De la simple hélice aux nanostructures tubulaires

L'apport de la diffraction des électrons et des rayons X

Mohamed-Salah Amara, Céline Mariette, Erwan Paineau, Stephan Rouzière,
Denis Petermann, Mathieu Kociak et Pascale Launois (pascale.launois@u-psud.fr)
Laboratoire de Physique des Solides, UMR CNRS 8502, Bât. 510, Université Paris Sud, 91405 Orsay

Le même formalisme est utilisé pour expliquer la diffraction par l'ADN et par les nanotubes de carbone ou leurs analogues d'oxydes métalliques, les nanotubes d'imogolite.

La diffraction permet à la fois de déterminer la structure et l'organisation des nanotubes. De la diffraction électronique à celle des rayons X, nous discutons des propriétés individuelles et d'ensemble de ces nanostructures.

2015 est le centenaire du prix Nobel de William Laurence et William Henry Bragg pour les premières analyses de structures cristallines, grâce à la diffraction des rayons X [1] (encadré 1). Nous discutons ici de la diffraction non pas par des cristaux, mais par des nanostructures tubulaires. Chacun sait que l'acide désoxyribonucléique (ADN), la molécule du vivant, support de l'hérédité, est une double hélice. La structure hélicoïdale de l'ADN est révélée par le dessin en forme de croix de Saint-André sur le fameux cliché de diffraction des rayons X de Rosalind Franklin et de son étudiant en thèse, Raymond Gosling, au début des années 1950 (fig. 5 de la réf. [1], voir encadré 2). Beaucoup d'autres molécules biologiques sont constituées d'hélices. On sait moins que de nombreux nano-objets tubulaires sont eux aussi formés

d'hélices. Le même formalisme [2,3] que celui développé pour appréhender la diffraction par des hélices de nature biologique peut leur être appliqué avec succès...

Nous discuterons ici la puissance de la méthode de diffraction (encadré 1) appliquée à deux types de nanotubes, dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre et qui présentent un grand rapport d'aspect avec des longueurs micrométriques. Nous nous intéressons aux nanotubes de carbone, objets emblématiques des nanosciences, et à leurs analogues dans le domaine des oxydes métalliques, les nanotubes d'imogolite $\text{SiAl}_2\text{O}_7\text{H}_4$, que l'on trouve à l'état naturel dans certains sols volcaniques (fig. 1). La diffraction permet de déterminer à la fois leur structure et leur organisation.

1. Construction de nanotubes. (a) Représentation schématique d'une feuille de graphène et, en bleu clair, de la bande qui permet de construire le nanotube de carbone représenté en (b). Le vecteur chiral choisi vaut $\mathbf{C} = 10\mathbf{a}_1 + 5\mathbf{a}_2$. En rouge : l'une des hélices d'atomes de carbone qui constituent le nanotube. (c) Nanotube (14,0) d'imogolite $\text{SiAl}_2\text{O}_7\text{H}_4$. Les atomes de silicium sur l'une des hélices qui forment la nanotube sont représentés en vert, et ceux d'aluminium en bleu.

Structure des nanotubes de carbone et d'imogolite

Un nanotube de carbone peut être modélisé par l'enroulement d'un feuillet de graphène (fig. 1a). Ce feuillet présente une structure hexagonale en nid d'abeille. Le vecteur à la base de la bande du feuillet de graphène que l'on doit, conceptuellement, découper et enrouler pour former le cylindre de carbone, est défini par ses deux coordonnées entières, n et m , par rapport aux deux vecteurs de base du réseau hexagonal : $\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, avec $-n/2 < m \leq n$. Cette paire d'entiers (n, m) , que nous appellerons les indices chiraux du nanotube, permet de caractériser entièrement sa structure, c'est-à-dire son rayon, la période T le long de son axe et les positions des atomes de carbone. Le nanotube est achiral, c'est-à-dire superposable à son image par un plan de symétrie miroir, dans deux cas : $m=0$ et $m=n$; il est chiral dans tous les autres cas. Le nanotube peut être considéré comme composé d'une série d'hélices « parallèles » enroulées sur sa surface (fig. 1b) : les indices (n, m) permettent de déterminer l'inclinaison de ces hélices et leur nombre.

