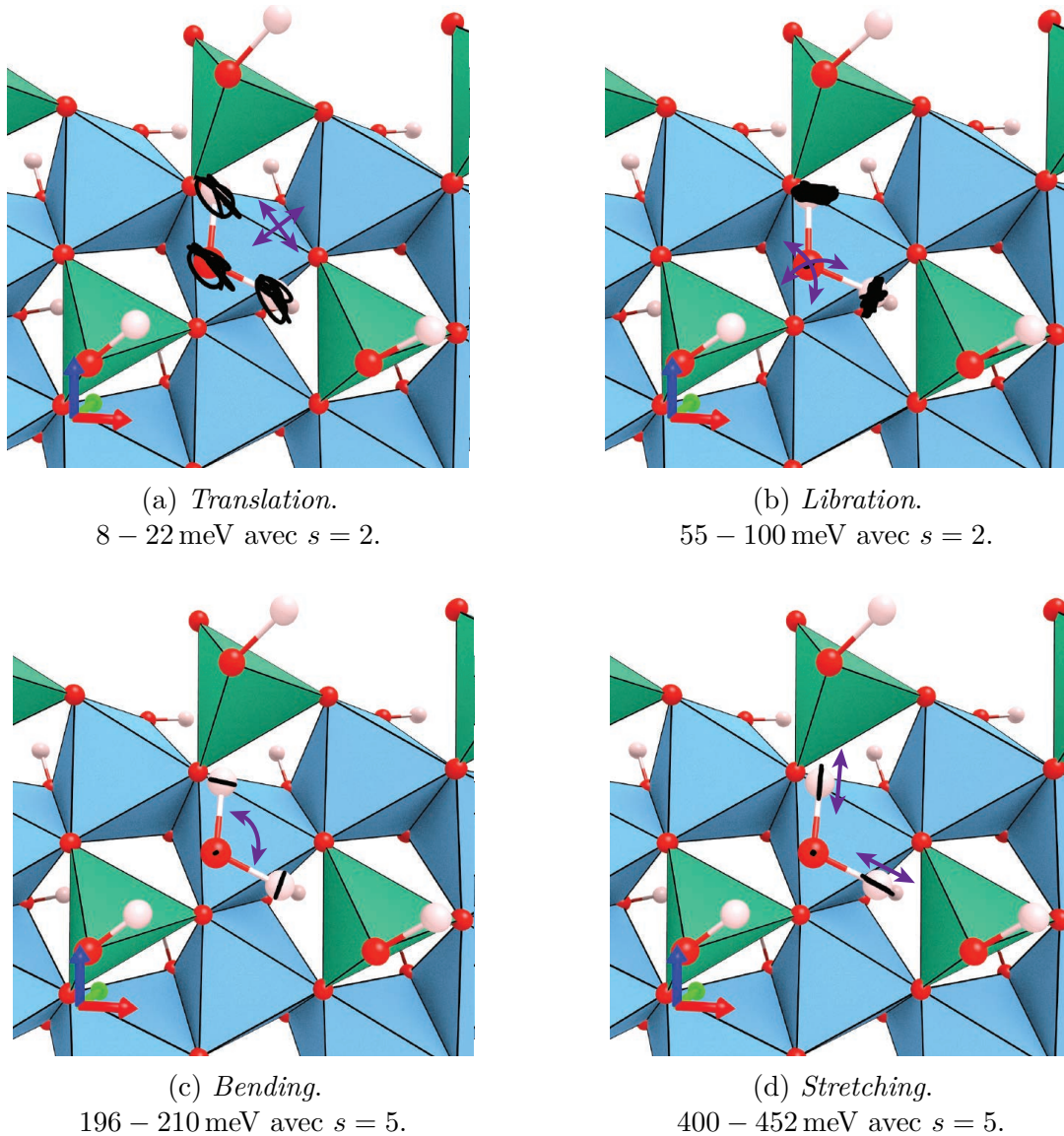



FIGURE 136 – H<sub>2</sub>O dans un nanotube d'imogolite *pHyd*. 

La méthode d'identification et de visualisation des modes de vibrations atteint sa limite



d'efficacité lorsque les modes de vibrations sont trop proches les uns des autres. En effet, si les modes de vibrations se chevauchent, il devient impossible de trouver un intervalle d'énergie qui nous permette de sélectionner une contribution de manière exclusive. Ce phénomène est particulièrement flagrant sur la Figure 130b où les amplitudes vibrationnelles des populations A et B ne sont pas négligeables par rapport à celles de la population C. C'est pour cette raison que nous ne cherchons pas à visualiser indépendamment le mode de *stretching* des atomes d'hydrogène 1 et 2 des molécules d'eau alors que la densité d'états (Figure 128) indique que ces deux modes sont associés à différentes énergies.

### F.3. Comparaison avec l'expérience

#### F.3.a. Expérience de diffusion quasi-élastique de neutrons

Nous avons réalisé des expériences de diffusion quasi-élastique des neutrons sur le spectromètre IN16b. Seuls les nanotubes secs ont pu être étudiés dans cette expérience. Mais de manière intéressante, nous montrons l'existence d'une dynamique diffusionnelle importante dans ces nanotubes secs.

Comme expliqué dans la sous-partie C.4 de ce chapitre, nous avons commencé les mesures par un scan de l'intensité du pic élastique et de la contribution inélastique à mesure que la température de l'échantillon augmente. Les résultats de cette expérience sont représentés sur la Figure 137 suivante.

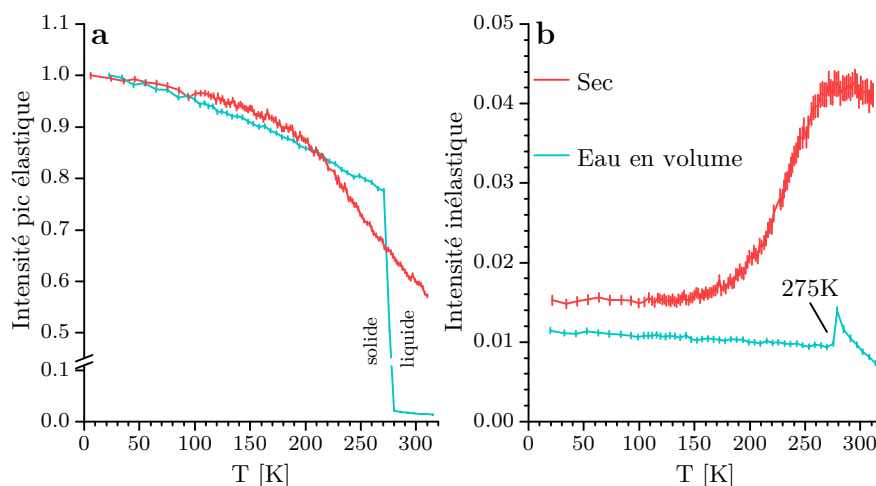


FIGURE 137 – Intensité du pic élastique (a) et de la contribution inélastique (b) en fonction de la température de l'échantillon pour un échantillon d'eau en volume (courbe bleu turquoise) et une poudre de nanotubes GeOH déshydratés (courbe rouge).

La mesure sur l'eau en volume montre la transition de phase du premier ordre à 275 K. En dessous de 275 K, l'eau en volume est sous forme de glace, les molécules étant « figées » dans une configuration tétraédrique. Lors de la transformation en eau liquide, des mouvements diffusifs apparaissent, à l'origine de la perte importante d'intensité du pic élastique au profit d'un signal quasi-élastique.

Pour l'échantillon de nanotubes secs, on constate que l'intensité élastique présente deux régimes d'évolution (Figure 138). Jusqu'à  $\sim 130$  K, elle diminue linéairement à cause des effets thermiques (facteur de Debye Waller dans l'équation 20). Au delà, la perte d'intensité élastique s'accroît progressivement et l'intensité du signal inélastique augmente. Cette modification dans l'évolution de l'intensité élastique traduit l'apparition d'un terme diffusif  $L(\vec{Q}, E)$  dans la fonction de diffusion incohérente :

$$S(Q, E) = e^{-2W(Q)} \left[ A_0(\vec{Q})\delta(E) + (1 - A_0(\vec{Q}))L(\vec{Q}, E) \right] \quad (22)$$

Si, pour simplifier, l'on ne considère qu'un seul processus de relaxation de temps caractéristique  $\tau$  et caractérisé par une fonction de corrélation présentant une dépendance temporelle en  $e^{-\frac{t}{\tau}}$ , le signal quasi-élastique sera défini par une Lorentzienne  $L(\vec{Q}, E)$  de largeur à mi-hauteur égale à l'inverse du temps caractéristique  $\tau$ . L'expression des fonctions  $A_0(\vec{Q})$  et  $L(\vec{Q}, E)$  dans l'équation 22 dépend du type de mouvement diffusif : dynamique translationnelle, rotationnelle, de saut, etc. Lorsque la température augmente, le temps caractéristique  $\tau$  diminue (la largeur de la Lorentzienne augmente). Lorsque ce temps devient plus petit que la résolution de l'instrument  $\delta t_{IN16b} = \frac{2\pi\hbar}{E_{IN16b}} \approx 4$  ns, la Lorentzienne sort de la fenêtre d'énergie associée au scan élastique. Ainsi, l'intensité de l'élastique décroît tandis que celle de l'inélastique augmente (voir Figure 138).

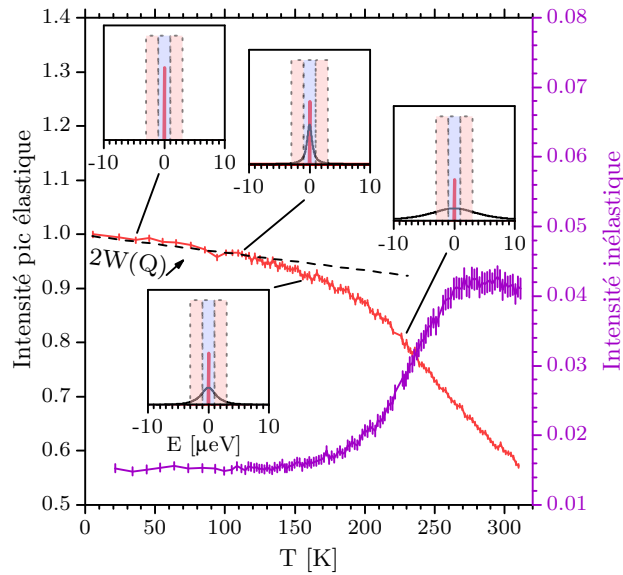


FIGURE 138 – Intensité élastique (courbe rouge) et inélastique (courbe violette) en fonction de la température pour une poudre de nanotubes GeOH déshydratés. Les encarts schématisent l'évolution des composantes élastique et quasi-élastique. La zone bleue et les zones rouges correspondent, respectivement, à la fenêtre élastique et inélastique du spectromètre IN16b. Sur ces encarts, le signal élastique (en rouge) et inélastique (en noir) sont représentés de manière schématique

L'évolution de la fonction de diffusion intégrée sur  $Q$  en fonction de la température (Figure 139) montre bien qu'une composante quasi-élastique de type Lorentzienne se superpose au pic élastique (gaussienne de largeur à mi-hauteur égale à la résolution du spectromètre) à partir de 150 – 200 K. L'étude de la dépendance en  $Q$  de la fonction de diffusion au travers du facteur de structure incohérent élastique ( $EISF(\vec{Q})$ ) permet de

déterminer le type de diffusion (rotation, translation, etc.) et son temps caractéristique. Par exemple, cette méthode a été utilisée pour identifier une rotation presque libre des molécules d'eau confinées dans certains nanotubes de carbone [311]. Ici, par manque de temps, la dépendance en  $Q$  de la fonction de diffusion expérimentale n'a pu être analysée. De plus, cette étude aurait été rendue difficile par la statistique des mesures qui est limitée à cause d'un temps de comptage assez faible.

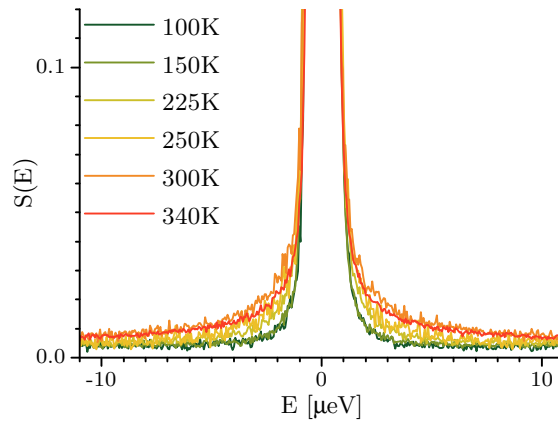


FIGURE 139 – Fonction de diffusion intégrée en  $Q$  en fonction de la température du cryostat.

La présence d'une diffusion dans les nanotubes d'imogolite GeOH déshydraté est une information très intéressante en tant que telle. Dans toutes les expériences de diffusion inélastique ou quasi-élastique de neutrons réalisées dans ce travail de thèse, le signal provient essentiellement des atomes d'hydrogène. Ainsi, dans le nanotube sec, la contribution quasi-élastique ne peut provenir que des groupements hydroxyles. Or, dans la partie précédente, nous avons vu que les hydroxyles internes de la simulation du système *sec* présentent un mouvement de *twisting* atypique. L'amplitude des déplacements était telle que nous avons émis l'hypothèse que ce mouvement était diffusif et non harmonique. Cela pourrait ainsi expliquer l'origine du signal quasi-élastique.

### F.3.b. Expériences de diffusion inélastique des neutrons sur IN4c et IN1-LAGRANGE

Nous avons réalisé des expériences de diffusion inélastique des neutrons sur le spectromètre IN4c et IN1-LAGRANGE sur les deux états d'hydratation (*sec* et *pHyd*) d'une poudre de nanotubes GeOH. Sur le spectromètre IN1-LAGRANGE, l'expérience a été réalisée à 10 K et nous a permis d'accéder aux hautes énergies (de 20 à 500 meV). Sur le spectromètre temps de vol IN4c, nous avons réalisé des expériences à différentes températures (10, 150, 200, 225, 250 et 300 K) de manière à étudier l'évolution de la dynamique de l'échantillon à mesure que sa température augmente. Ces mesures ont été enregistrées avec des neutrons incidents de longueur d'onde égale à 0.9 Å et à 1.7 Å de façon à accéder à une gamme d'énergie de 1.5 à 80 meV avec une résolution optimale (voir Figure 102). La GDOS a été ensuite évaluée à partir des fonctions de diffusion (voir équation 19) puis par intégration sur le module du vecteur d'onde  $Q$ . Les GDOS mesurées ont été fusionnées de la manière suivante :

- La courbe IN4c mesurée à 1.7 Å a été fusionnée avec la courbe IN4c correspondante et mesurée à 0.9 Å à l'aide d'une sigmoïde centrée sur une énergie accessible commune à ces deux mesures (20 meV) et de largeur égale à 2 meV :

$$G_{IN4}(E) = (1 - f(E; 20, 2))G_{IN4}^{1.7\text{Å}}(E) + f(E; 20, 2)G_{IN4}^{0.9\text{Å}}$$

où  $f(x; x_c, \sigma) = \frac{1}{1+e^{-(x-x_c)/\sigma}}$  est une sigmoïde centrée sur  $x_c$  et de largeur caractéristique égale à  $\sigma$ . Il n'a pas été nécessaire d'appliquer un facteur d'échelle sur l'une des deux courbes expérimentales pour que celles-ci se superposent correctement sur la gamme en énergie commune. Cette adéquation peut s'expliquer par le fait que les deux mesures ont été réalisées sur exactement la même quantité d'échantillon. En effet, les deux acquisitions ont été faites l'une après l'autre sans que l'échantillon ait été sorti du cryostat.

- La courbe IN4c issue de la fusion précédente est ensuite accolée à la courbe IN1-LAGRANGE :

$$G(E) = \alpha(1 - f(E; 60, 2))G_{IN4}^{1.7\text{Å}}(E) + f(E; 60, 2)G_{IN1}^{0.9\text{Å}}$$

Le facteur  $\alpha$  a été choisi de manière à ce que les courbes IN4c et IN1-LAGRANGE se superposent correctement sur une gamme d'énergie commune.

Au final, les densités d'états généralisées issues de ces regroupements sont représentées sur la Figure 140a et 141. Notons que des mesures ont été aussi réalisées sur un échantillon d'eau en volume de manière à avoir un spectre de référence.

Pour comparer les expériences et les simulations précédemment analysées, les densités d'états généralisées ont été calculées à partir des densités d'états  $g_{\mathcal{K}}(E)$  simulées tout en considérant les conditions expérimentales. Les GDOS simulées ont ainsi été obtenues de façon à prendre en compte l'ensemble des paramètres expérimentaux (gamme dynamique accessible, résolution de largeur variable en énergie), elles sont présentées dans la Figure 140b.

La dernière étape de la mise en forme des données consiste à normaliser de la même manière les courbes expérimentales et simulées. Pour cela, nous avons choisi de normaliser la GDOS du système *sec* de telle manière à ce que son intégrale de 1.5 à 500 meV soit égale à 4, le nombre d'atomes d'hydrogène dans une maille élémentaire de nanotube sec :

$$G_{sec}^{nor}(E) = \alpha G_{sec}(E)$$

Avec  $\alpha = 4 / \int_0^{500} G_{sec}(E) dE$ . Puis le même facteur correctif  $\alpha$  est appliqué à la courbe *pHyd*. Il s'avère alors que l'intégrale sous cette courbe est proche de 6 pour la simulation et l'expérience (voir Table 26). Ce résultat était attendu pour la simulation car les densités d'états  $g_{\mathcal{K}}(E)$  sont normalisées au nombre d'hydrogène et que la maille élémentaire du système *pHyd* en comporte 6. L'intégrale n'est pas parfaitement égale à 6 à cause de la contribution multiphonon qui est, certes, proportionnelle au nombre d'hydrogène mais qui s'étend au-delà de 500 meV. Ce résultat pour la courbe expérimentale est intéressant car il montre que l'état d'hydratation de l'échantillon *pHyd* est bien celui escompté sur la base des expériences ATG. Enfin, la normalisation du spectre de l'eau en volume est faite de manière à ce que la courbe se superpose aux hautes énergies à la courbe issue de la soustraction *pHyd* – *sec* ce qui facilite leur comparaison.

	Simulation	Expérience
<i>Sec</i>	4.00*	4.00*
<i>pHyd</i>	5.61	6.25
<i>pHyd – sec</i>	1.61	2.25
Eau en volume	-	2.35

TABLE 26 – Intégrale de 1.5 à 500 meV des GDOS une fois normalisées. L'étoile (\*) indique que c'est la normalisation de ces courbes qui a été fixée.

Ce procédé de normalisation permet de comparer directement la GDOS expérimentale et simulée (voir Figure 140c et d).

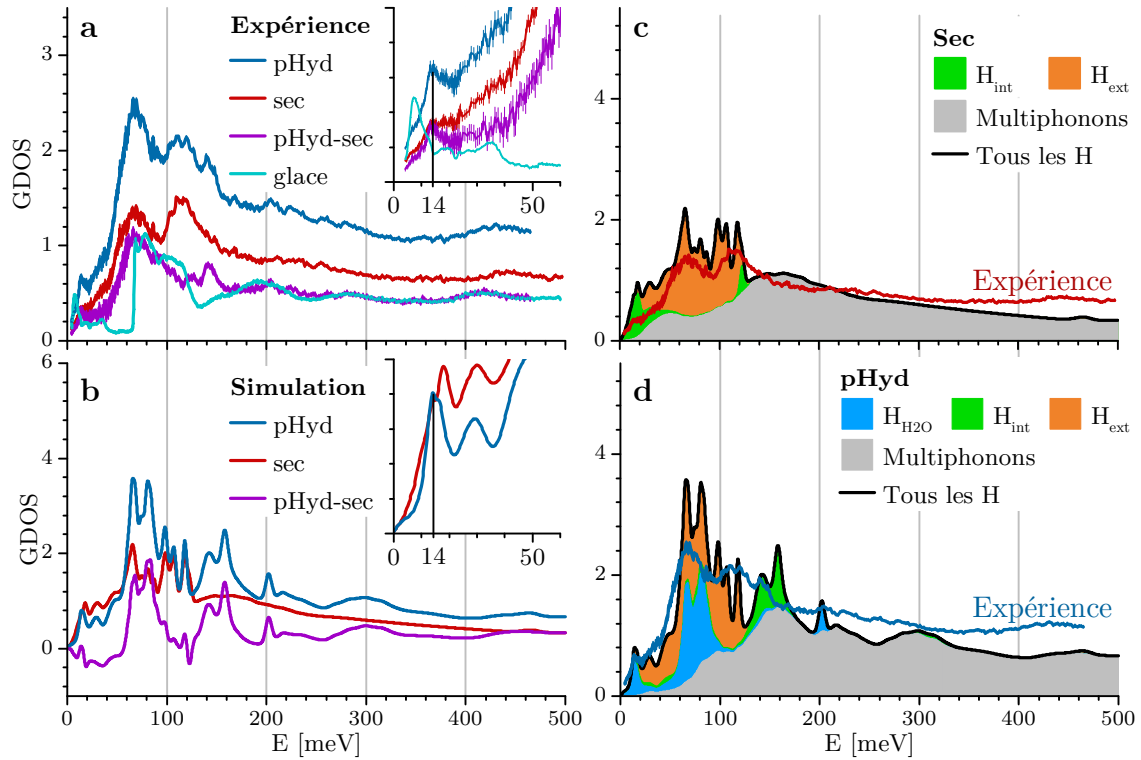


FIGURE 140 – GDOS totale obtenue à partir des mesures expérimentales (a) et des simulations moléculaires (b). La GDOS simulée est décomposée sur les différentes populations  $\mathcal{K}$  d'hydrogènes pour le système *sec* (c) et *pHyd* (d). Les courbes expérimentales sont de nouveau tracées en (c) et (d). L'encart dans la figure (a) est un zoom sur les basses énergies.

Tout d'abord, on constate que le fond observé sur les courbes expérimentales est globalement bien reproduit par les simulations. On en déduit que cette intensité est en grande partie issue des interactions multiphonons.

Bien que l'on ait pris en compte la résolution des différents spectromètres, les GDOS simulées présentent des modulations plus fines que les GDOS expérimentales. Cette différence s'explique par les conditions dans lesquelles les simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées. On rappelle que la simulation a été réalisée sur une structure sans aucun défaut et de période fixée par la hauteur de la boîte de simulation, c.-à-d., 8.48 Å. Cette périodicité est une contrainte forte sur la dynamique du système.

Sur la Figure 140a, on remarque que la bande de *stretching* autour de 440 meV pour le système *pHyd* s'étale à des énergies plus faibles que dans le système *sec*. En soustrayant ces deux courbes, il apparaît que cette différence provient d'un mode de vibration autour de 410 meV. Il est difficile de discuter cette partie du spectre avec la GDOS simulée car les intensités sont très faibles. Ce dernier point provient sans doute d'une légère surévaluation du facteur de Debye-Waller  $2W(Q)$  qui, d'après l'équation 20, est responsable de la perte du signal à grand  $Q$  (et donc à haute énergie au vu de la gamme  $(E, Q)$  accessible par IN1-LAGRANGE). Néanmoins, on peut interpréter les résultats expérimentaux sur la base des densités d'états  $g(E)$ . En effet, les figures 127 et 128 montrent que le décalage de la bande de *stretching* peut provenir des modes de *stretching* de l'eau autour de 430 meV, une valeur usuelle pour l'eau [312], et, dans une moindre mesure, l'amollissement des *stretching* des  $H_{int}$ .

Soulignons l'excellent accord entre simulation et expérience pour les autres modes de vibration de l'eau (Figure 140a et b) : le *bending* de l'eau est positionné correctement à 200 meV, la *libration* conduit effectivement à un surplus d'intensité dans la GDOS du système *pHyd* par rapport au système *sec* entre 60 et 80 meV et la bande de l'eau liée à 14 meV est parfaitement reproduite dans la simulation d'après la Figure 140d. Cette dernière bande correspond à un mode de *translation* de l'eau qui n'apparaît pas dans le spectre de l'eau en volume. À la place, on observe un mode à plus basse énergie (vers 7.5 meV d'après l'encart de la Figure 140a) et qui correspond à des vibrations intermoléculaires [313]. Cette modification montre que l'eau dans l'échantillon *pHyd* est dans une configuration particulière. L'amollissement de la bande de *libration* suit cette logique car elle est très sensible aux modifications de la structure de l'eau. L'eau confinée dans un nanotube de carbone présente, par exemple, un amollissement similaire [305]. Néanmoins, à notre connaissance, aucune étude n'a mis en évidence un tel mode de *translation* de l'eau. On est tenté de conclure que l'excellent accord sur le positionnement du mode de *translation* entre la simulation et l'expérience suggère que les molécules d'eau dans les nanotubes GeOH s'organisent comme dans la simulation : isolées les unes des autres, absorbées à la surface interne du nanotube et confinées dans des sites triangulaires délimités par les groupements germanols.

Les sources de désaccord entre simulation et expérience proviennent essentiellement de la dynamique des  $H_{int}$ . La différence la plus notable est le surplus d'intensité simulé autour de 22 meV du nanotube *sec* qui se répercute dans le spectre différence *pHyd* – *sec*. Le mouvement de *twisting* des  $H_{int}$  semble en être la cause. Sans cette composante autour de 22 meV l'accord entre le spectre simulé et le spectre expérimental serait excellent. En plus de (i) une amplitude de déplacement très importante (Figure 134a) et (ii) un signal quasi-élastique mis en évidence dans l'expérience IN16b (Figure 138), l'absence de la contribution à 22 meV dans le spectre inélastique de IN4c est un nouveau signe qui indique que le *twisting* des  $H_{int}$  est effectivement diffusif. Dans ce cas, la contribution des  $H_{int}$  dans la GDOS du système *sec* est biaisée mais elle est suffisamment faible (1  $H_{int}$  pour 3  $H_{ext}$ ) pour ne pas impacter l'excellent accord obtenu entre simulation et expérience.

Le mode de vibration à 140 meV dans la courbe *pHyd* n'apparaît pas dans le spectre *sec*. Il ne peut pas venir des hydrogènes externes car il n'y a pas de raisons que leur dynamique soit modifiée par la présence ou non de molécules d'eau à l'intérieur du nanotube. Le mode est très éloigné des modes de vibrations connus de l'eau et il

n'apparaît pas dans la densité d'états simulée de l'eau. Ainsi ce mode de vibration est très probablement à attribuer aux vibrations des  $H_{int}$  et, d'après la GDOS simulée pour le système  $pHyd$ , il s'agit soit du mode de *twisting* ou de *scissoring*. Le fait qu'en l'absence de molécules d'eau structurale, le mode n'apparaisse plus à 140 meV montre que les molécules d'eau ont un impact sur la dynamique du tube elle-même.

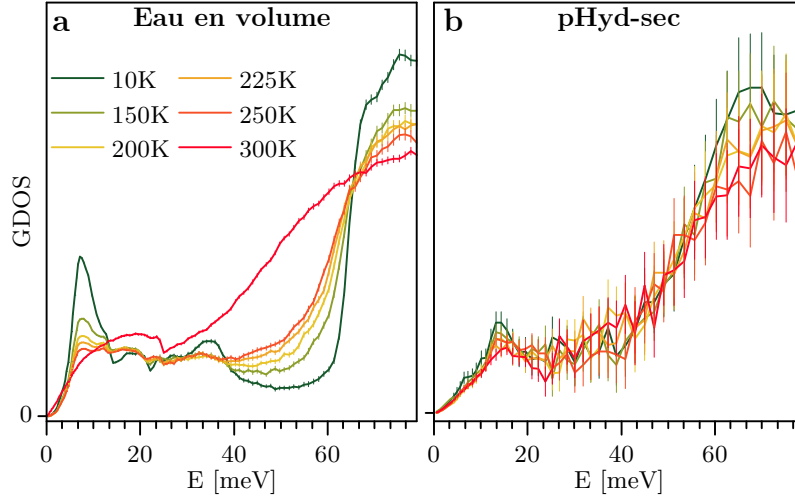


FIGURE 141 – Densité d'états généralisée en fonction de la température à laquelle la mesure expérimentale a été réalisée. La figure de gauche provient de mesures réalisées sur de l'eau en volume alors que la courbe de droite provient de la soustraction des courbes obtenues pour l'échantillon *sec* et  $pHyd$ .

La Figure 141 présente l'évolution du spectre différence  $pHyd - sec$  en fonction de la température. Ce spectre ne correspond pas entièrement à la GDOS de l'eau liée car la dynamique du nanotube est modifiée par la présence de l'eau. En oubliant le multiphonons, on peut écrire :

$$\begin{aligned}
G^{pHyd}(E) - G^{sec}(E) &= (G_{H_{H_2O}}^{pHyd}(E) + G_{H_{int}}^{pHyd}(E) + G_{H_{ext}}^{pHyd}(E)) - (G_{H_{int}}^{sec}(E) + G_{H_{ext}}^{sec}(E)) \\
&= G_{H_{H_2O}}^{pHyd}(E) + (G_{H_{int}}^{pHyd}(E) - G_{H_{int}}^{sec}(E)) + (G_{H_{ext}}^{pHyd}(E) - G_{H_{ext}}^{sec}(E)) \\
&\neq G_{H_{H_2O}}^{pHyd}(E)
\end{aligned}$$

Si on peut penser raisonnablement que  $G_{H_{ext}}^{pHyd}(E) = G_{H_{ext}}^{sec}(E)$ , on a montré que  $G_{H_{int}}^{pHyd}(E) \neq G_{H_{int}}^{sec}(E)$ . Néanmoins, ces deux dernières composantes sont égales pour des énergies ne faisant pas intervenir les modes de vibrations des  $H_{int}$  (typiquement pour  $E \notin [120 \text{ meV}, 180 \text{ meV}]$ ). C'est pour cette raison que le spectre différence  $pHyd - sec$  est présenté de manière à comparer la dynamique de l'eau liée à la dynamique de l'eau en volume en dehors des énergies faisant intervenir les  $H_{int}$ .

Nous avons vu que le mouvement de *twisting* de basse énergie provenant de la simulation du système *sec* est très probablement diffusif et qu'il contribue sans doute dans le signal quasi-élastique. Ainsi, nous faisons l'hypothèse qu'il n'y a pas de modes de vibrations des  $H_{int}$  associés à des énergies comprises entre 1.5 et 120 meV. On peut donc considérer que le spectre  $pHyd - sec$  sur cette zone d'énergie correspond à la GDOS de



l'eau liée. Nous avons alors étudié son évolution en fonction de la température de manière à comparer les propriétés thermodynamiques de l'eau structurale avec celles de l'eau en volume. La Figure 141 est issue de cette étude et montre qu'il y a, effectivement, une différence importante dans l'évolution en température de la dynamique vibrationnelle entre l'eau structurale et l'eau en volume. Pour l'eau en volume, le profil de la GDOS évolue brutalement entre 250 K et 300 K du fait de la transition de phase de l'eau à 275 K. En effet, les effets anharmoniques dans l'eau liquide deviennent importants. La bande de translation autour de 7.5 meV disparaît dans l'eau liquide car celle-ci provient des vibrations entre les molécules d'eau [313] et qui disparaissent dans l'eau liquide. *A contrario*, la densité d'états de l'eau structurale (Figure 141b) n'évolue pas en température jusqu'à 300 K. Cette invariance traduit le fait que, contrairement à l'eau en volume, la dynamique de l'eau structurale reste harmonique jusqu'à 300 K. Elle ne présente pas de transition de phase en dessous de cette température.

Pour résumer cette partie sur l'eau liée à un nanotube d'imogolite GeOH hydrophile, nous pouvons insister sur l'organisation unique des molécules d'eau sur la surface interne des nanotubes. En effet, les nanotubes GeOH offrent des sites triangulaires parfaitement dimensionnés pour accueillir une molécule d'eau, avec des groupements hydroxyles suffisamment libres de s'orienter pour former des liaisons hydrogène avec l'eau. Ainsi, les molécules font partie intégrante du nanotube et elles sont isolées les unes des autres. La dynamique vibrationnelle de l'eau, analysée par une méthode originale de visualisation des modes de vibrations, est unique et reste, par ailleurs, harmonique jusqu'à, au moins, 300 K. L'intégration de l'eau à la surface du nanotube est aussi accompagnée par une modification importante de la dynamique des hydroxyles internes du nanotube lui-même. Tout porte à croire que la dynamique diffusionnelle des hydroxyles internes dans un nanotube déshydraté, mise en évidence par l'expérience de diffusion quasi-élastique, est supprimée par l'intégration de cette eau structurale.

Selon Lee *et coll.* [169], le réseau de liaisons hydrogène entre les hydroxyles internes dans les nanotubes SiOH aurait un rôle sur la formation et la stabilisation de ces objets. Pour les nanotubes d'aluminogermanates, la distance entre les groupements germanols, de l'ordre de 3.5 Å (contre  $\sim 2.0$  Å pour les nanotubes SiOH), est trop importante pour qu'un tel réseau puisse se former efficacement. Néanmoins, par l'intermédiaire de l'eau confinée, un réseau de liaison hydrogène existe bien sur la paroi interne des GeOH. Les molécules d'eau confinées auraient ainsi un rôle important au regard de la formation et de la stabilité des nanotubes GeOH. La prochaine étape serait d'étudier l'impact de cette eau structurale sur d'autres molécules d'eau confinées et inversement. Son organisation est-elle affectée par l'ajout de molécules d'eau dans le système ? Sa structuration implique-t-elle une organisation originale de l'eau confinée au centre du tube ? Dans le cas, différent, des nanotubes de carbone de diamètre 1.4 nm, qui sont considérés comme relativement hydrophobes, l'eau forme un réseau carré sur un cylindre qui lui-même contiendrait une chaîne unidimensionnelle de molécules d'eau [305]. Concernant les simulations, la prochaine étape serait d'utiliser un potentiel semi-empirique efficace (typiquement le potentiel CLAYFF [189] avec l'intégration des atomes de germanium) pour réaliser des simulations de dynamique moléculaire classique sur des systèmes plus grands et des temps plus longs pour accéder aux phénomènes de diffusion.

## G. CONCLUSION

Les nanotubes d'imogolite avec leur diamètre contrôlé et leur interaction de surface ajustable sont des objets modèles pour l'analyse du nanoconfinement moléculaire.

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord étudié le confinement de l'eau dans les nanotubes d'imogolite  $\text{GeCH}_3$  hydrophobes. Le fait que les molécules d'eau puissent être à l'intérieur du nanotube n'a pas pu être prouvé sans ambiguïté mais nous avons mis en évidence une modification importante de la dynamique de l'eau (dans ou autour des nanotubes).

Nous avons ensuite étudié de manière approfondie les nanotubes d'imogolite  $\text{GeOH}$  hydrophiles et la structure et la dynamique d'une monocouche d'eau liée à la paroi interne de ce système. Nous avons ainsi réalisé des mesures de diffusion quasi-élastique des neutrons qui ont révélé une dynamique diffusionnelle dans les nanotubes déshydratés. En parallèle, des simulations de dynamique moléculaire montrent (*i*) que le signal quasi-élastique semble provenir d'une liberté orientationnelle des hydroxyles internes et (*ii*) que cette liberté, associée à l'organisation structurale des germanols et en particulier à la taille des sites triangulaires entre trois germanols, est à l'origine d'un mode de confinement unique des molécules d'eau à la surface de ces objets. En effet, chaque molécule d'eau est reliée à trois groupements germanol et les molécules d'eau forment un réseau triangulaire ordonné sur la surface interne du nanotube. Les simulations comme les expériences de diffusion inélastique de neutrons montrent une modification de la dynamique de la paroi interne du nanotube et une dynamique spécifique des molécules d'eau liées, différente de celle de l'eau en volume. Un nouveau mode qui correspond à la vibration des molécules d'eau par rapport à la paroi est clairement observé à 15 meV. L'organisation originale de l'eau sur la paroi, qui justifie l'appellation « eau structurale », est associée à une dynamique harmonique jusqu'à 300 K.

## Résumé

Dans ce chapitre, nous avons étudié le **confinement des molécules d'eau** dans les nanotubes d'imogolite  $\text{GeCH}_3$  **hydrophobes** et dans les nanotubes  $\text{GeOH}$  **hydrophiles** grâce à des expériences de diffusion quasi-élastique et inélastique des neutrons, couplées à des simulations de dynamique moléculaire. La partie principale du chapitre porte sur les nanotubes  $\text{GeOH}$  et la monocouche d'eau liée à l'intérieur de ces nanotubes.

- ◆ Les expériences de diffusion inélastique de neutrons réalisées sur des nanotubes  $\text{GeCH}_3$  n'ont pas permis de prouver avec certitude la présence de molécules d'eau à l'intérieur de ces systèmes hydrophobes. Néanmoins, la densité d'états généralisée de l'eau dans les échantillons diffère de celle de l'eau en volume ce qui traduit un **confinement et/ou des interactions entre l'eau et le tube**.
- ◆ Nous avons mis en évidence une **dynamique diffusionnelle** au sein des nanotubes d'imogolite  $\text{GeOH}$  secs que nous attribuons à un **degré de liberté orientationnel** original des hydroxyles internes.
- ◆ Les expériences de diffusion inélastique de neutrons réalisées à 10 K ont montré que l'eau liée dans les nanotubes présente des propriétés vibrationnelles très différentes de celles de la glace. Outre l'amollissement de la bande de *libration*, les modes à basse fréquence caractéristiques des interactions entre les molécules d'eau dans la glace ont laissé place à un mode à **15 meV**.
- ◆ Les simulations reproduisent bien les densités d'états généralisées expérimentales. Grâce à une nouvelle **méthode de visualisation et d'identification des modes de vibration**, la contribution à 15 meV a été identifiée comme correspondant à un **mode de translation** des molécules d'eau par rapport à la paroi du tube.
- ◆ Les molécules d'eau sont **isolées** les unes des autres et **confinées** dans des **sites triangulaires** délimités par les germanols et parfaitement dimensionnés pour accueillir une molécule. Elles forment un réseau triangulaire ordonné inédit, avec seulement **3 liaisons hydrogènes** avec la structure.
- ◆ Cette eau structurale présente une **dynamique harmonique** jusqu'à 300 K.



# Chapitre V

## Conclusion générale

Ce travail de thèse porte sur la structure et la transformation en température de nanocanaux modèles, les nanotubes géo-inspirés des imogolites naturelles, et sur la structure et la dynamique des molécules d'eau nanoconfinées à l'intérieur.