La diffraction électronique qui est, comme souligné dans l'encadré 1, une sonde locale, s'avère un outil de choix pour étudier la structure d'un nano-objet unique. Elle permet de remonter sans ambiguïté aux indices chiraux d'un nanotube de carbone, une tâche très difficilement réalisable dans l'espace réel par les techniques d'imagerie atomique. De plus, cette technique se pratique avec le même microscope que l'imagerie haute résolution, permettant d'allier

>>>

© CUS Photonique / Céline MARTELL, Emman PAVENAU, Mohamed Salah AMARA, Pascale LAUNOIS, Séphane ROUJERE

Diffraction de rayons X par un film d'imogolite à double paroi. En insert, représentation schématisée d'un nanotube d'imogolite. Les imogolites sont des nanotubes minéraux à une ou deux parois, d'alumino-silicate ou d'alumino-germanate.

► La diffraction des électrons et des rayons X

encadré 1

Afin de sonder les propriétés de la matière, les scientifiques utilisent différents types de rayonnements ou de particules – photons, électrons, neutrons... En analysant les modifications subies par le rayonnement après interaction, on peut remonter à de nombreuses informations allant de la structure aux propriétés électroniques de l'objet étudié.

Un processus d'interaction particulier entre rayonnement et matière s'est révélé fondamental pour l'étude de la structure de la matière : la diffraction. Cette dernière correspond à un processus de diffusion élastique (i.e. sans changement de longueur d'onde) et elle est basée sur la nature ondulatoire des particules utilisées. Dans le cadre de cet article, nous analysons l'usage de deux types de rayonnements – les rayons X et les électrons. Les rayons X constituent un rayonnement électromagnétique, l'énergie des photons X variant entre 1 et 100 keV, alors que les électrons utilisés en diffraction ont des énergies généralement comprises entre 60 et 300 keV. Leur longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (pour les rayons X), ou plus petite (pour les électrons). La structure périodique des édifices atomiques induit des interférences entre les ondes diffusées, qui constituent le phénomène de diffraction, mis en évidence par Laue et collaborateurs en 1912 et appliqué juste après par les Bragg père et fils pour la détermination des premières structures cristallines [1].

Plus précisément, dans le cadre de la première approximation de Born (approximation cinématique) pour laquelle l'intensité de l'onde diffusée est bien plus faible que celle de l'onde incidente, la section efficace différentielle de diffusion élastique d'une onde avec les vecteurs d'onde initial $\mathbf{k}_i$ et final $\mathbf{k}_f$ est proportionnelle au carré de l'amplitude de diffusion $A(\mathbf{Q})$:

$$d\sigma / d\Omega \propto |A(\mathbf{Q})|^2 = \left| \sum_j f_j(\mathbf{Q}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2$$

où $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ est le vecteur d'onde de diffusion. L'espace des vecteurs de diffusion est appelé espace réciproque. Le facteur de diffusion atomique $f_j(\mathbf{Q})$ est caractéristique de l'atome j considéré et du type de rayonnement utilisé (pour les rayons X, c'est la transformée de Fourier de la densité électronique du centre diffuseur), le vecteur $\mathbf{r}_j$ repère sa position.

La surface illuminée par un faisceau de rayons X peut varier typiquement de quelques micromètres au carré au millimètre carré, alors que pour les électrons il s'agit plutôt de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres carrés. La diffraction des rayons X permet donc une analyse statistique. À l'inverse, la diffraction électronique est surtout utilisée pour l'étude de petites zones ou d'objets uniques.

2. Nanotube de carbone à double paroi.

(a) Cliché de diffraction électronique [5], avec sa succession de lignes parallèles modulées en intensité. Le faisceau d'électrons incident est perpendiculaire au plan de la figure ; l'axe du tube est vertical, parallèle à ce plan. Les pixels blancs correspondent aux plus grandes intensités diffractées.