La structure atomique des nanotubes d'imogolite n'avait jamais été résolue quantitativement. Ce travail de thèse comble cette lacune en proposant une méthodologie originale pour déterminer l'organisation atomique dans un nanotube à stoechiométrie complexe comme un nanotube d'imogolite. Cette procédure prend en compte les symétries hélicoïdales du système et des contraintes géométriques interatomiques pour minimiser le nombre de degrés de liberté du système. Les paramètres géométriques restants ont ensuite été ajustés sur la base d'expériences de diffusion des rayons X réalisées sur différents types de nanotubes d'imogolite à simple paroi (tubes hydrophiles : SiOH, GeOH ; tubes hydrophobes : SiCH<sub>3</sub> et GeCH<sub>3</sub>). En plus d'avoir déterminé avec précision l'organisation atomique pour ces 4 types de nanotubes d'imogolites, cette méthode nous a permis de mettre en évidence un nouveau mode d'enroulement. Alors que les nanotubes d'imogolite hydroxylés sont *zigzag*, les nanotubes méthylés adoptent une chiralité de type *armchair*, un résultat validé par des calculs DFT réalisés par Gilberto Teobaldi.

Nous avons ensuite mis en oeuvre une étude multitechnique de la transformation structurale des imogolites GeOH en fonction de la température basée sur des expériences de diffusion des rayons X, de spectroscopie d'absorption aux seuils K du germanium et de l'aluminium et de résonance magnétique nucléaire. Certaines des expériences de diffusion des rayons X et toutes les expériences d'absorption ont pu être réalisées *in situ*. La re-cristallisation des nanotubes GeOH en une phase de type mullite a été mise en évidence au-delà de 900 °C. Mais c'est la phase précédant à cette re-cristallisation, que nous avons appelée « meta-imogolite », qui a le plus retenu notre attention. Après déshydroxylation, les imogolites sont déformées et les atomes d'aluminium se présentent sous formes tétra, penta et octaédriques. Lorsqu'elle provient de nanotubes fagotés, la « meta-imogolite » présente une organisation à longue distance.

Enfin, nous avons réalisé la première étude complète de la monocouche d'eau confinée dans les nanotubes d'aluminogermanate hydrophiles. Ce travail est basé sur des

expériences de diffusion inélastique de neutrons couplée à des simulations de dynamique moléculaire DFT. Une méthodologie originale a été mise en place pour la visualisation et l'attribution des modes de vibration dans l'espace réel sur la base de simulations numériques. Nous avons mis en évidence une organisation originale des molécules d'eau. En effet, à la surface interne des nanotubes d'aluminogermanate les groupements germanols offrent des sites triangulaires parfaitement dimensionnés pour une molécule d'eau avec des groupements hydroxyles libres de s'orienter et de former des liaisons hydrogène. Ainsi, chaque molécule d'eau est isolée des autres et forme trois liaisons hydrogène avec le tube. Cette eau fait partie intégrante de la structure du nanotube et modifie sa dynamique. Elle possède des modes de vibrations différents de ceux de l'eau en volume et sa dynamique reste harmonique jusque 300 K. Enfin, une analyse préliminaire a été réalisée sur l'eau en interaction avec les nanotubes hydrophobes qui a permis de mettre en évidence des modifications de sa dynamique.

Les résultats de ce travail de thèse ouvrent plusieurs voies d'études. La détermination de la structure des nanotubes d'imogolite pourra servir de socle pour l'étude de leurs propriétés et des applications éventuelles. Mais la méthodologie mise en place pour déterminer leur structure peut servir elle-même de base pour résoudre l'organisation atomique d'autres nanotubes à stœchiométrie complexe.

Notre étude des transformations structurales des imogolites pourra être poursuivie pour mieux appréhender l'organisation des atomes au sein des « meta-imogolites ». Il serait aussi intéressant d'étudier les propriétés physico-chimiques de cette phase intermédiaire. Elle pourrait servir d'agent précurseur à d'autres transformations vers des phases de type zéolite, comme observé pour la métakaolinite, ou bien pour des applications en catalyse où cette « méta-imogolite » pourrait présenter une réactivité de surface intéressante.

L'analyse des expériences de diffusion quasi-élastique de neutrons montre, bien qu'elle soit préliminaire, des phénomènes diffusionnels au sein des nanotubes d'imogolite secs, que nous attribuons à la liberté orientationnelle des hydroxyles internes. Cette analyse devra être affinée à la fois sur la base d'expériences et de simulations de dynamique moléculaires à temps longs. Mais c'est surtout l'étude du confinement de molécules d'eau dans les imogolites qui illustre le potentiel de ces objets. Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les molécules d'eau en interaction avec la paroi mais il serait intéressant d'étudier, expérimentalement et par des simulations, l'impact de l'organisation particulière de ces molécules sur une seconde couche d'eau interne et inversement. L'eau structurale permettrait-elle d'avoir une diffusion de l'eau confinée aux propriétés atypiques? Les molécules d'eau dont la dynamique est altérée dans les échantillons de nanotubes d'imogolite hydrophobes sont-elles à l'intérieur de ces nanotubes ou en interaction avec la paroi externe? Quelles sont leurs propriétés de diffusion? Les questions sont nombreuses et nous en avons seulement cité quelques unes.

# Annexe A

## Symétrie hélicoïdale d'un feuillet pseudo-hexagonal enroulé

On considère une maille bidimensionnelle monoclinique de base  $(\vec{a}, \vec{b})$  telle que  $\|\vec{a}\| = a$ ,  $\|\vec{b}\| = b$  et  $\vec{a} \cdot \vec{b} = ab \cos(\gamma)$ . Cette maille permet de générer un réseau hexagonal lorsque  $a = b$  et  $\cos(\gamma) = 1/2$ . Dans le cas d'un feuillet d'imogolite, ces relations sont « presque » vérifiées. C'est pour cette raison que l'on emploie l'adjectif « pseudo-hexagonal ». Chaque nœud du réseau est indexé par un entier  $i \in \mathbb{Z}$  et a comme coordonnées :  $\vec{x}^i = x_1^i \vec{a} + x_2^i \vec{b}$ . Le nœud  $i = 0$  est placé à l'origine du repère.

On découpe dans ce feuillet une bande perpendiculaire à un vecteur  $\vec{w} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b}$  avec  $n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$ , de largeur  $w = \|\vec{w}\|$ . On l'enroule ensuite de telle sorte que  $w$  soit le périmètre du cylindre généré (Figure 142). Le vecteur  $\vec{w}$  est appelé vecteur chirale. Nous nous placerons ici dans les conditions  $0 \leq n_2 \leq n_1$ , qui permettent de générer tous les nanotubes « droits » pour un réseau hexagonal [12].

On cherche à caractériser les symétries de la structure enroulée à partir de celles de l'organisation bidimensionnelle  $(a, b, \gamma)$  et des paramètres chiraux  $(n_1, n_2)$ . Les références [11, 12, 171-174] ont servi de base à la démonstration qui suit.



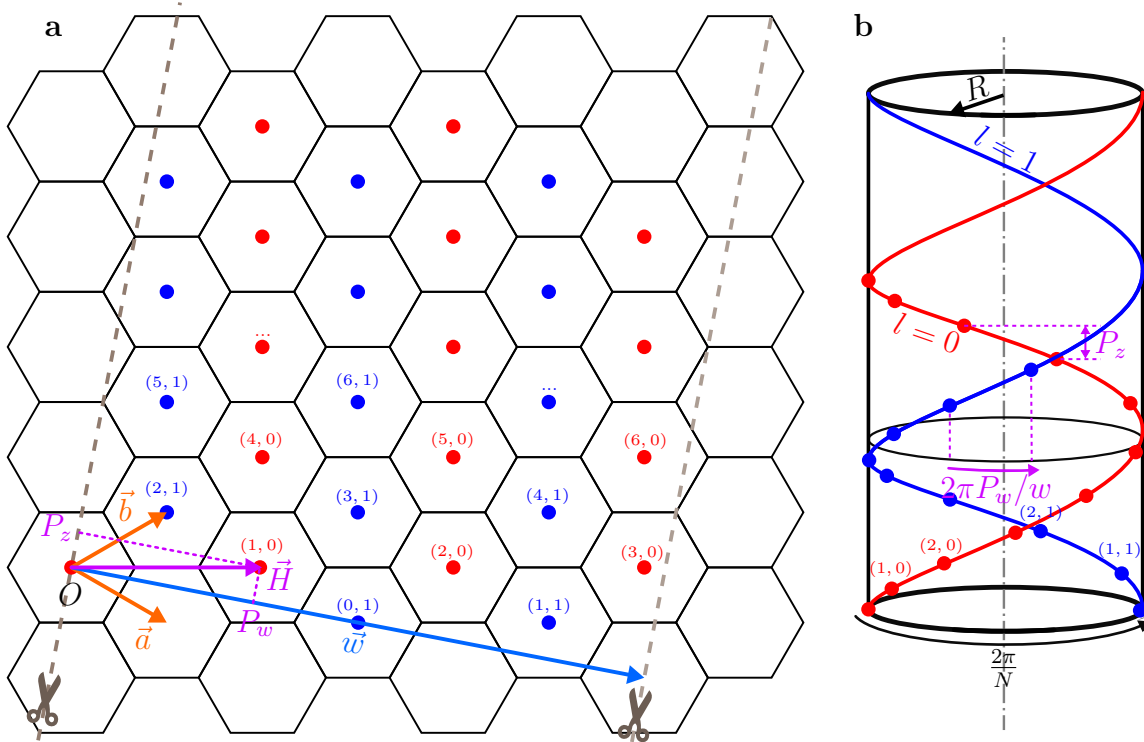


FIGURE 142 – (a) Structure planaire pour  $(n_1, n_2) = (4, 2)$ . Le vecteur  $\vec{H}$  permet de construire la symétrie hélicoïdale élémentaire. Les lignes en pointillés grises délimitent la bande à découper et à enrouler pour former le tube. (b) Représentation des hélices générées par la symétrie hélicoïdale de paramètre  $(P_w, P_z)$  (associée à l'indice  $h$ ) et de la symétrie de révolution d'ordre  $N$  (associée à l'indice  $l$ ). Sur les deux figures, les nœuds du réseau sont indexés avec les indices  $(h, l)$ .

Pour identifier les symétries élémentaires du tube, nous allons étudier la manière de recouvrir la surface du tube à partir d'une maille élémentaire.

Soit  $\vec{H} = h_1\vec{a} + h_2\vec{b}$  tel que  $\frac{\|\vec{H} \times \vec{w}\|}{\|\vec{a} \times \vec{b}\|} = N = \text{pgcd}(n_1, n_2)$  où  $\times$  est le produit vectoriel.

$$\begin{aligned} \|\vec{H} \times \vec{w}\| &= \|(h_1\vec{a} + h_2\vec{b}) \times (n_1\vec{a} + n_2\vec{b})\| \\ &= |h_1n_2 - h_2n_1| \|\vec{a} \times \vec{b}\| \end{aligned}$$

Donc :

$$\frac{\|\vec{H} \times \vec{w}\|}{\|\vec{a} \times \vec{b}\|} = |h_1n_2 - h_2n_1| = N$$

D'après le théorème de Bezout, il existe un couple d'entiers  $(h_1, h_2)$  tels que  $h_1n_2 - h_2n_1 = N$ . Le vecteur  $\vec{H}$  est donc un vecteur du réseau.

Le couple de vecteurs  $(\vec{H}, \vec{w})$  correspond à une surface du tube de hauteur  $P_z = \vec{H} \cdot \vec{t}$  où  $\vec{t}$  est le vecteur unitaire perpendiculaire à  $\vec{w}$ . En exprimant les vecteurs  $\vec{H}$ ,  $\vec{w}$  et  $\vec{t}$

sur la base orthonormée directe  $(\vec{u}_x, \vec{u}_y)$  telle que  $\vec{u}_x = \vec{a}/a$ , on obtient :

$$\begin{aligned}\vec{H} &= (h_1 a + h_2 b \cos \gamma) \vec{u}_x + h_2 b \sin \gamma \vec{u}_y \\ \vec{w} &= (n_1 a + n_2 b \cos \gamma) \vec{u}_x + n_2 b \sin \gamma \vec{u}_y \\ \vec{t} &= \frac{-n_2 b \sin \gamma \vec{u}_x + (n_1 a + n_2 b \cos \gamma) \vec{u}_y}{w}\end{aligned}$$

Donc :

$$\begin{aligned}P_z &= \vec{H} \cdot \vec{t} \\ &= \frac{-n_2 b \sin \gamma (h_1 a + h_2 b \cos \gamma) + h_2 b \sin \gamma (n_1 a + n_2 b \cos \gamma)}{w} \\ &= \frac{ab(n_1 h_2 - n_2 h_1) \sin \gamma}{w} \\ &= \frac{abN \sin \gamma}{w}\end{aligned}$$

On choisit  $\vec{H}$  de telle sorte que la composante de  $\vec{H}$  suivant  $\vec{t}$  soit la plus petite possible.  $P_z = \frac{abN \sin \gamma}{w}$  est alors la période du tube projetée sur son axe (Figure 142).

La surface recouverte par le couple de vecteurs  $(\vec{H}, \vec{w})$  est égale à  $N$  fois la surface recouverte par la maille élémentaire  $(\vec{a}, \vec{b})$ .  $N$  est un diviseur commun à  $n_1$  et  $n_2$  donc  $\frac{\vec{w}}{N} = \frac{n_1}{N} \vec{a} + \frac{n_2}{N} \vec{b}$  correspond à un nœud du feuillet bidimensionnel. Le couple de vecteurs  $(\vec{H}, \vec{w}/N)$  définit donc une maille élémentaire.

Une translation du feuillet bidimensionnel suivant les vecteurs  $\vec{H}$  et  $\vec{w}/N$  ou une combinaison linéaire de ces vecteurs laisse la structure invariante. Les opérations correspondantes sur le tube laissent donc le tube invariant. Il ne reste donc plus qu'à identifier ces opérations pour la structure enroulée.

La translation de  $\vec{w}/N$  du feuillet bidimensionnel correspond à une rotation autour de l'axe du cylindre d'un angle de  $2\pi/N$ . La translation de  $\vec{H}$  sur la structure plane correspond à une opération hélicoïdale consistant en une translation du tube de  $P_z$  suivie d'une rotation d'un angle de  $2\pi \frac{P_w}{w}$  autour de l'axe du tube où  $P_w = \vec{H} \cdot \frac{\vec{w}}{w}$ .

$$P_w = \frac{h_1 n_1 a^2 + h_2 n_2 b^2 + ab(h_1 n_2 + h_2 n_1) \cos \gamma}{w}$$

Un nœud quelconque de la structure enroulée peut être obtenu à partir du nœud placé à l'origine du repère par combinaison linéaire des deux opérations identifiées ci-dessus. Autrement dit, un nœud quelconque de la structure enroulée peut être obtenu après avoir appliqué  $h$  fois l'opération hélicoïdale élémentaire et  $l$  fois la rotation élémentaire, avec  $h \in \mathbb{Z}$  et  $l \in \{0, 1, \dots, N-1\}$  (voir Figure 142). Ses coordonnées cylindriques  $(r^{h,l}, \varphi^{h,l}, z^{h,l})$  s'écrivent :

$$\begin{aligned}r^{h,l} &= w/2\pi \\ \varphi^{h,l} &= 2\pi h P_w / w + 2\pi l / N \\ z^{h,l} &= h P_z\end{aligned}$$

En conclusion, un feuillet bidimensionnel pseudo-hexagonal ou, plus généralement, monoclinique enroulé présente une symétrie de révolution d'ordre  $N$  et une symétrie hélicoïdale de paramètres  $(P_w, P_z)$ .

# Annexe B

## Fonction de diffusion des neutrons $S(\vec{Q}, E)$

Cette annexe présente le formalisme de diffusion des neutrons utilisé au chapitre IV et en particulier elle montre comment obtenir la fonction de diffusion incohérente des neutrons, incluant les contributions multiphonons. Les références [284, 314-317] ont servi de base à la démonstration qui suit.

### A. SECTION EFFICACE DIFFÉRENTIELLE PARTIELLE

Pour étudier l'interaction neutrons et atomes, nous choisissons la représentation de Dirac (ou d'interaction) de la mécanique quantique. Le système étudié est composé de la cible (l'échantillon) et de la sonde (le neutron) :  $\{cible + sonde\}$ . L'hamiltonien d'un tel système est :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V(t) = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_c + V(t)$$

où :

- $\mathcal{H}_0$  est l'hamiltonien du système au repos, sans interactions entre la partie cible  $\mathcal{H}_c$  et la partie sonde  $\mathcal{H}_s$ .
- $V(t)$  est le potentiel d'interaction entre la cible et la sonde. Cette composante sera considérée comme une perturbation dépendante du temps (la position des centres diffuseurs évolue au cours du temps).

L'état du système sera noté  $|\vec{k}, \lambda\rangle$  où  $|\vec{k}\rangle$  correspond à l'état de la sonde et  $|\lambda\rangle$  à celui de la cible<sup>b</sup>. Ces différentes composantes sont associées à des énergies propres comme résumé dans la Table 27 suivante :

---

b. Dans la fonction d'état de la cible, on inclut la position des atomes dans l'espace  $\vec{R}_j(t)$  mais aussi inclure l'état de spin nucléaire et isotopique des atomes. La fonction d'état de la sonde contient son spin. Néanmoins dans cette annexe, nous ne considérerons pas les interactions magnétiques.

		<b>Vecteurs Valeurs propres propres</b>	
$\mathcal{H}_0$	Hamiltonien du système total non perturbé	$ \vec{k}, \lambda\rangle$	$E = E_{\vec{k}} + E_\lambda$
$\mathcal{H}_s$	Hamiltonien de la cible non perturbée	$ \lambda\rangle$	$E_\lambda$
$\mathcal{H}_c$	Hamiltonien de la sonde non perturbée	$ \vec{k}\rangle$	$E_{\vec{k}}$
$V(t)$	Potentiel d'interaction entre la cible et la sonde.	-	-

TABLE 27 – Hamiltonien, vecteurs propres et énergies propres du système.

À l'instant  $t = 0$ , l'interaction entre la sonde et la cible est décrite par la perturbation  $V(t = 0)$  et induit une transition de l'état initial  $|i\rangle$  vers l'état final  $|f\rangle$ .  $|i\rangle = |\lambda_i, \vec{k}_i\rangle$  et  $|f\rangle = |\lambda_f, \vec{k}_f\rangle$  sont des fonctions propres de l'Hamiltonien  $\mathcal{H}_0$  avec comme valeur propre  $E_i$  et  $E_f$ .

La **probabilité de transition**  $\Gamma_{i \rightarrow f}$  d'un état initial  $|i\rangle$  vers un état final  $|f\rangle$  est donnée par la **règle d'or de Fermi** :

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|V|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (23)$$

On peut réécrire le terme de conservation de l'énergie  $\delta(E_f - E_i)$  de la relation de Fermi sous forme intégrale :

$$\begin{aligned} \delta(E_f - E_i) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\frac{it}{\hbar}(E_f - E_i)} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\frac{it}{\hbar}(E_{\vec{k}_f} - E_{\vec{k}_i})} e^{-\frac{it}{\hbar}(E_{\lambda_f} - E_{\lambda_i})} \end{aligned}$$

En remplaçant le terme de conservation  $\delta(E_f - E_i)$  par la relation précédente, on obtient :

$$\begin{aligned} \Gamma_{i \rightarrow f} &= \frac{2\pi}{\hbar} \langle i|V^\dagger(0)|f\rangle \langle f|V(0)|i\rangle \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\frac{it}{\hbar}(E_{\vec{k}_f} - E_{\vec{k}_i})} e^{-\frac{it}{\hbar}(E_{\lambda_f} - E_{\lambda_i})} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle i|e^{\frac{it}{\hbar}E_{\lambda_i}} V^\dagger(0) e^{-\frac{it}{\hbar}E_{\lambda_f}} |f\rangle \langle f|V(0)|i\rangle e^{-\frac{it}{\hbar}(E_{\vec{k}_f} - E_{\vec{k}_i})} \end{aligned}$$

En séparant la partie cible de la partie sonde de l'état du système, on obtient :

$$\langle i|e^{-\frac{it}{\hbar}E_{\lambda_i}} V^\dagger(0) e^{\frac{it}{\hbar}E_{\lambda_f}} |f\rangle = \langle \vec{k}_i| \otimes \langle \lambda_i| e^{\frac{it}{\hbar}E_{\lambda_i}} V^\dagger(0) e^{-\frac{it}{\hbar}E_{\lambda_f}} |\lambda_f\rangle \otimes |\vec{k}_f\rangle$$

Or  $|\lambda\rangle$  est un vecteur propre de l'Hamiltonien  $\mathcal{H}_c$ , donc :

$$e^{-\frac{it}{\hbar}E_\lambda} |\lambda\rangle = e^{-\frac{it}{\hbar}\mathcal{H}_c} |\lambda\rangle$$

Ainsi :

$$\langle \lambda_i|e^{\frac{it}{\hbar}E_{\lambda_i}} V^\dagger(0) e^{-\frac{it}{\hbar}E_{\lambda_f}} |\lambda_f\rangle = \langle \lambda_i|e^{\frac{it}{\hbar}\mathcal{H}_c} V^\dagger(0) e^{-\frac{it}{\hbar}\mathcal{H}_c} |\lambda_f\rangle$$

$V$  étant le potentiel créé par la cible. et  $e^{\pm \frac{it}{\hbar}\mathcal{H}_c}$  étant l'opérateur évolution, on obtient :

$$e^{\frac{it}{\hbar}\mathcal{H}_c} V^\dagger(0) e^{-\frac{it}{\hbar}\mathcal{H}_c} = V^\dagger(t)$$

Donc :

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle i|V^\dagger(t)|f\rangle \langle f|V(0)|i\rangle e^{-\frac{it}{\hbar}(E_{\vec{k}_f} - E_{\vec{k}_i})}$$

On introduit  $E = \hbar\omega = E_{\vec{k}_f} - E_{\vec{k}_i}$  :

$$\boxed{\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle i|V^\dagger(t)|f\rangle \langle f|V(0)|i\rangle e^{-i\omega t}} \quad (24)$$

C'est avec cette formule que l'on voit l'intérêt d'avoir introduit la formulation intégrale de la conservation d'énergie dans la relation de Fermi. En effet, le potentiel d'interaction entre un noyau  $j$  et un neutron étant à très courte portée, on considère le **pseudo-potentiel de Fermi** :  $V_j(\vec{r}, t) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j(t))$  où  $\vec{R}_j(t)$  est la position du noyau  $j$  à l'instant  $t$  dont le pouvoir diffusif est caractérisé par la longueur de diffusion  $b_j$  introduit dans le chapitre IV et qui dépend de l'isotope et de l'état de spin considéré. Ainsi :

$$V(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^N V_j(\vec{r}, t) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{j=1}^N b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j(t))$$

De plus, on se place dans l'approximation de fonctions propres  $|\vec{k}\rangle$  correspondantes à des ondes planes telles que  $\langle r|\vec{k}\rangle = \psi_{\vec{k}}(r) = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}}$  ( $V$  étant le volume d'une boîte où la totalité de l'expérience est contenue. Cela permet d'assurer la normalisation de la fonction d'onde).

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}_i|V(t)|\vec{k}_f\rangle &= \frac{1}{V} \int d^3\vec{r} e^{i\vec{r}\cdot\vec{k}_f} V(\vec{r}, t) e^{-i\vec{r}\cdot\vec{k}_i} \\ &= \frac{2\pi\hbar^2}{mV} \sum_{j=1}^N b_j e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(t)} \end{aligned}$$

avec  $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ .

Ainsi :

$$\langle i|V(t)|f\rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{mV} \sum_{j=1}^N \langle \lambda_i|b_j e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(t)}|\lambda_f\rangle$$

Au final, la probabilité que le système *cible* + *sonde* passe d'un état initial  $|i\rangle$  à un état final  $|f\rangle$  est donc donnée par la relation suivante :

$$\boxed{\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mV} \right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{j,j'=1}^N \langle \lambda_i|b_j^* e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(t)}|\lambda_f\rangle \langle \lambda_f|b_{j'} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_{j'}(0)}|\lambda_i\rangle} \quad (25)$$

Lors d'une expérience de diffusion de neutrons, ce n'est pas le nombre de transitions d'un état  $|i\rangle = |\lambda_i, \vec{k}_i\rangle$  vers un état  $|f\rangle = |\lambda_f, \vec{k}_f\rangle$  qui est mesuré mais le nombre de transitions entre un état de la sonde  $|\vec{k}_i\rangle$  vers un ensemble d'états  $|\vec{k}_f\rangle$  (que que soit l'état initial  $|\lambda_i\rangle$  et final  $|\lambda_f\rangle$  accessible de la cible) tels que  $\vec{k}_f$  appartienne à un angle solide élémentaire  $d\Omega$  et que son module soit compris entre  $k_f$  et  $k_F + dk_f$ .

Le nombre de vecteurs d'onde diffusés  $\vec{k}_f$  satisfaisant à la condition précédente est  $\rho(\vec{k}_f) d^3\vec{k}_f = \rho(\vec{k}_f) k_f^2 dk_f d\Omega$ , où  $k_f$  est le module du vecteur  $\vec{k}_f$ . En effet, pour

une particule dans un volume  $V = L_x L_y L_z$ , les vecteurs d'onde sont quantifiés :  $\vec{k} = 2\pi(n/L_x, m/L_y, l/L_z)$  avec  $n, m, l \in \mathbb{Z}$ . Le volume occupé par un état permis est donc  $(2\pi)^3/L_x L_y L_z = (2\pi)^3/V$ . On calcule :

$$\begin{aligned}
& \sum_{\lambda_i, \lambda_f} p(\lambda_i) p(\lambda_f) \Gamma_{|\lambda_i, \vec{k}_i\rangle \rightarrow |\lambda_f, \vec{k}_f\rangle} \rho(\vec{k}_f) d^3 \vec{k}_f \\
&= \left( \frac{2\pi\hbar}{mV} \right)^2 \sum_{\lambda_i, \lambda_f} p(\lambda_i) p(\lambda_f) \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{j, j'}^N \langle \lambda_i | b_j^* e^{-i\vec{Q}\vec{R}_j(t)} | \lambda_f \rangle \langle \lambda_f | b_{j'} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{j'}(0)} | \lambda_i \rangle \rho(\vec{k}_f) d^3 \vec{k}_f \\
&= \left( \frac{2\pi\hbar}{mV} \right)^2 \sum_{j, j'=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{\lambda_i, \lambda_f} p(\lambda_i) p(\lambda_f) \langle \lambda_i | b_j^* e^{-i\vec{Q}\vec{R}_j(t)} | \lambda_f \rangle \langle \lambda_f | b_{j'} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{j'}(0)} | \lambda_i \rangle \rho(\vec{k}_f) d^3 \vec{k}_f
\end{aligned} \tag{26}$$

L'ensemble des états finaux forme une base qui vérifie la relation de fermeture suivante :

$$\sum_{\lambda_f} p(\lambda_f) | \lambda_f \rangle \langle \lambda_f | = 1$$

Ainsi :

$$\sum_{\lambda_i, \lambda_f} p(\lambda_i) p(\lambda_f) \langle \lambda_i | b_j^* e^{-i\vec{Q}\vec{R}_j(t)} | \lambda_f \rangle \langle \lambda_f | b_{j'} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{j'}(0)} | \lambda_i \rangle = \langle (b_j e^{i\vec{Q}\vec{R}_j(t)})^* b_{j'} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{j'}(0)} \rangle_{\sigma, \vec{R}}$$

L'indice  $\sigma, \vec{R}$  rappelle que la moyenne  $\langle \dots \rangle_{\sigma, \vec{R}}$  est réalisée sur les positions des atomes, sur leur état de spin et isotopique. On peut séparer ces deux composantes de la moyenne précédente<sup>a</sup> :

$$\langle (b_j e^{i\vec{Q}\vec{R}_j(t)})^* b_{j'} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{j'}(0)} \rangle_{\sigma, \vec{R}} = \overline{b_j^* b_{j'}} \langle e^{i\vec{Q}(\vec{R}_j(t) - \vec{R}_{j'}(0))} \rangle$$

La conservation de l'énergie s'écrit  $E = E_{\vec{k}_f} - E_{\vec{k}_i}$  où  $E_{\vec{k}_i}$  et  $E_{\vec{k}_f}$  sont les énergies du neutron incident et du neutron diffusé et où  $E$  est l'énergie transférée du neutron aux atomes. Avec  $E_{\vec{k}_f} = \frac{\hbar^2 \vec{k}_f^2}{2m}$ , on obtient  $dE = \frac{\hbar^2}{m} k_f dk_f$ . Le terme de densité de vecteurs d'onde diffusés  $\rho(\vec{k}_f)$  multiplié par l'élément de volume dans l'expression 26 devient donc :

$$\rho(\vec{k}_f) d^3 \vec{k}_f = \frac{V}{(2\pi)^3} k_f^2 dk_f d\Omega = \frac{V}{(2\pi)^3} k_f \frac{m}{\hbar^2} dE d\Omega$$

L'expression 26 donne alors :

$$\begin{aligned}
& \sum_{\lambda_i, \lambda_f} \Gamma_{|\lambda_i, \vec{k}_i\rangle \rightarrow |\lambda_f, \vec{k}_f\rangle} \rho(\vec{k}_f) d^3 \vec{k}_f \\
&= \frac{k_f}{m2\pi V} \sum_{j, j'}^N \overline{b_j b_{j'}^*} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_{j'}(0))} \rangle dE d\Omega
\end{aligned}$$

---

a. Notons que la moyenne réalisée sur l'état de spin et isotopique de la cible est notée avec une ligne horizontale  $\overline{a}$  et que celle réalisée sur les positions des atomes notée avec des crochets  $\langle a \rangle$ .

En divisant la probabilité de transition par le flux de neutrons incidents  $\phi$ , on obtient la section efficace différentielle partielle :

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} = \frac{1}{\phi dEd\Omega} \sum_{\lambda_i, \lambda_f} \Gamma_{|\lambda_i, \vec{k}_i\rangle \rightarrow |\lambda_f, \vec{k}_f\rangle} \rho(\vec{k}_f) d^3\vec{k}_f$$

Le flux incident est égal à la densité de neutrons incidents multipliée par leur vitesse :  $\phi = \frac{1}{V} \frac{\hbar}{m} k_i$ .

Donc, la section de diffusion différentielle partielle s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k_f}{k_i} \sum_{j, j'}^N \overline{b_j b_{j'}^*} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_{j'}(0))} \rangle$$

La section efficace différentielle est reliée à la fonction de diffusion inélastique par la relation  $\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} = \frac{k_f}{k_i} S(\vec{Q}, E)$ . On obtient donc, à l'issue de cette démonstration, l'équation suivante :

$$S(\vec{Q}, E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j, j'=1}^N \overline{b_j b_{j'}^*} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_{j'}(0))} \rangle \quad (27)$$

avec :

1.  $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ , le vecteur d'onde différence entre les vecteurs d'onde du neutron après et avant diffusion.
2.  $E = \hbar\omega$  l'énergie donnée à la cible (les atomes) par le neutron.
3.  $R_j(t)$  la position de l'atome  $j$  de la cible à l'instant  $t$ . La moyenne  $\langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_{j'}(0))} \rangle$  est réalisée sur les positions des atomes.
4.  $b_j$  est la longueur de diffusion de l'atome  $j$  qui dépend de la nature de l'atome, de son état de spin et isotopique. La moyenne  $\overline{b_j b_{j'}^*}$  est réalisée sur les états de spin et isotopiques des atomes composant l'échantillon.

## B. DIFFUSION INCOHÉRENTE

Il n'y a pas de corrélation entre la longueur de liaison  $b_j$  et  $b_{j'}$  lorsque  $j \neq j'$  ainsi :

$$\overline{b_j b_{j'}^*} = \overline{b_j} \overline{b_{j'}^*} = |\overline{b}|^2 \quad \text{si } j \neq j'$$

Lorsque  $j = j'$ ,

$$\overline{b_j b_{j'}^*} = \overline{|b_j|^2} = \overline{|b|^2}$$

On peut généraliser ces relations en faisant apparaître la section efficace cohérente  $\sigma_{coh} = 4\pi|\overline{b}|^2$  et celle incohérente  $\sigma_{inc} = 4\pi(\overline{|b|^2} - |\overline{b}|^2)$  :

$$\begin{aligned} \overline{b_j b_{j'}^*} &= |\overline{b}|^2 + \delta_{j, j'} (\overline{|b|^2} - |\overline{b}|^2) \\ &= \frac{1}{4\pi} (\sigma_{coh} + \delta_{j, j'} \sigma_{inc}) \end{aligned}$$



La fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, E)$  de l'équation 27 peut être séparée en une partie cohérente et une partie incohérente :

$$S(\vec{Q}, E) = S_{coh}(\vec{Q}, E) + S_{inc}(\vec{Q}, E)$$

avec :

$$S_{coh}(\vec{Q}, E) = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'}^N \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{R}_j(t) - \vec{R}_{j'}(0))} \rangle \quad (28)$$

$$S_{inc}(\vec{Q}, E) = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_j^N \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{R}_j(t) - \vec{R}_j(0))} \rangle \quad (29)$$

Pour les imogolites, riches en atomes d'hydrogène qui possèdent une longueur de diffusion incohérente importante, nous avons vu dans le chapitre IV que l'on pouvait ramener l'évaluation de la fonction de diffusion totale  $S(\vec{Q}, E)$  à la seule composante incohérente provenant des hydrogènes  $S_{inc}^H(\vec{Q}, E)$ . Cette dernière fonction est séparable. Ainsi, on note  $S^1(\vec{Q}, E)$ , la fonction de diffusion incohérente par un atome d'hydrogène du système<sup>a</sup> telle que :

$$S^1(\vec{Q}, E) = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{R}(t) - \vec{R}(0))} \rangle \quad (30)$$

L'objectif est maintenant d'expliciter la moyenne  $\langle e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{R}(t) - \vec{R}(0))} \rangle$  dans l'équation 30 et de calculer la fonction de diffusion inélastique pour une poudre.

Dans la littérature, on trouve des démonstrations complètes sur l'expression de la fonction de diffusion incohérente. Par exemple, dans son article dans la série des écoles thématiques de la Société Française de Neutronique, H. Schober[284] explicite la relation 30 en introduisant progressivement des hypothèses pour aboutir à l'expression de la fonction de diffusion généralisée employée dans le chapitre IV. Ici, nous nous placerons directement dans le cadre des hypothèses usuellement considérées, c.-à-d, un système harmonique et cubique, puis nous introduirons une approche un peu moins formelle mais beaucoup plus simple pour aboutir à l'expression de la fonction de diffusion du chapitre IV (équation 20).

Le fait de considérer une poudre de nanotubes d'imogolites comme une poudre de cristaux harmoniques et cubiques peut sembler être une approximation drastique. Pourtant, ces hypothèses permettent d'aboutir à des résultats en excellent accord avec les expériences. Elles sont utilisées pour décrire la diffusion par de nombreux systèmes.

Un système est dit « harmonique » si les atomes évoluent dans des potentiels harmoniques. Ainsi, les atomes vibrent autour d'une position d'équilibre  $\vec{R}^0$ . On introduit alors l'écart à cette position d'équilibre :

$$\vec{R}(t) = \vec{R}^0 + \vec{u}(t)$$

---

a. Nous oublions, temporairement, les indices  $j$  dans la position  $R_j$  pour alléger les notations.

D'où il vient :

$$\langle e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{R}(t)-\vec{R}(0))} \rangle = \langle e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{u}(t)-\vec{u}(0))} \rangle$$

Dans l'approximation harmonique, nous pouvons utiliser l'identité de Born suivante [314] :

$$\langle e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{u}(t)-\vec{u}(0))} \rangle = e^{-\langle(\vec{Q}\cdot\vec{u}(0))^2\rangle} e^{\langle(\vec{Q}\cdot\vec{u}(0))(\vec{Q}\cdot\vec{u}(t))\rangle} \quad (31)$$

On introduit la fonction de corrélation  $\mathcal{N}(\vec{Q}, t) = \langle(\vec{Q}\cdot\vec{u}(0))(\vec{Q}\cdot\vec{u}(t))\rangle$ . L'argument du premier terme dans la relation 31 est le facteur de Debye-Waller :

$$2W(\vec{Q}) = \mathcal{N}(\vec{Q}, 0) = \langle(\vec{Q}\cdot\vec{u}(0))^2\rangle$$

Lorsque le système est cubique, le potentiel  $V$  dans lequel évolue l'atome d'hydrogène est isotrope. Il n'y a pas de direction privilégiée et les déplacements suivant les 3 directions de l'espace ne sont pas corrélées<sup>a</sup>. On peut donc développer la fonction de corrélation  $\mathcal{N}(\vec{Q}, t)$  de la manière suivante :

$$\mathcal{N}(\vec{Q}, t) = \langle Q_x^2 u_x(0)u_x(t) + Q_y^2 u_y(0)u_y(t) + Q_z^2 u_z(0)u_z(t) \rangle$$

avec  $\langle u_x(0)u_x(t) \rangle = \langle u_y(0)u_y(t) \rangle = \langle u_z(0)u_z(t) \rangle$ . On est alors ramené à un oscillateur harmonique à une dimension :

$$\mathcal{N}(Q, t) = Q^2 \langle u_x(0)u_x(t) \rangle$$

Lorsqu'un atome de masse  $m$  est dans un puits de potentiel  $V(x) = \frac{k}{2}u_x^2$ , le système présente une fréquence propre de vibration  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$  et, à  $T = 0$  K, son état fondamental est défini par la fonction d'onde dépendante du temps suivante :

$$\psi_0(u_x, t) = \left(\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega_0^2}{2\hbar}u_x^2} e^{i\omega_0 t}$$

À  $T = 0$  K, la fonction de corrélation est donc :

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(Q, t) &= Q^2 \langle u_x(0)u_x(t) \rangle \\ &= Q^2 \int_{-\infty}^{+\infty} u_x \psi(u_x, 0) u_x \psi(u_x, t) du_x \\ &= \frac{\hbar Q^2}{2m\omega_0} e^{i\omega_0 t} \end{aligned}$$

À  $T > 0$  K, on calcule la fonction de corrélation en sommant les valeurs moyennes dans tous les états quantiques pondérés par la probabilité d'occupation pour un système harmonique :

$$\boxed{\mathcal{N}(Q, t) = \frac{\hbar Q^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{g(\omega)}{\omega} (n(\omega) + 1) e^{i\omega t}} \quad (32)$$

a.  $\langle u_x(0)u_y(t) \rangle = \langle u_x(0) \rangle \langle u_y(t) \rangle = 0$

où  $n(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_b T}\right) - 1}$  est le facteur de population de Bose et  $g(\omega)$  la densité d'états vibrationnels telle que  $\int_0^{+\infty} g(\omega)d\omega = 1$  et  $g(-\omega) = g(\omega)$ .

Le facteur de Debye-Waller s'écrit alors :

$$\begin{aligned} 2W(Q) &= \mathcal{N}(Q, 0) \\ &= \frac{\hbar Q^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{g(\omega)}{\omega} (n(\omega) + 1) \end{aligned}$$

Or  $n(\omega) + 1 = -n(-\omega)$  :

$$2W(Q) = \frac{\hbar Q^2}{2m} \int_0^{+\infty} d\omega \frac{g(\omega)}{\omega} (2n(\omega) + 1)$$

avec  $2n(\omega) + 1 = \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_b T}\right)$ .

Le facteur de Debye-Waller s'écrit finalement :

$$\boxed{2W(Q) = \frac{\hbar Q^2}{2m} \int_0^{+\infty} d\omega \frac{g(\omega)}{\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_b T}\right)} \quad (33)$$

L'exponentielle dans le second terme de l'identité de Born (équation 31) peut être développée :

$$\begin{aligned} e^{i(\vec{Q}\cdot\vec{u}(0))(\vec{Q}\cdot\vec{u}(t))} &= e^{\mathcal{N}(Q,t)} \\ &= \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{\mathcal{N}^p(Q,t)}{p!} \end{aligned}$$

On note  $f(t)$ , la fonction indépendante de  $Q$  suivante :

$$f(t) = \mathcal{N}(Q, t) \frac{2m}{\hbar Q^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{g(\omega)}{\omega} (n(\omega) + 1) e^{i\omega t}$$

Ainsi :

$$e^{i(\vec{Q}\cdot\vec{u}(0))(\vec{Q}\cdot\vec{u}(t))} = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{1}{p!} \left(\frac{\hbar Q^2}{2m}\right)^p f^p(t)$$

En utilisant les relations précédentes dans l'expression de la diffusion incohérente par un atome (équation 30), on obtient :

$$\begin{aligned} S^1(\vec{Q}, E) &= \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{1}{2\pi\hbar} e^{-2W(Q)} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} e^{\mathcal{N}(Q,t)} \\ &= \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{1}{2\pi\hbar} e^{-2W(Q)} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{1}{p!} \left(\frac{\hbar Q^2}{2m}\right)^p f^p(t) \\ &= \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{1}{2\pi\hbar} e^{-2W(Q)} \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{1}{p!} \left(\frac{\hbar Q^2}{2m}\right)^p \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} f^p(t) \end{aligned}$$

On introduit le terme à  $p$  phonons  $T_p(\omega)$  défini comme la transformée de Fourier de la fonction  $t \rightarrow f^p(t)$  :

$$T_p(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt f^p(t) e^{-i\omega t}$$

On obtient alors l'équation de la fonction de diffusion incohérente pour un atome :

$$S^1(\vec{Q}, E) = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{1}{2\pi\hbar} e^{-2W(Q)} \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{1}{p!} \left( \frac{\hbar Q^2}{2m} \right)^p T_p(\omega)$$

Les termes  $T_0$  et  $T_1$  correspondent à la diffusion élastique et à celle à un phonon :

$$\begin{aligned} T_0(\omega) &= 2\pi\delta(\omega) \\ T_1(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} f(t) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{g(\omega')}{\omega'} (n(\omega') + 1) e^{i\omega' t} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{g(\omega')}{\omega'} (n(\omega') + 1) e^{i(\omega' - \omega)t} \\ &= 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{g(\omega')}{\omega'} (n(\omega') + 1) \delta(\omega' - \omega) \\ &= 2\pi \frac{g(\omega)}{\omega} (n(\omega) + 1) \end{aligned}$$

Le terme  $T_p(\omega)$  peut être exprimé comme un produit de convolution ( $\otimes$ ) du terme à 1 phonon ( $T_1(\omega)$ ) et du terme à  $p - 1$  phonons ( $T_{p-1}(\omega)$ ). En effet :

$$\begin{aligned} T_p(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt f^p(t) e^{-i\omega t} \\ &= TF(f^p)(\omega) \\ &= TF(f \times f^{p-1})(\omega) \\ &= (TF(f) \otimes TF(f^{p-1}))(\omega) \\ &= (T_1 \otimes T_{p-1})(\omega) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} T_1(\omega - \omega') T_{p-1}(\omega') d\omega' \end{aligned}$$

Pour un ensemble de  $N$  atomes équivalents et en posant  $T_p(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{\hbar^p} T_p(\omega)$ , on obtient la fonction de diffusion utilisée dans le chapitre IV (equation 20) :

$$S(Q, E) = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} N e^{-2W(Q)} \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{1}{p!} \left( \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \right)^p T_p(E)$$







# Bibliographie

- [1] L. BOCQUET et E. CHARLAIX, “Nanofluidics, from bulk to interfaces”, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1073-1095 (2010) (cf. p. ix).
- [2] K. J. D. MACKENZIE, “Structure and Thermal Transformations of Imogolite Studied by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  High-Resolution Solid-State Nuclear Magnetic Resonance”, *Clays and Clay Minerals* **37**, 317-324 (1989) (cf. p. x, 83-85, 87, 95, 96, 98, 103, 119, 123).
- [3] C. ZANZOTTERA et al., “Thermal Collapse of Single-Walled Alumino-Silicate Nanotubes : Transformation Mechanisms and Morphology of the Resulting Lamellar Phases”, *J. Phys. Chem. C* **116**, 23577-23584 (2012) (cf. p. x, 11, 83-85, 87, 95, 98, 103, 123, 124).
- [4] M. F. CHAPLIN, “Structuring and Behaviour of Water in Nanochannels and Confined Spaces”, in *Adsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes*, sous la dir. de L. J. DUNNE et G. MANOS (Springer Netherlands, Dordrecht, 2010), p. 241-255 (cf. p. 2).
- [5] W. H. THOMPSON, “Perspective : Dynamics of confined liquids”, *The Journal of Chemical Physics* **149**, 170901 (2018) (cf. p. 2).
- [6] H. ZHU et al., “Structure and Transport Properties of Water and Hydrated Ions in Nano-Confined Channels”, *Advanced Theory and Simulations*, 1900016 (2019) (cf. p. 2).
- [7] A. SAYARI et M. JARONIEC, éd., *Nanoporous Materials : Proceedings of the 5th International Symposium, Vancouver, Canada, 25-28 May 2008*, OCLC : ocn192056147 (World Scientific, New Jersey, 2008), 738 p. (cf. p. 2).
- [8] L. RADUSHKEVICH et V. áM LUKYANOVICH, “O Strukture Ugleroda, Obrazujucesja Pri Termiceskom Razlozenii Okisi Ugleroda Na Zeleznom Kontakte”, *Zurn Fisic Chim* **26**, 88-95 (1952) (cf. p. 2).
- [9] S. IIJIMA, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature* **354**, 56-58 (1991) (cf. p. 2, 3).
- [10] M. S. DRESSELHAUS et al., éd., *Carbon Nanotubes*, t. 80, *Topics in Applied Physics* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001) (cf. p. 2).
- [11] S. REICH et al., *Carbon Nanotubes : Basic Concepts and Physical Properties*, OCLC : ocm50434660 (Wiley-VCH, Weinheim ; Cambridge, 2004), 215 p. (cf. p. 2, 30, 193).
- [12] J. MINTMIRE et C. WHITE, “Electronic and structural properties of carbon nanotubes”, *Carbon* **33**, 893-902 (1995) (cf. p. 2, 31, 36, 193).
- [13] P. G. COLLINS et al., “Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown”, *Science* (New York, N.Y.) **292**, 706-709 (2001) (cf. p. 2).
- [14] G. HILLS et al., “Modern microprocessor built from complementary carbon nanotube transistors”, *Nature* **572**, 595-602 (2019) (cf. p. 2).
- [15] J. W. PARK et al., “Electrical transport through crossed carbon nanotube junctions”, *Journal of Applied Physics* **93**, 4191-4193 (2003) (cf. p. 2).
- [16] “On the Tube”, *The Economist* (2003) (cf. p. 2).



- [17] M.-F. YU et al., “Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load”, *Science* **287**, 637-640 (2000) (cf. p. 2).
- [18] E. J. SIOCHI et al., “Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers”, *Composites Part B: Engineering* **35**, 439-446 (2004) (cf. p. 2, 3).
- [19] H. KYAKUNO et al., “Confined water inside single-walled carbon nanotubes : Global phase diagram and effect of finite length”, *The Journal of Chemical Physics* **134**, 244501 (2011) (cf. p. 3, 128).
- [20] E. PAINEAU et al., “X-ray Scattering Determination of the Structure of Water during Carbon Nanotube Filling”, *Nano Letters* **13**, 1751-1756 (2013) (cf. p. 3).
- [21] G. HUMMER et al., “Water Conduction through the Hydrophobic Channel of a Carbon Nanotube”, *Nature* **414**, 188-190 (2001) (cf. p. 3, 128).
- [22] M. MONTHIOUX, “Filling Single-Wall Carbon Nanotubes”, *Carbon, Carbon Nanotubes: The Present State* **40**, 1809-1823 (2002) (cf. p. 3).
- [23] H. G. PARK et Y. JUNG, “Carbon nanofluidics of rapid water transport for energy applications”, *Chemical Society Reviews* **43**, 565-576 (2014) (cf. p. 3).
- [24] B. J. HINDS et al., “Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Membranes”, *Science* **303**, 62-65 (2004) (cf. p. 3).
- [25] S. KAR et al., “Carbon Nanotube Membranes for Desalination and Water Purification : Challenges and Opportunities”, *Nano Today* **7**, 385-389 (2012) (cf. p. 3).
- [26] A. SIRIA et al., “New avenues for the large-scale harvesting of blue energy”, *Nature Reviews Chemistry* **1**, 0091 (2017) (cf. p. 3, 129).
- [27] A. THESS et al., “Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes”, *Science* **273**, 483-487 (1996) (cf. p. 3, 11).
- [28] n. LI et al., “Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes”, *Science (New York, N.Y.)* **274**, 1701-1703 (1996) (cf. p. 3).
- [29] P. SINGH et al., “Organic Functionalisation and Characterisation of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2214-2230 (2009) (cf. p. 3).
- [30] D. JANAS, “Towards monochiral carbon nanotubes : a review of progress in the sorting of single-walled carbon nanotubes”, *Materials Chemistry Frontiers* **2**, 36-63 (2018) (cf. p. 3).
- [31] M. SERRA et al., “An overview of the recent advances in inorganic nanotubes”, *Nanoscale* **11**, 8073-8090 (2019) (cf. p. 3).
- [32] R. TENNE et al., “Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide”, *Nature* **360**, 444-446 (1992) (cf. p. 3, 4).
- [33] M. NATH et al., “Simple Synthesis of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> Nanotubes”, *Advanced Materials* **13**, 283-286 (2001) (cf. p. 3, 4).
- [34] J. GOLDBERGER et al., “Single-crystal gallium nitride nanotubes”, *Nature* **422**, 599-602 (2003) (cf. p. 3, 4).
- [35] H. SHIN et al., “Formation of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Nanotubes Using Atomic Layer Deposition with Ultraprecise Control of the Wall Thickness”, *Advanced Materials* **16**, 1197-1200 (2004) (cf. p. 3, 4).
- [36] X.-P. SHEN et al., “Fabrication, Characterization and Field Emission Properties of Large-Scale Uniform ZnO Nanotube Arrays”, *Nanotechnology* **16**, 2039-2043 (2005) (cf. p. 3).
- [37] Y. WANG et al., “Polycrystalline SnO<sub>2</sub> Nanotubes Prepared via Infiltration Casting of Nanocrystallites and Their Electrochemical Application”, *Chemistry of Materials* **17**, 3899-3903 (2005) (cf. p. 3, 4).

- [38] G. RADOVSKY et al., "Synthesis of Copious Amounts of SnS<sub>2</sub> and SnS<sub>2</sub>/SnS Nanotubes with Ordered Superstructures", *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 12316-12320 (2011) (cf. p. 3, 4).
- [39] N. YOSHINAGA et S. AOMINE, "Imogolite in some ando soils", *Soil Science and Plant Nutrition* **8**, 22-29 (1962) (cf. p. 4, 5, 12, 13, 15, 16, 18, 83, 87, 93).
- [40] M. FLEISCHER, "New Mineral Names", *The American Mineralogist* **48**, 434 (1963) (cf. p. 4).
- [41] S. W. BAILEY, "Summary of National and International Recommendations on Clay Mineral Nomenclature", *Clays and Clay Minerals* **19**, 129-132 (1971) (cf. p. 4).
- [42] N. YOSHINAGA, "Identification of imogolite in the filmy gel materials in the imaichi and shichihonzakura purlice beds", *Soil Science and Plant Nutrition* **14**, 238-246 (1968) (cf. p. 4, 83).
- [43] G. JARITZ, "Ein Vorkommen von Imogolit in Bimsböden Westdeutschlands", *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* **117**, 65-77 (1967) (cf. p. 4, 5).
- [44] E. BESOAIN, "Imogolite in volcanic soils of Chile", *Geoderma* **2**, 151-169 (1969) (cf. p. 4, 5).
- [45] R. L. PARFITT, "Imogolite from New Guinea", *Clays and Clay Minerals* **22**, 369-371 (1974) (cf. p. 4, 5, 21).
- [46] N. YOSHINAGA et al., "Occurrence of Imogolite in Some Volcanic Ash Soils of New Zealand", *Clay Minerals* **10**, 127-130 (1973) (cf. p. 4, 5).
- [47] K. WADA et N. YOSHINAGA, "The Structure of "Imogolite"", *American Mineralogist* **54**, 50 (1969) (cf. p. 5, 6, 10, 12, 34, 63).
- [48] F. OHASHI et al., "Characterization of synthetic imogolite nanotubes as gas storage", *Journal of Materials Science* **39**, 1799-1801 (2004) (cf. p. 5, 20).
- [49] N. DONKAI et al., "Preparation of Transparent Mullite-Silica Film by Heat-Treatment of Imogolite", *J. Mater. Sci.* **27**, 6193-6196 (1992) (cf. p. 5, 13, 83, 85, 87, 93, 98, 122).
- [50] G. J. ROSS et H. KODAMA, "Evidence for Imogolite in Canadian Soils", *Clays and Clay Minerals* **27**, 297-300 (1979) (cf. p. 5).
- [51] J. P. GUSTAFSSON et al., "Mineralogy of poorly crystalline aluminium phases in the B horizon of Podzols in southern Sweden", *Applied Geochemistry* **14**, 707-718 (1999) (cf. p. 5).
- [52] J. L. BISHOP et E. B. RAMPE, "Evidence for a changing Martian climate from the mineralogy at Mawrth Vallis", *Earth and Planetary Science Letters* **448**, 42-48 (2016) (cf. p. 5).
- [53] J. L. BISHOP et al., "Surface clay formation during short-term warmer and wetter conditions on a largely cold ancient Mars", *Nature Astronomy* **2**, 206-213 (2018) (cf. p. 5).
- [54] H. KAWASAKI et S. AOMINE, "So-called 14 Å clay minerals in some Ando soils", *Soil Science and Plant Nutrition* **12**, 18-24 (1966) (cf. p. 5, 16).
- [55] K. WADA et al., "High Resolution Electron Micrographs of Imogolite", *Clay Minerals* **8**, 487-489 (1970) (cf. p. 5, 6, 11, 13, 15).
- [56] J. TAIT et al., "The occurrence of imogolite in some scottish soils", *Soil Science and Plant Nutrition* **24**, 145-151 (1978) (cf. p. 5).
- [57] C. GENSE, "Conditions de formation de l'imogolite dans les produits d'altération de roches volcaniques basiques de l'Ile de la Réunion", *Bulletin du Groupe français des argiles* **25**, 79-84 (1973) (cf. p. 5).

- [58] C. LEVARD et al., “Role of natural nanoparticles on the speciation of Ni in andosols of la Reunion”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 4750-4760 (2009) (cf. p. 5, 21).
- [59] G. TORRENT et al., “Presence d’imogolite dans la composition mineralogique des fractions fines extraites des croutes d’alteration observees sur le basalte de roudadou, pres d’Aurillac, Cantal”, *Clay Minerals* **17**, 185-194 (1982) (cf. p. 5).
- [60] P. VIOLANTE et J. M. TAIT, “Identification of Imogolite in Some Volcanic Soils from Italy”, *Clay Minerals* **14**, 155-158 (1979) (cf. p. 5, 83).
- [61] P. D. G. CRADWICK et al., “Imogolite, a Hydrated Aluminium Silicate of Tubular Structure”, *Nature Physical Science* **240**, 187-189 (1972) (cf. p. 6, 12, 17, 18, 20, 34, 63, 64).
- [62] V. C. FARMER et al., “Synthesis of imogolite : a tubular aluminium silicate polymer”, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **13**, 462-463 (1977) (cf. p. 8, 12, 22).
- [63] C. LEVARD, “Nanoparticules Naturelles : Imogolites et Allophanes. Structure, Mécanismes de Croissance et Capacité de Rétention Des Éléments Traces Métalliques” (Université Paul Cézanne-Aix-Marseille III, 2008) (cf. p. 8).
- [64] S.-I. WADA et al., “Synthetic Allophane and Imogolite”, *Journal of Soil Science* **30**, 347-355 (1979) (cf. p. 8, 83).
- [65] M. S. AMARA, “Nanotubes d’imogolite et Propriétés de l’eau Confinée : Organisation, Structure et Dynamique” (Université Paris-Sud XI, 2014) (cf. p. 8, 9, 11, 43, 45, 66, 74, 84, 86, 87, 91, 92, 94).
- [66] C. LEVARD et al., “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**, 17080-17081 (2009) (cf. p. 8).
- [67] S.-I. WADA et K. WADA, “Effects of Substitution of Germanium for Silicon in Imogolite”, *Clays and Clay Minerals* **30**, 123-128 (1982) (cf. p. 8, 12, 13, 15, 19, 20, 66, 83, 87).
- [68] F. ALVAREZ-RAMÍREZ, “Theoretical Study of  $(OH)_3N_2O_3 MOH$ ,  $M = C, Si, Ge, Sn$  and  $N = Al, Ga, In$ , with Imogolite-Like Structure”, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **6**, 1120-1124 (2009) (cf. p. 8).
- [69] M. OOKAWA et al., “Synthesis and Characterization of Fe Containing Imogolite”, *Clay Science* **12**, 280-284 (2006) (cf. p. 8).
- [70] A. AVELLAN et al., “Structural incorporation of iron into Ge-imogolite nanotubes : a promising step for innovative nanomaterials”, *RSC Adv.* **4**, 49827-49830 (2014) (cf. p. 8).
- [71] E. SHAFIA et al., “Reactivity of bare and Fe-doped alumino-silicate nanotubes (imogolite) with  $H_2O_2$  and the azo-dye Acid Orange 7”, *Catalysis Today* **277**, 89-96 (2016) (cf. p. 8, 11, 22).
- [72] E. ROJAS-MANCILLA et al., “Imogolite Synthetized in Presence of As(III) Induces Low Cell Toxicity and Hemolysis, in Vitro, Potential Stabilization of Arsenite Present in Aqueous Systems”, *ACS Omega* **4**, 10510-10515 (2019) (cf. p. 8).
- [73] P. MAILLET et al., “Evidence of Double-Walled Al-Ge Imogolite-Like Nanotubes. A Cryo-TEM and SAXS Investigation”, *Journal of the American Chemical Society* **132**, 1208-1209 (2010) (cf. p. 8, 14, 15).
- [74] A. THILL et al., “Physico-chemical Control over the Single- or Double-Wall Structure of Aluminogermanate Imogolite-like Nanotubes”, *Journal of the American Chemical Society* **134**, 3780-3786 (2012) (cf. p. 8, 9, 121).

- [75] M.-S. AMARA et al., “Single-step formation of micron long  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ge}(\text{OH})$  imogolite-like nanotubes”, *Chemical Communications* **49**, 11284-11286 (2013) (cf. p. 8, 9).
- [76] O. PONCELET et J. SKRZYPSKI, “Industrial Implications in the Uses of Tubular Clay Minerals”, in *Developments in Clay Science*, t. 7 (Elsevier, 2016), p. 726-734 (cf. p. 8).
- [77] W. MA et al., “Poly(methyl methacrylate) grafted imogolite nanotubes prepared through surface-initiated ARGET ATRP”, *Chemical Communications* **47**, 5813 (2011) (cf. p. 8).
- [78] K. YAMAMOTO et al., “Surface Modification of Aluminosilicate Nanofiber “Imogolite””, *Chemistry Letters* **30**, 1162-1163 (2001) (cf. p. 8, 13, 19).
- [79] W. MA et al., “Surface Functionalization of Aluminosilicate Nanotubes with Organic Molecules”, *Beilstein J. Nanotechnol.* **3**, 82-100 (2012) (cf. p. 8, 87).
- [80] D.-Y. KANG et al., “Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes with Organic-Modified Interiors”, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 7676-7685 (2011) (cf. p. 9, 83).
- [81] I. BOTTERO et al., “Synthesis and characterization of hybrid organic/inorganic nanotubes of the imogolite type and their behaviour towards methane adsorption”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 744-750 (2011) (cf. p. 9, 13, 15, 20, 83, 129).
- [82] M. S. AMARA et al., “Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules”, *Chemistry of Materials* **27**, 1488-1494 (2015) (cf. p. 9, 10, 13, 15, 20, 21, 50, 74-76, 90, 129, 162, 165, 167).
- [83] D.-Y. KANG et al., “Direct Synthesis of Single-Walled Aminoaluminosilicate Nanotubes with Enhanced Molecular Adsorption Selectivity”, *Nature Communications* **5**, 3342 (2014) (cf. p. 9, 21).
- [84] C. ZANZOTTERA et al., “Co<sub>2</sub> Adsorption on Aluminosilicate Single-Walled Nanotubes of Imogolite Type”, *J. Phys. Chem. C* **116**, 20417-20425 (2012) (cf. p. 9).
- [85] E. BELORIZKY et al., “Almost Ideal 1D Water Diffusion in Imogolite Nanotubes Evidenced by NMR Relaxometry”, *ChemPhysChem* **11**, 2021-2026 (2010) (cf. p. 9, 61, 129, 166).
- [86] M. S. AMARA et al., “Hexagonalization of Aluminogermanate Imogolite Nanotubes Organized into Closed-Packed Bundles”, *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 9299-9306 (2014) (cf. p. 9, 11, 13, 74, 83, 87, 91, 93, 118).
- [87] L. DENAIX et al., “Structure and Affinity towards Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> of Synthetic Colloidal Amorphous Aluminosilicates and Their Precursors”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **158**, 315-325 (1999) (cf. p. 9, 21).
- [88] S. M. BARRETT et al., “The synthesis and characterization of imogolite”, *European Polymer Journal* **27**, 609-612 (1991) (cf. p. 11).
- [89] K. WADA et T. HENMI, “Characterization of Micropores of Imogolite by Measuring Retention of Quaternary Ammonium Chlorides and Water”, *The Clay Science Society of Japan* **4**, 127-136 (1972) (cf. p. 11).
- [90] W. C. ACKERMAN et al., “Gas Vapor Adsorption in Imogolite - a Microporous Tubular Aluminosilicate”, *Langmuir* **9**, 1051-1057 (1993) (cf. p. 11, 12).
- [91] P. I. POHL et al., “Pore Structure of Imogolite Computer Models”, *Langmuir* **12**, 4463-4468 (1996) (cf. p. 11).
- [92] B. CRETON et al., “Molecular Dynamics Study of Hydrated Imogolite. 1. Vibrational Dynamics of the Nanotube”, *J. Phys. Chem. C* **112**, 10013-10020 (2008) (cf. p. 11).

- [93] J. ZANG et al., “Osmotic Ensemble Methods for Predicting Adsorption-Induced Structural Transitions in Nanoporous Materials Using Molecular Simulations”, *J. Chem. Phys.* **134**, 184103 (2011) (cf. p. 11).
- [94] S. MUKHERJEE et al., “Phenomenology of the Growth of Single-Walled Aluminosilicate and Aluminogermanate Nanotubes of Precise Dimensions”, *Chem. Mater.* **17**, 4900-4909 (2005) (cf. p. 11, 12, 19, 74).
- [95] H. LEE et al., “Thermodynamic Control of Diameter-Modulated Aluminosilicate Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 8148-8152 (2014) (cf. p. 11).
- [96] K. TAMURA et K. KAWAMURA, “Molecular Dynamics Modeling of Tubular Aluminum Silicate : Imogolite”, *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 271-278 (2002) (cf. p. 11, 19, 90).
- [97] B. NI et al., “General Synthesis of Inorganic Single-Walled Nanotubes”, *Nature Communications* **6**, 8756 (2015) (cf. p. 11).
- [98] E. PAINEAU et al., “Effect of Ionic Strength on the Bundling of Metal Oxide Imogolite Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 21740-21749 (2017) (cf. p. 11, 85, 93, 227).
- [99] Y. LIAO et al., “Self-supporting thin films of imogolite and imogolite-like nanotubes for infrared spectroscopy”, *Applied Clay Science* (2017) (cf. p. 11, 45).
- [100] D. C. BAIN et B. F. L. SMITH, “Chemical analysis”, in *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, sous la dir. de M. J. WILSON (Springer Netherlands, Dordrecht, 1994), p. 300-332 (cf. p. 12).
- [101] J. D. RUSSELL et al., “Imogolite : A Unique Aluminosilicate”, *Clay Minerals* **8**, 87-99 (1969) (cf. p. 12, 13, 15-17, 34, 63).
- [102] C. LEVARD et al., “Formation and Growth Mechanisms of Imogolite-like Aluminogermanate Nanotubes”, *Chem. Mater.* **22**, 2466-2473 (2010) (cf. p. 12).
- [103] C. LEVARD et al., “Synthesis of Ge-Imogolite : Influence of the Hydrolysis Ratio on the Structure of the Nanotubes.”, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **13**, 14516-14522 (2011) (cf. p. 12).
- [104] G. I. YUCELEN et al., “Formation of Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes from Molecular Precursors and Curved Nanoscale Intermediates”, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 5397-5412 (2011) (cf. p. 12).
- [105] Y.-Y. LIAO et al., “Water Adsorption in Single- and Double-Walled Inorganic Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 19768-19777 (2019) (cf. p. 13, 83, 87, 162, 165, 167).
- [106] H. YANG et Z. SU, “Individual dispersion of synthetic imogolite nanotubes via droplet evaporation”, *Chinese Science Bulletin* **52**, 2301-2303 (2007) (cf. p. 14, 83).
- [107] K. SHIKINAKA et al., “Mechanical/optical behaviors of imogolite hydrogels depending on their compositions and oriented structures”, *Journal of Applied Polymer Science*, n/a-n/a (2014) (cf. p. 14).
- [108] L. A. BURSILL et al., “Imogolite : An aluminosilicate nanotube material”, *Philosophical Magazine A* **80**, 105-117 (2000) (cf. p. 14).
- [109] V. FARMER et A. FRASER, “Synthetic Imogolite, A Tubular Hydroxyaluminium Silicate”, in *Developments in Sedimentology*, t. 27 (Elsevier, 1979), p. 547-553 (cf. p. 15).
- [110] N. YOSHINAGA et al., “An Electron Microscopic Study of Soil Allophane with an Ordered Structure”, *The American Mineralogist* **53**, 319-323 (1968) (cf. p. 16).

- [111] V. C. FARMER et al., “Recognition of Imogolite Structures in Allophanic Clays by Infrared Spectroscopy”, *Clay Minerals* **12**, 55-57 (1977) (cf. p. 18).
- [112] V. C. FARMER et al., “Characterization of the chemical structures of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 1417-1420 (1979) (cf. p. 18, 19).
- [113] M. A. WILSON et al., “Tetrahedral Rehydration during Imogolite Formation”, *J. Non-Cryst. Solids* **296**, 172-181 (2001) (cf. p. 18).
- [114] N. ARANCIBIA-MIRANDA et al., “Use of Isoelectric Point and Ph to Evaluate the Synthesis of a Nanotubular Aluminosilicate”, *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 1750-1756 (2011) (cf. p. 18).
- [115] B. CRETON et al., “Molecular Dynamics Study of Hydrated Imogolite. 2. Structure and Dynamics of Confined Water.”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4879-4888 (2008) (cf. p. 19, 90, 166, 168).
- [116] P. F. BARRON et al., “Detection of Imogolite in Soils Using Solid-State Si-29 NMR”, *Nature* **299**, 616-618 (1982) (cf. p. 19).
- [117] B. A. GOODMAN et al., “Structural Studies of Imogolite and Allophanes by Aluminum-27 and Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”, *Phys. Chem. Miner.* **12**, 342-346 (1985) (cf. p. 19).
- [118] S. PARK et al., “Two-Dimensional Alignment of Imogolite on a Solid Surface”, *Chem. Commun.*, 2917 (2007) (cf. p. 19).
- [119] K. KAJIWARA et al., “Lyotropic Mesophase Formation of Imogolite”, *Bull. Inst. Chem. Res.* **66** (1988) (cf. p. 20).
- [120] P. ILDEFONSE et al., “<sup>27</sup>Al MAS NMR and Aluminum X-Ray Absorption Near Edge Structure Study of Imogolite and Allophanes”, *Clays and Clay Minerals* **42**, 276-287 (1994) (cf. p. 20, 113, 116).
- [121] L. GUIMARÃES et al., “Imogolite Nanotubes : Stability, Electronic, and Mechanical Properties”, *ACS Nano* **1**, 362-368 (2007) (cf. p. 20, 26).
- [122] Z. XIN et al., “Strain energy and Young’s modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory”, *Physical Review B* **62**, 13692-13696 (2000) (cf. p. 20).
- [123] E. PAINEAU et P. LAUNOIS, “Nanomaterials From Imogolite : Structure, Properties and Applications”, in *Nanomaterials from Clay Minerals 1st Edition* (2019) (cf. p. 20).
- [124] K. YAMAMOTO et al., “Transparent Polymer Nanohybrid Prepared by in Situ Synthesis of Aluminosilicate Nanofibers in Poly(Vinyl Alcohol) Solution”, *Soft Matter* **1**, 372 (2005) (cf. p. 20).
- [125] K. YAMAMOTO et al., “Preparation and properties of [poly(methyl methacrylate)/imogolite] hybrid via surface modification using phosphoric acid ester”, *Polymer* **46**, 12386-12392 (2005) (cf. p. 20).
- [126] H. LEE et al., “Preparation of an imogolite/poly(acrylic acid) hybrid gel”, *Journal of Colloid and Interface Science* **406**, 165-171 (2013) (cf. p. 20).
- [127] J. RYU et al., “Dynamic behavior of hybrid poly(acrylic acid) gel prepared by  $\gamma$ -ray irradiated imogolite”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **535**, 166-174 (2017) (cf. p. 20).
- [128] K. SHIKINAKA, “Design of Stimuli-Responsive Materials Consisting of the Rigid Cylindrical Inorganic Polymer ‘Imogolite’”, *Polymer Journal* **48**, 689-696 (2016) (cf. p. 20).
- [129] J. KARUBE et Y. ABE, “Water Retention by Colloidal Allophane and Imogolite with Different Charges”, *Clays Clay Miner.* **46**, 322-329 (1998) (cf. p. 20).
- [130] M. A. WILSON et al., “Benzene Displacement on Imogolite”, *Clays and Clay Minerals* **50**, 348-351 (2002) (cf. p. 20).

- [131] B. BONELLI et al., “IR Spectroscopic and Catalytic Characterization of the Acidity of Imogolite-Based Systems”, *J. Catal.* **264**, 15-30 (2009) (cf. p. 20).
- [132] B. BONELLI et al., “IR Spectroscopic Study of the Acidic Properties of Alumino-Silicate Single-Walled Nanotubes of the Imogolite Type”, *Catal. Today* **218-219**, 3-9 (2013) (cf. p. 20).
- [133] P. PICOT et al., “Behaviour of hybrid inside/out Janus nanotubes at an oil/water interface. A route to self-assembled nanofluidics?”, *Faraday Discuss.* **191**, 391-406 (2016) (cf. p. 21).
- [134] K.-H. LIOU et al., “Investigating the Potential of Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes in Water Desalination”, *ChemPhysChem* **18**, 179-183 (2017) (cf. p. 21, 129, 166).
- [135] D.-Y. KANG et al., “Single-Walled Aluminosilicate Nanotube/Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposite Membranes”, *ACS Applied Materials and Interfaces* **4**, 965-976 (2012) (cf. p. 21).
- [136] G. N. B. BAROÑA et al., “High Permeate Flux of Pva/Psf Thin Film Composite Nanofiltration Membrane with Aluminosilicate Single-Walled Nanotubes”, *J. Colloid Interface Sci.* **386**, 189-197 (2012) (cf. p. 21).
- [137] G. N. B. BAROÑA et al., “Interfacial Polymerization of Polyamide-Aluminosilicate SWNT Nanocomposite Membranes for Reverse Osmosis”, *Desalination* **325**, 138-147 (2013) (cf. p. 21).
- [138] Y.-H. PAN et al., “Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Imogolite Nanotubes Blended Substrates for Forward Osmosis Desalination”, *Desalination, The Latest Advances and Opportunities in Forward Osmosis* **421**, 160-168 (2017) (cf. p. 21).
- [139] F. LI et al., “A Raman spectroscopy study on the effects of intermolecular hydrogen bonding on water molecules absorbed by borosilicate glass surface”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **196**, 317-322 (2018) (cf. p. 21).
- [140] Y. ARAI et al., “Uranyl Adsorption and Surface Speciation at the Imogolite-Water Interface : Self-Consistent Spectroscopic and Surface Complexation Models”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 2492-2509 (2006) (cf. p. 21).
- [141] L. L. LIZ-MARZAN et A. P. PHILIPSE, “Synthesis of Platinum Nanoparticles in Aqueous Host Dispersions of Inorganic (Imogolite) Rods”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **90**, 95-109 (1994) (cf. p. 21).
- [142] L. M. LIZ-MARZAN et A. P. PHILIPSE, “Stable Hydrosols of Metallic and Bimetallic Nanoparticles Immobilized on Imogolite Fibers”, *J. Phys. Chem.* **99**, 15120-15128 (1995) (cf. p. 21).
- [143] Y. KURODA et al., “Uniform and High Dispersion of Gold Nanoparticles on Imogolite Nanotubes and Assembly into Morphologically Controlled Materials”, *Appl. Clay Sci.* **55**, 10-17 (2012) (cf. p. 21).
- [144] J. GUILMENT et al., “Hybrid organic-inorganic materials designed to clean wash water in photographic processing : Genesis of a sol-gel industrial product : the Kodak Water Saving Treatment System”, *MRS Online Proceedings Library Archive* **726** (2002/ed) (cf. p. 21).
- [145] D. L. GUERRA et al., “Adsorption of Rubidium on Raw and Mtz- and Mbi-Imogolite Hybrid Surfaces : An Evidence of the Chelate Effect”, *Desalination* **275**, 107-117 (2011) (cf. p. 21).

- [146] N. ARANCIBIA-MIRANDA et al., “Preparation and Characterization of a Single-Walled Aluminosilicate Nanotube-Iron Oxide Composite : Its Applications to Removal of Aqueous Arsenate”, *Mater. Res. Bull.* **51**, 145-152 (2014) (cf. p. 21).
- [147] D. A. GERALDO et al., “Synthesis of Cdte Qds/Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes Hybrid Compound and Their Antimicrobial Activity on Bacteria”, *J. Nanopart. Res.* **14** (2012) (cf. p. 21).
- [148] G. I. YUCELEN et al., “Synthesis and immobilization of silver nanoparticles on aluminosilicate nanotubes and their antibacterial properties”, *Applied Nanoscience* **6**, 607-614 (2016) (cf. p. 21).
- [149] Y. J. LERAT et O. J. PONCELET, “Dressing and antiseptic agent containing silver”, brev. amér. 7323614B2 (CARESTREAM HEALTH INC, 29 jan. 2008) (cf. p. 21).
- [150] S. IMAMURA et al., “Shape-Selective Copper-Loaded Imogolite Catalyst”, *J. Catal.* **160**, 137-139 (1996) (cf. p. 21, 22).
- [151] V. C. FARMER et al., “Synthetic Imogolite : Properties, Synthesis, and Possible Applications”, *Clay Miner.* **18**, 459-472 (1983) (cf. p. 22, 83).
- [152] K.-i. KATSUMATA et al., “Visible-Light-Driven Photodegradation of Acetaldehyde Gas Catalyzed by Aluminosilicate Nanotubes and Cu(Ii)-Grafted Tio2 Composites”, *Appl. Catal., B* **138-139**, 243-252 (2013) (cf. p. 22).
- [153] X. QI et al., “Surface-modified imogolite by 3-APS–OsO4 complex : Synthesis, characterization and its application in the dihydroxylation of olefins”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **14**, 136-141 (2008) (cf. p. 22).
- [154] M. OOKAWA et al., “Oxidation of aromatic hydrocarbons with H2O2 catalyzed by a nano-scale tubular aluminosilicate, Fe-containing imogolite”, *Research on Chemical Intermediates* **34**, 679-685 (2008) (cf. p. 22).
- [155] N. OLSON et al., “Utilizing Imogolite Nanotubes as a Tunable Catalytic Material for the Selective Isomerization of Glucose to Fructose”, *Catalysis Today*, Special Issue Honoring Umit S. Ozkan: 2017 ACS Henry H. Storch Award Winner **323**, 69-75 (2019) (cf. p. 22).
- [156] E. BAHADORI et al., “Photo-Activated Degradation of Tartrazine by H2O2 as Catalyzed by Both Bare and Fe-Doped Methyl-Imogolite Nanotubes”, *Catalysis Today*, 7th Czech-Italian-Spanish Symposium on Zeolites and Catalysis **304**, 199-207 (2018) (cf. p. 22).
- [157] G. TEOBALDI et al., “Hydroxyl Vacancies in Single-Walled Aluminosilicate and Aluminogermanate Nanotubes”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 195301 (2009) (cf. p. 22).
- [158] E. POLI et al., “Large-Scale Density Functional Theory Simulation of Inorganic Nanotubes : A Case Study on Imogolite Nanotubes”, *Mater. Res. Innovations* **19**, S272-S282 (2015) (cf. p. 22).
- [159] J. D. ELLIOTT et al., “Chemically Selective Alternatives to Photoferroelectrics for Polarization-Enhanced Photocatalysis : The Untapped Potential of Hybrid Inorganic Nanotubes”, *Advanced Science* **4**, 1600153 (2017) (cf. p. 22, 69).
- [160] E. POLI et al., “The Potential of Imogolite Nanotubes as (Co-)Photocatalysts : A Linear-Scaling Density Functional Theory Study”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **28**, 074003 (2016) (cf. p. 22).



- [161] L. J. MICHOT et al., “Water organisation at the solid–aqueous solution interface”, *Comptes Rendus Geoscience* **334**, 611-631 (2002) (cf. p. 23).
- [162] M. JIMÉNEZ-RUIZ et al., “Anisotropy on the Collective Dynamics of Water Confined in Swelling Clay Minerals”, *The Journal of Physical Chemistry A* **116**, 2379-2387 (2012) (cf. p. 23).
- [163] G. ALGARA-SILLER et al., “Square ice in graphene nanocapillaries”, *Nature* **519**, 443-445 (2015) (cf. p. 24, 128).
- [164] R. MITSUYAMA et al., “Chirality fingerprinting and geometrical determination of single-walled carbon nanotubes : Analysis of fine structure of X-ray diffraction pattern”, *Carbon* **75**, 299-306 (2014) (cf. p. 26).
- [165] A. A. LUCAS et P. LAMBIN, “Diffraction by DNA, Carbon Nanotubes and Other Helical Nanostructures”, *Reports on Progress in Physics* **68**, 1181-1249 (2005) (cf. p. 26).
- [166] L.-C. QIN, “Electron Diffraction from Carbon Nanotubes”, *Reports on Progress in Physics* **69**, 2761-2821 (2006) (cf. p. 26).
- [167] E. PAINEAU et al., “A Liquid-Crystalline Hexagonal Columnar Phase in Highly-Dilute Suspensions of Imogolite Nanotubes”, *Nature Communications* **7**, 10271 (2016) (cf. p. 26, 76).
- [168] R. DEMICHELIS et al., “Structure and energetics of imogolite : a quantum mechanical ab initio study with B3LYP hybrid functional”, *Journal of Materials Chemistry* **20**, 10417-10425 (2010) (cf. p. 26, 63).
- [169] S. U. LEE et al., “Origin of the Strain Energy Minimum in Imogolite Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 5226-5231 (2011) (cf. p. 26, 63, 187).
- [170] A. FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, “Physics of Natural Nanoparticles-Water Interfaces : Chemical Reactivity and Environmental Implications” (Université de Grenoble, 2009) (cf. p. 26).
- [171] M. DAMNJANOVIĆ et al., “Full symmetry, optical activity, and potentials of single-wall and multiwall nanotubes”, *Physical Review B* **60**, 2728-2739 (1999) (cf. p. 30, 193).
- [172] M. DAMNJANOVIĆ et al., “Symmetry of nanotubes rolled up from arbitrary two-dimensional lattices along an arbitrary chiral vector”, *Physical Review B* **75** (2007) (cf. p. 30, 193).
- [173] T. VUKOVIĆ et al., “Diffraction from quasi-one-dimensional crystals”, *Physical Review B* **79** (2009) (cf. p. 30, 193).
- [174] M. DAMNJANOVIĆ et al., “Diffraction from carbon nanotubes”, *Materials Science and Engineering: B* **176**, 497-499 (2011) (cf. p. 30, 193).
- [175] D. H. ROBERTSON et al., “Energetics of nanoscale graphitic tubules”, *Physical Review B* **45**, 12592-12595 (1992) (cf. p. 30, 31).
- [176] O. TACHÉ et al., “MOMAC : A SAXS/WAXS Laboratory Instrument Dedicated to Nanomaterials”, *Journal of Applied Crystallography* **49**, 1624-1631 (2016) (cf. p. 34, 63).
- [177] E. PAINEAU et P. LAUNOIS, “Chapter 5 : Nanomaterials From Imogolite : Structure, Properties and Functional Applications”, in *Nanomaterials From Clay Minerals : A New Approach to Green Functional Materials*, sous la dir. d’A. TIWARI (Elsevier, 2019) (cf. p. 44, 78).
- [178] J. L. WON et al., “Inorganic Nanotube Mesophases Enable Strong Self-Healing Fibers” (cf. p. 44).
- [179] M.-S. AMARA et al., “De La Simple Hélice Aux Nanostructures Tubulaires : L’apport de La Diffraction Des Électrons et Des Rayons X”, *Reflète de la physique*, 34-38 (2015) (cf. p. 45).

- [180] V. NEVEROV, “XaNSoNS : GPU-accelerated simulator of diffraction patterns of nanoparticles”, *SoftwareX* **6**, 63-68 (2017) (cf. p. 49).
- [181] C. BOUSIGE et al., “Progressive melting in confined one-dimensional C<sub>60</sub> chains”, *Physical Review B* **86**, 045446 (2012) (cf. p. 51, 63).
- [182] W. D. COOLIDGE, “Vacuum-Tube”, brev. amér. 1203495A (9 mai 1913) (cf. p. 52).
- [183] D. R. DANCE et A. A. of PHYSICISTS IN MEDICINE, éd., *Diagnostic radiology physics : a handbook for teachers and students*, STI/PUB 1564, OCLC : 935704904 (International Atomic Energy Agency, Vienna, 2014), 682 p. (cf. p. 52).
- [184] SOLEIL, *SOLEIL En 3 Questions*, <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/qui-sommes-nous/quest-ce-que-soleil/soleil-en-3-questions> (cf. p. 59).
- [185] M. BESSIÈRE, “Introduction Au Rayonnement Synchrotron et à Ses Avantages”, *Le Journal de Physique IV* **06**, C4-511-C4-535 (1996) (cf. p. 59).
- [186] P. FERTEY et al., “CRISTAL Beamline Review”, (2011) (cf. p. 60).
- [187] A. SAVITZKY et M. J. E. GOLAY, “Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures”, *Analytical Chemistry* **36**, 1627-1639 (1964) (cf. p. 63).
- [188] M. P. LOURENÇO et al., “Nanotubes With Well-Defined Structure : Single- and Double-Walled Imogolites”, *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 5945-5953 (2014) (cf. p. 63).
- [189] R. T. CYGAN et al., “Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field”, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 1255-1266 (2004) (cf. p. 66, 187).
- [190] J. L. BISHOP et al., “Spectral and Hydration Properties of Allophane and Imogolite”, *Clays and Clay Minerals* **61**, 57-74 (2013) (cf. p. 66).
- [191] J.-R. HILL et J. SAUER, “Molecular Mechanics Potential for Silica and Zeolite Catalysts Based on Ab Initio Calculations. 2. Aluminosilicates”, *J. Phys. Chem.* **99**, 9536-9550 (1995) (cf. p. 67).
- [192] B. J. TEPPEL et al., “Molecular Dynamics Modeling of Clay Minerals. 1. Gibbsite, Kaolinite, Pyrophyllite, and Beidellite”, *J. Phys. Chem. B* **101**, 1579-1587 (1997) (cf. p. 67).
- [193] V. A. ERMOSHIN et al., “Ab Initio Generalized Valence Force Field for Zeolite Modelling. 1. Siliceous Zeolites”, *Chem. Phys.* **202**, 53-61 (1996) (cf. p. 67).
- [194] B. CRETON, “Étude Par Dynamique Moléculaire Du Comportement d’aluminosilicates Tubulaires Hydratés : Structure et Dynamique Du Système Eau-Imogolite” (Université des Sciences et Technologie de Lille-Lille I, 2006) (cf. p. 67).
- [195] G. SASTRE et A. CORMA, “Predicting Structural Feasibility of Silica and Germania Zeolites”, *J. Phys. Chem. C* **114**, 1667-1673 (2010) (cf. p. 67).
- [196] T. L. COTTRELL, *The Strengths of Chemical Bonds*, t. 42 (Academic Press, 1958), 502 p. (cf. p. 67).
- [197] H. SAALFELD et M. WEDDE, “Refinement of the crystal structure of gibbsite, Al(OH)<sub>3</sub>”, *Zeitschrift für Kristallographie* **139**, 129-135 (1974) (cf. p. 67).
- [198] E. BALAN et al., “First-Principles Study of the OH-Stretching Modes of Gibbsite”, *Am. Mineral.* **91**, 115-119 (2006) (cf. p. 67).
- [199] D. BOUGEARD et al., “Vibrational Spectra and Structure of Kaolinite : A Computer Simulation Study”, *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 9210-9217 (2000) (cf. p. 67).

- [200] J. ETCHEPARE et al., “Vibrational Normal Modes of SiO<sub>2</sub>. I.  $\alpha$  and  $\beta$  Quartz”, *J. Chem. Phys.* **60**, 1873-1876 (1974) (cf. p. 67).
- [201] D. KRAFT, “A Software Package for Sequential Quadratic Programming”, *Forschungsbericht- Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt* (1988) (cf. p. 67).
- [202] G. MONET et al., “Structural resolution of inorganic nanotubes with complex stoichiometry”, *Nature Communications* **9**, 2033 (2018) (cf. p. 69, 153, 227).
- [203] G. I. YUCELEN et al., “Shaping Single-Walled Metal Oxide Nanotubes from Precursors of Controlled Curvature”, *Nano Letters* **12**, 827-832 (2012) (cf. p. 69).
- [204] A. THILL et al., “How the Diameter and Structure of (OH)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>OH Imogolite Nanotubes Are Controlled by an Adhesion versus Curvature Competition”, *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 26841-26849 (2012) (cf. p. 74).
- [205] F. BERGAYA et al., “Chapter 7 Modified Clays and Clay Minerals”, in *Developments in Clay Science*, t. 1 (Elsevier, 2006), p. 261 (cf. p. 82).
- [206] L. HELLER-KALLAI, “Chapter 7.2 Thermally Modified Clay Minerals”, in *Developments in Clay Science*, t. 1 (Elsevier, 2006), p. 289-308 (cf. p. 82, 98, 122, 123).
- [207] G. W. BRINDLEY et M. NAKAHIRA, “The Kaolinite-Mullite Reaction Series : I, A Survey of Outstanding Problems”, *Journal of the American Ceramic Society* **42**, 311-314 (1959) (cf. p. 82).
- [208] K. J. D. MACKENZIE et al., “Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al Solid-state Nuclear Magnetic Resonance : I, Metakaolinite”, *Journal of the American Ceramic Society* **68**, 293-297 (1985) (cf. p. 82).
- [209] J. MACEDO et M. DUARTE, “Alternative Methods for Synthesis of Catalyst Matrices. 1. Silica-Alumina from Metakaolin”, *Quimica Nova* **18**, 26-29 (1995) (cf. p. 82).
- [210] C. BREEN et al., “Preparation and Characterization of Dealuminated Metakaolin and Its Use in the Transformation of Waste Plastics to Aromatic Hydrocarbons”, *Journal of Colloid and Interface Science* **247**, 246-250 (2002) (cf. p. 82).
- [211] B. SABIR et al., “Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete : a review”, *Cement and Concrete Composites* **23**, 441-454 (2001) (cf. p. 82, 85).
- [212] A. MADANI et al., “Silicon-29 and aluminum-27 NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites : influence of thermal preactivation”, *The Journal of Physical Chemistry* **94**, 760-765 (1990) (cf. p. 82).
- [213] J. ROCHA et al., “Synthesis of zeolite Na-A from metakaolinite revisited”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **87**, 3091 (1991) (cf. p. 82).
- [214] L. ANDRINI et al., “Halloysite nanotube and its firing products : Structural characterization of halloysite, metahalloysite, spinel type silicoaluminate and mullite”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **234**, 19-26 (2019) (cf. p. 82, 98, 123).
- [215] P. DU et al., “Calcination-induced changes in structure, morphology, and porosity of allophane”, *Applied Clay Science* **158**, 211-218 (2018) (cf. p. 82, 98).
- [216] S. ROUZIÈRE et al., “Deformations and Thermal Modifications of Imogolite”, in *Developments in Clay Science*, t. 7 (Elsevier, 2016), p. 254-278 (cf. p. 83).
- [217] Y. HORIKAWA, “Electrokinetic Phenomena of Aqueous Suspensions of Allophane and Imogolite”, *Clay Science* **4**, 255-263 (1975) (cf. p. 83).

- [218] Z. ABIDIN et al., “A New Method for Nano Tube Imogolite Synthesis”, Japanese Journal of Applied Physics **47**, 5079 (2008) (cf. p. 83).
- [219] I. D. JOHNSON et al., “Tubular silicate-layered silicate intercalation compounds : a new family of pillared clays”, Journal of the American Chemical Society **110**, 8545-8547 (1988) (cf. p. 83).
- [220] D. Y. KANG et al., “Dehydration, Dehydroxylation, and Rehydroxylation of Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes”, ACS Nano **4**, 4897-4907 (2010) (cf. p. 83, 87, 91, 103, 123).
- [221] M. A. WILSON et al., “Thermal transformations of synthetic allophane and imogolite as revealed by nuclear magnetic resonance”, Clay Minerals **23**, 175-190 (1988) (cf. p. 84, 98, 103).
- [222] J. ZAPALA-SŁAWETA, “The effect of meta-halloysite on alkali-aggregate reaction in concrete”, Materials and Structures **50** (2017) (cf. p. 85).
- [223] E. PAINEAU et al., “Colloidal Stability of Imogolite Nanotubes Dispersions : A Phase Diagram Study”, Langmuir (2019) (cf. p. 85, 227).
- [224] Y. LIAO et al., “Tuning the properties of confined water in standard and hybrid nanotubes : An infrared spectroscopic study”, Nano Research, 4759-4773 (2018) (cf. p. 86, 129, 166).
- [225] K. S. SMIRNOV et D. BOUGEARD, “Water Behaviour in Nanoporous Alumino-silicates”, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 284115 (2010) (cf. p. 90, 166).
- [226] J. CAMBEDOUZOU et al., “X-ray diffraction as a tool for the determination of the structure of double-walled carbon nanotube batches”, Physical Review B **79** (2009) (cf. p. 91, 94).
- [227] S. J. van der GAAST, “Small-Angle X-Ray Powder Diffraction, Morphology, and Structure of Allophane and Imogolite”, Clays and Clay Minerals **33**, 237-243 (1985) (cf. p. 93).
- [228] S. B. HENDRICKS et al., “Hydration Mechanism of the Clay Mineral Montmorillonite Saturated with Various Cations<sup>1</sup>”, Journal of the American Chemical Society **62**, 1457-1464 (1940) (cf. p. 96).
- [229] R. W. MOONEY et al., “Adsorption of Water Vapor by Montmorillonite. II. Effect of Exchangeable Ions and Lattice Swelling as Measured by X-Ray Diffraction”, Journal of the American Chemical Society **74**, 1371-1374 (1952) (cf. p. 96).
- [230] K. NORRISH, “The swelling of montmorillonite”, Discussions of the Faraday Society **18**, 120 (1954) (cf. p. 96).
- [231] H. van OLPHEN, “Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays. I.—Sodium vermiculite”, Journal of Colloid Science **20**, 822-837 (1965) (cf. p. 96).
- [232] D. M. MACEWAN et al., “Interlayer and Intercalation Complexes of Clay Minerals”, Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification **5**, 197-248 (1980) (cf. p. 96).
- [233] H. SUQUET, “Swelling and Structural Organization of Saponite”, Clays and Clay Minerals **23**, 1-9 (1975) (cf. p. 96).
- [234] M. HATAKEYAMA et al., “Characterization of Heat-Treated Synthetic Imogolite by <sup>27</sup>Al MAS and <sup>27</sup>Al MQMAS Solid-State NMR”, Bulletin of the Chemical Society of Japan **84**, 656-659 (2011) (cf. p. 98, 103).
- [235] C. S. WEINERT, “G 73 e Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Germanium Compounds”, ISRN Spectroscopy **2012**, 1-18 (2012) (cf. p. 98).
- [236] G. H. FULLER, “Nuclear Spins and Moments”, Journal of Physical and Chemical Reference Data **5**, 835-1092 (1976) (cf. p. 98).

- [237] S. DENIS-QUANQUIN, *Cours de Résonance Magnétique Nucléaire*, [http://application.sb-roscoff.fr/download/umr7139/glycobiologie/czjzek/GlycoOuest/Rondeau\\_RMNSolidbaschamps.pdf](http://application.sb-roscoff.fr/download/umr7139/glycobiologie/czjzek/GlycoOuest/Rondeau_RMNSolidbaschamps.pdf) (cf. p. 99, 100).
- [238] R. HAJJAR, “RMN de l’interaction Quadripolaire Au Second Ordre d’un Solide En Rotation : Théorie, Simulation et Application Du MQMAS Aux Catalyseurs Solides”, 2007PA066614 (Paris 6, 2007), 419 p. (cf. p. 99).
- [239] E. R. ANDREW et al., “Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation”, *Nature* **183**, 1802-1803 (1959) (cf. p. 100).
- [240] T. POLENOVA et al., “Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy : A Versatile Technique for Structural and Dynamic Analysis of Solid-Phase Systems”, *Analytical Chemistry* **87**, 5458-5469 (2015) (cf. p. 100).
- [241] L. FRYDMAN et J. S. HARWOOD, “Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensional Magic-Angle Spinning NMR”, *Journal of the American Chemical Society* **117**, 5367-5368 (1995) (cf. p. 100).
- [242] A. PINES et al., “Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids”, *The Journal of Chemical Physics* **59**, 569-590 (1973) (cf. p. 100).
- [243] J. SCHAEFER et E. O. STEJSKAL, “Carbon-13 nuclear magnetic resonance of polymers spinning at the magic angle”, *Journal of the American Chemical Society* **98**, 1031-1032 (1976) (cf. p. 100).
- [244] E. L. HAHN, “Spin Echoes”, *Physical Review* **80**, 580-594 (1950) (cf. p. 101).
- [245] J.-P. AMOUREUX et al., “ZFiltering in MQMAS NMR”, *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **123**, 116-118 (1996) (cf. p. 101).
- [246] D. MASSIOT et al., “Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra : Modelling 1D and 2D solid-state NMR spectra”, *Magnetic Resonance in Chemistry* **40**, 70-76 (2002) (cf. p. 101).
- [247] R. PIRES et al., “Stray-field imaging and multinuclear magnetic resonance spectroscopy studies on the setting of a commercial glass-ionomer cement”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **15**, 201-208 (2004) (cf. p. 104).
- [248] B. RAVEL et M. NEWVILLE, “*ATHENA*, *ARTEMIS*, *HEPHAESTUS* : Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy Using *IFEFFIT*”, *Journal of Synchrotron Radiation* **12**, 537-541 (2005) (cf. p. 110, 118, 120).
- [249] R. SADANAGA et al., “The Structure of Mullite,  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , and Relationship with the Structures of Sillimanite and Andalusite”, *Acta Crystallographica* **15**, 65-68 (1962) (cf. p. 112).
- [250] R. J. ANGEL et C. T. PREWITT, “Crystal Structure of Mullite : A Re-Examination of the Average Structure”, *American Mineralogist* **71**, 1476-1482 (1986) (cf. p. 112).
- [251] P. ILDEFONSE et al., “Aluminium X-Ray Absorption Near Edge Structure in Model Compounds and Earth’s Surface Minerals”, *Physics and Chemistry of Minerals* **25**, 112-121 (1998) (cf. p. 113, 116).
- [252] Y. KATO et al., “Quantification of Aluminium Coordinations in Alumina and Silica-Alumina by Al K-Edge XANES”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **3**, 1925-1929 (2001) (cf. p. 113, 114).
- [253] A. BIANCONI et al., “Specific intermediate-valence state of insulating  $4f$  compounds detected by L 3 x-ray absorption”, *Physical Review B* **35**, 806-812 (1987) (cf. p. 114).

- [254] M. NEWVILLE et al., *LMfit : Non-Linear Least-Square Minimization and Curve-Fitting for Python*, version 0.9.13, 2 avr. 2019, <https://zenodo.org/record/2620617> (cf. p. 115).
- [255] P. COLOMBAN et al., “EXAFS and XANES study of (Si, Ge) mullite gels and glasses prepared by slow hydrolysis of alkoxides”, *Journal of Non-Crystalline Solids* **147-148**, 135-140 (1992) (cf. p. 119).
- [256] *Xafs.Org*, <http://xafs.org/> (cf. p. 119).
- [257] M. NEWVILLE, *Fundamentals of XAFS*, 2004 (cf. p. 119).
- [258] C. LEVARD et al., “Synthesis of Large Quantities of Single-Walled Aluminogermanate Nanotube”, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 5862-5863 (2008) (cf. p. 121).
- [259] F. BERGAYA et al., “TEM study of kaolinite thermal decomposition by controlled-rate thermal analysis”, *Journal of Materials Science* **31**, 5069-5075 (1996) (cf. p. 123).
- [260] H. LE CHATELIER, “De l’action de la chaleur sur les argiles”, *Bulletin de la Société française de Minéralogie* **10**, 204-211 (1887) (cf. p. 123).
- [261] M. HENRY, “The state of water in living systems : from the liquid to the jellyfish”, *Cellular and Molecular Biology (Noisy-Le-Grand, France)* **51**, 677-702 (2005) (cf. p. 128).
- [262] E. F. van DISHOECK et al., “Interstellar Water Chemistry : From Laboratory to Observations”, *Chemical Reviews* **113**, 9043-9085 (2013) (cf. p. 128).
- [263] P. BALL, “Water is an active matrix of life for cell and molecular biology”, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **114**, 13327-13335 (2017) (cf. p. 128, 129).
- [264] M. F. CHAPLIN, *Water Structure and Science*, (2000) <http://www1.lsbu.ac.uk/water/index.html> (cf. p. 128).
- [265] P. BALL, “Water — an enduring mystery”, *Nature* **452**, 291-292 (2008) (cf. p. 128).
- [266] SCIENCEETONNANTE, director, *L’eau et La Vie — Science Étonnante #30*, 2016 (cf. p. 128).
- [267] A. I. FISENKO et N. P. MALOMUZH, “The role of the H-bond network in the creation of the life-giving properties of water”, *Chemical Physics* **345**, 164-172 (2008) (cf. p. 128).
- [268] H. CHEN et al., “Transport Diffusion of Gases Is Rapid in Flexible Carbon Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 1971-1975 (2006) (cf. p. 128, 129).
- [269] K. V. AGRAWAL et al., “Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes”, *Nature Nanotechnology* **12**, 267-273 (2017) (cf. p. 128).
- [270] A. I. KOLESNIKOV et al., “Quantum Tunneling of Water in Beryl : A New State of the Water Molecule”, *Physical Review Letters* **116**, 167802 (2016) (cf. p. 128).
- [271] P. AGRE et al., “Aquaporin CHIP : the archetypal molecular water channel”, *American Journal of Physiology-Renal Physiology* **265**, F463-F476 (1993) (cf. p. 128).
- [272] J. K. HOLT, “Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes”, *Science* **312**, 1034-1037 (2006) (cf. p. 128).
- [273] M. MAJUMDER et al., “Enhanced flow in carbon nanotubes : Nanoscale hydrodynamics”, *Nature* **438**, 44-44 (2005) (cf. p. 128).
- [274] K. KOGA et al., “Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes”, *Nature* **412**, 802-805 (2001) (cf. p. 128).

- [275] K. MOCHIZUKI et K. KOGA, “Solid-liquid critical behavior of water in nanopores”, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **112**, 8221-8226 (2015) (cf. p. 128).
- [276] S. LORCH et al., “Dynamic Carboxylate/Water Networks on the Surface of the PsbO Subunit of Photosystem II”, *The Journal of Physical Chemistry B* **119**, 12172-12181 (2015) (cf. p. 129).
- [277] R. WANG et al., “*Operando* Atomic Force Microscopy Reveals Mechanics of Structural Water Driven Battery-to-Pseudocapacitor Transition”, *ACS Nano* **12**, 6032-6039 (2018) (cf. p. 129).
- [278] D. T. MITCHELL et al., “Smart Nanotubes for Bioseparations and Biocatalysis”, *Journal of the American Chemical Society* **124**, 11864-11865 (2002) (cf. p. 129).
- [279] S. M. LEE et Y. H. LEE, “Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes”, *Applied Physics Letters* **76**, 2877-2879 (2000) (cf. p. 129).
- [280] P. KOHLI et al., “Nanotube Membrane Based Biosensors”, *Electroanalysis* **16**, 9-18 (2004) (cf. p. 129).
- [281] S. KONDURI et al., “Water in Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes : Diffusion and Adsorption Properties”, *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 15367-15374 (2008) (cf. p. 129, 166).
- [282] L. SCALFI et al., “Structure and Dynamics of Water Confined in Imogolite Nanotubes”, *Langmuir* **34**, 6748-6756 (2018) (cf. p. 129, 166, 172).
- [283] M. BÉE, “La Diffusion Quasiélastique Des Neutrons ; Introduction et Principes Généraux”, *Le Journal de Physique IV* **10**, Pr1-1-Pr1-14 (2000) (cf. p. 131).
- [284] H. SCHÖBER, “Diffusion Des Neutrons Par La Matière Cristalline Ou Amorphe Non-Magnétique”, in (2010), p. 159-336 (cf. p. 132, 136, 197, 202).
- [285] J. SCHWEIZER, “Diffusion de Neutrons : Introduction”, *Journal de Physique IV (Proceedings)* **111**, 19-55 (2003) (cf. p. 137).
- [286] *Characteristics of a Pulsed Source*, <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/Characteristics-of-a-pulsed-source.aspx> (cf. p. 137).
- [287] K. ANDERSEN et C. CARLILE, “A Proposal for a Next Generation European Neutron Source”, *Journal of Physics: Conference Series* **746**, 012030 (2016) (cf. p. 137).
- [288] O. ARNOLD et al., “Mantid—Data analysis and visualization package for neutron scattering and  $\mu$  SR experiments”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **764**, 156-166 (2014) (cf. p. 142).
- [289] E. PELLEGRINI et R. PERENON, “MDANSE a Versatile Application for Analysing Molecular Dynamics Data”, *Manuscript in preparation* (cf. p. 142).
- [290] D. RICHARD et al., “Analysis and visualisation of neutron-scattering data”, *Journal of Neutron Research* **4**, 33-39 (1996) (cf. p. 142).
- [291] J. VANDEVONDELE et al., “Quickstep : Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach”, *Computer Physics Communications* **167**, 103-128 (2005) (cf. p. 153).
- [292] H. J. C. BERENDSEN et al., “Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath”, *The Journal of Chemical Physics* **81**, 3684-3690 (1984) (cf. p. 153).
- [293] W. G. HOOVER et al., “High-Strain-Rate Plastic Flow Studied via Nonequilibrium Molecular Dynamics”, *Physical Review Letters* **48**, 1818-1820 (1982) (cf. p. 153).

- [294] G. BUSSI et al., “Canonical Sampling through Velocity-Rescaling”, *The Journal of Chemical Physics* **126**, 014101 (2007) (cf. p. 153).
- [295] H. C. ANDERSEN, “Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature”, *The Journal of Chemical Physics* **72**, 2384-2393 (1980) (cf. p. 153).
- [296] M. P. ALLEN et D. J. TILDESLEY, *Computer Simulation of Liquids : Second Edition* (Oxford University Press, 15 août 2017), 641 p. (cf. p. 153).
- [297] G. J. MARTYNA et al., “Nosé-Hoover chains : The canonical ensemble via continuous dynamics”, *The Journal of Chemical Physics* **97**, 2635-2643 (1992) (cf. p. 153, 155).
- [298] J. M. DICKEY et A. PASKIN, “Computer Simulation of the Lattice Dynamics of Solids”, *Physical Review* **188**, 1407-1418 (1969) (cf. p. 157).
- [299] C. LEE et al., “*Ab Initio* studies on the structural and dynamical properties of ice”, *Physical Review B* **47**, 4863-4872 (1993) (cf. p. 157).
- [300] H. M. F. RUIZ, “Modos vibracionales de baja frecuencia y su impacto en la formación de vidrios”, *Physics* (Universidad nacional autonoma de Mexico, 2012) (cf. p. 157).
- [301] B. O. COMMUNITY, *Blender - a 3D Modelling and Rendering Package* (Blender Foundation, Stichting Blender Foundation, Amsterdam, 2018) (cf. p. 161).
- [302] J. R. DURIG et al., “Low-Frequency Modes in Molecular Crystals. VI. Methyl Torsions and Barriers to Internal Rotation of  $C(CH_3)_4$ ,  $C(CD_3)_4$ ,  $Si(CH_3)_4$ ,  $Ge(CH_3)_4$ , and  $Sn(CH_3)_4$ ”, *The Journal of Chemical Physics* **52**, 2046-2052 (1970) (cf. p. 165).
- [303] A. V. GOUPIL-LAMY et al., “High-Resolution Vibrational Inelastic Neutron Scattering : A New Spectroscopic Tool for Globular Proteins <sup>†</sup>”, *Journal of the American Chemical Society* **119**, 9268-9273 (1997) (cf. p. 165).
- [304] A. PAWLUKOJĆ et al., “The structure, methyl rotation reflected in inelastic and quasielastic neutron scattering and vibrational spectra of 1,2,3,5-tetramethoxybenzene and its 2 :1 complex with 1,2,4,5-tetracyanobenzene”, *The Journal of Chemical Physics* **129**, 154506 (2008) (cf. p. 165).
- [305] A. I. KOLESNIKOV et al., “Anomalously Soft Dynamics of Water in a Nanotube : A Revelation of Nanoscale Confinement”, *Physical Review Letters* **93**, 035503 (2004) (cf. p. 166, 185, 187).
- [306] J. ZANG et al., “Self-Diffusion of Water and Simple Alcohols in Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes”, *ACS Nano* **3**, 1548-1556 (2009) (cf. p. 166).
- [307] A. FERNANDEZ-MARTINEZ et L. MICHOT, “Physicochemical Properties of Imogolite”, in *Developments in Clay Science*, t. 7 (Elsevier, 2016), p. 202-222 (cf. p. 168).
- [308] M. FERRARIO et al., “Molecular-dynamics simulation of aqueous mixtures : Methanol, acetone, and ammonia”, *The Journal of Chemical Physics* **93**, 5156-5166 (1990) (cf. p. 171, 178).
- [309] J.-M. ZANOTTI et al., “Competing co-existing phases in 2D water”, *Scientific Reports* **6**, 25938 (2016) (cf. p. 172).
- [310] T. R. PRISK et al., “Fast Rotational Diffusion of Water Molecules in a 2D Hydrogen Bond Network at Cryogenic Temperatures”, *Physical Review Letters* **120**, 196001 (2018) (cf. p. 172).
- [311] G. BRIGANTI et al., “Neutron Scattering Observation of Quasi-Free Rotations of Water Confined in Carbon Nanotubes”, *Scientific Reports* **7**, 45021 (2017) (cf. p. 182).



- [312] J.-J. MAX et C. CHAPADOS, “Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. III. H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O spectra from 6000 to 0 cm<sup>-1</sup>”, *The Journal of Chemical Physics* **131**, 184505 (2009) (cf. p. 185).
- [313] K. AMANN-WINKEL et al., “X-ray and Neutron Scattering of Water”, *Chemical Reviews* **116**, 7570-7589 (2016) (cf. p. 185, 187).
- [314] G. L. SQUIRES, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, 3<sup>e</sup> éd. (Cambridge University Press, Cambridge, 2012) (cf. p. 197, 203).
- [315] M. BÉE, *Quasielastic Neutron Scattering*, 1<sup>re</sup> éd., International Series on Computational Intelligence (Taylor & Francis, 1988) (cf. p. 197).
- [316] R. PYNN, “Neutron scattering : a primer”, *Los Alamos Science* **19**, 1-31 (1990) (cf. p. 197).
- [317] S. W. LOVESEY, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, The International Series of Monographs on Physics (Clarendon Press, Oxford [Oxfordshire], 1984), 2 p. (cf. p. 197).

# Articles et conférences

## ARTICLES

- 📄 E. PAINEAU, M. S. AMARA, G. MONET, V. PEYRE, S. ROUZIÈRE et P. LAUNOIS, “Effect of Ionic Strength on the Bundling of Metal Oxide Imogolite Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 21740-21749 (2017)
- 📄 G. MONET, M. S. AMARA, S. ROUZIÈRE, E. PAINEAU, Z. CHAI, J. D. ELLIOTT, E. POLI, L.-M. LIU, G. TEOBALDI et P. LAUNOIS, “Structural resolution of inorganic nanotubes with complex stoichiometry”, *Nature Communications* **9**, 2033 (2018)
- 📄 E. PAINEAU, G. MONET, V. PEYRE, C. GOLDMANN, S. ROUZIÈRE et P. LAUNOIS, “Colloidal Stability of Imogolite Nanotubes Dispersions : A Phase Diagram Study”, *Langmuir* (2019)
- 📄 G. MONET, M.S. AMARA, Z. CHAI, E. PAINEAU, A. ORECCHINI, M. JIMENÉZ-RUIZ, A. RUIZ-CARIDAD, L. FINE, S. ROUZIÈRE, L.-M. LIU, G. TEOBALDI, S. ROLS ET P. LAUNOIS, "Control of the structure and dynamics of water by inorganic nanotubes", article en préparation (2019).
- 📄 G. MONET ET AL., "Unraveling the thermal transformations of alumino-germanate imogolites", article en préparation (2019).

## CONFÉRENCES

- 🗨 12<sup>ème</sup> colloque de Rayons X et Matière (RX2017), « Résolution quantitative de la structure de nanotubes d’oxydes métalliques : mise en évidence d’une nouvelle chiralité », Lille (France), Novembre 2017. **Oral.**
- 🗨 ECM31, « Structural resolution of inorganic nanotubes with complex stoichiometry », Oviedo (Espagne), Août 2018. **Oral.**
- 🗨 16<sup>ème</sup> édition des journées de la matière condensée (JMC), « Structural resolution of inorganic nanotubes with complex stoichiometry », Grenoble (France), Septembre 2018. **Oral.**
- 🗨 14th SOLEIL Users’ meeting, « Structural resolution of inorganic nanotubes with complex stoichiometry », Gif-sur-Yvette (France), Janvier 2019. **Oral.**
- 🗨 EUROCLAY2019, « Structural resolution of clay-like nanotubes », Paris (France), Juillet 2019. **Oral.**
- 🗨 EUROCLAY2019, « Unique properties of alumino-germanate imogolite nanotubes as water nanocontainers », Paris (France), Juillet 2019. **Oral.**
- 🗨 Journées de la Diffusion Neutronique, « Unique properties of alumino-germanate imogolite nanotubes as water nanocontainers », Saint-Martin-de-Londres (France), Septembre 2019. **Oral.**

**Titre :** Nanotubes géo-inspirés : structure atomique, transformation en température et dynamiques corrélées nanotube-eau moléculaire

**Mots clés :** imogolite, nanotubes, structure atomique, nano-confinement, dynamique

**Résumé :** Ce travail de thèse est consacré à l'étude de nanotubes géo-inspirés des nanotubes d'imogolite naturels présents dans certains sols et à celle des propriétés dynamiques de l'eau dans ces objets. Les objets étudiés, de stœchiométrie  $\text{Ge}(\text{Si})\text{Al}_2\text{O}_7\text{H}_4$  et  $\text{Ge}(\text{Si})\text{Al}_2\text{O}_6\text{CH}_6$ , sont des nanotubes d'aluminosilicate et d'aluminogermanate dont la paroi interne est tapissée soit de groupements hydroxyles, hydrophiles, soit de groupements méthyles, hydrophobes.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous présentons un état des connaissances sur ces nanotubes et nous introduisons la thématique de l'eau confinée.

Le second chapitre est consacré à l'analyse de la structure des nanotubes sur la base d'expériences de diffusion des rayons X sur poudre. Nous y introduisons une nouvelle méthodologie, fondée sur l'utilisation des symétries hélicoïdales et la minimisation d'une énergie semi-empirique, permettant de réduire la détermination d'une structure tubulaire complexe à l'évaluation de quelques paramètres géométriques. Grâce à cette procédure, nous déterminons la structure des nanotubes

d'aluminosilicate et d'aluminogermanate méthylés et hydroxylés. En particulier, un mode d'enroulement différent pour les nanotubes méthylés et hydroxylés est mis en évidence.

Dans le troisième chapitre, nous présentons l'étude expérimentale des transformations en température des nanotubes d'aluminogermanate hydroxylés, jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ , grâce à une approche multitechnique associant la spectroscopie d'absorption X *in situ* aux seuils K de l'aluminium et du germanium, la spectroscopie RMN, la spectroscopie infrarouge et la diffusion des rayons X.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la dynamique de l'eau dans les nanotubes d'aluminogermanate hydroxylés et méthylés, par diffusion inélastique des neutrons. Dans le cas des nanotubes hydroxylés, les expériences sont analysées à la lumière de simulations de dynamique moléculaire. Nous montrons que l'eau liée à la paroi interne des nanotubes présente une structuration originale et que les dynamiques de l'eau et du nanotube sont fortement corrélées.

**Title:** Geo-inspired nanotubes: atomic structure, transformation at high temperature and correlated dynamics nanotube-molecular water

**Keywords:** imogolite, nanotubes, atomic structure, nanoconfinement, dynamic

**Abstract:** This thesis focuses on the investigation of nanotubes geo-inspired from natural imogolite nanotubes present in some soils and on the dynamical properties of water confined in these objects. These objects with nominal stoichiometry  $\text{Ge}(\text{Si})\text{Al}_2\text{O}_7\text{H}_4$  and  $\text{Ge}(\text{Si})\text{Al}_2\text{O}_6\text{CH}_6$ , are aluminosilicate and aluminogermanate nanotubes whose inner wall is covered with either hydrophilic hydroxyl groups or hydrophobic methyl groups.

In the first chapter of this manuscript, we present a state of knowledge on these nanotubes and introduce the topic of confined water.

The second chapter is dedicated to the analysis of the structure of nanotubes thanks to X-ray powder scattering experiments. We introduce a new methodology, based on the use of helical symmetries and on the minimization of semi-empirical energy, which reduces the determination of a complex tubular structure to the evaluation of some geometric parameters. With this procedure, we solve the structure of both methylated and hydroxylated aluminosilicate and

aluminogermanate nanotubes. In particular, a different rolling mode is highlighted for methylated and hydroxylated nanotubes.

In the third chapter, we present the experimental study of the thermal transformations of hydroxylated aluminogermanate nanotubes, up to  $1000^\circ\text{C}$ . This work is the result of a multi-technical approach combining *in situ* X-ray absorption spectroscopy at the K thresholds of aluminium and germanium, NMR spectroscopy, infrared spectroscopy and X-ray scattering.

The fourth chapter focuses on the study of water dynamics in hydroxylated and methylated aluminogermanate nanotubes by inelastic neutron scattering. For hydroxylated nanotubes, experiments are analyzed in the light of molecular dynamics simulations. We show that the water layer bound to the inner wall of the nanotubes presents an original structure and that the dynamics of water molecules and of the nanotube are strongly correlated.