(b) Image du nanotube par microscopie électronique à haute résolution. Les deux séries de lignes noires correspondent aux deux parois du nanotube, qui sont les zones les plus denses en projection. Les expériences ont été effectuées sur un microscope électronique en transmission JEOL 2010 équipé d'un canon à effet de champ Schottky, avec une tension d'accélération de 60 kV pour limiter les dégâts d'irradiation.

>>>

informations dans l'espace réel et dans l'espace réciproque. Elle a ainsi, dès l'article fondateur [4], été utilisée pour prouver la structure hélicoïdale des nanotubes et a été décisive dans la découverte de ces structures. Il a fallu ensuite attendre une dizaine d'années et l'avènement de microscopes plus adaptés à la diffraction électronique par ces objets peu diffractants (le facteur de diffusion électronique du carbone est faible), qui sont fragiles sous irradiation électronique, pour pouvoir utiliser cette technique pour mesurer les indices chiraux de nanotubes individuels. Combinée à d'autres techniques permettant de sonder les propriétés électroniques ou mécaniques des nanotubes, elle a permis de vérifier un certain nombre de prédictions théoriques reliant la valeur des indices chiraux aux propriétés physiques souvent singulières des nanotubes de carbone. Ainsi, sauf dans le cas des plus petits diamètres (quelques dixièmes de nanomètre), ceux-ci sont métalliques

si la différence $n-m$ entre les indices chiraux est un multiple de trois et semi-conducteurs sinon.

On observe sur la figure 2b deux paires de parois pour le nanotube de carbone : l'objet d'étude est un nanotube à double paroi, formé de deux nanotubes monoparoi emboîtés l'un dans l'autre. Son cliché de diffraction (fig. 2a) est constitué d'une série de lignes horizontales, perpendiculaires à l'axe du nanotube, modulées en intensité. Cette série de lignes parallèles est typique de l'arrangement périodique des atomes le long de l'axe du nanotube. Le formalisme ébauché dans l'encadré 2, développé ensuite pour des atomes régulièrement espacés sur une hélice puis pour une série d'hélices enroulées, permet de rendre parfaitement compte de cette image de diffraction [5]. Le lecteur intéressé peut se référer à l'excellent article d'Amand Lucas et Philippe Lambin [3]. Notons que l'on n'observe pas de manière évidente sur la figure 2a la croix de Saint-André

sous-jacente à une hélice, décrite dans l'encadré 2, à cause des effets d'interférences entre les différentes hélices qui composent chaque nanotube. Mais on peut démontrer à partir du cliché de diffraction que le tube interne est caractérisé par les indices chiraux (41,1) et l'externe par les indices (43,3) : un résultat qui ne s'invente pas !

Jusqu'à cette année, il n'avait pas été possible de déterminer les indices chiraux des nanotubes de carbone par diffraction des rayons X. En effet, cette méthode d'analyse, globale et non locale, concerne un grand nombre d'objets (encadré 1). Les nanotubes au sein des échantillons présentaient trop d'indices chiraux différents : la sommation de leurs signaux de diffraction [6] « brouille » les signaux caractéristiques de chaque sorte de nanotube. Les progrès récents dans le tri des nanotubes issus de la synthèse ont permis en 2014 à une équipe japonaise [7] d'obtenir des échantillons contenant majoritairement une seule sorte de nanotube (n,m) et d'en déterminer la structure par diffraction des rayons X.

Les nanotubes d'imogolite $\text{SiAl}_2\text{O}_7\text{H}_4$ (fig. 1c) peuvent être synthétisés en grande quantité par chimie douce, et sont, quant à eux, monodispersés à l'issue de la synthèse, avec une seule valeur des indices chiraux, qui peuvent être définis en se référant à un feuillet de gibbsite [8], par analogie avec le feuillet de graphène. Les atomes de silicium peuvent être substitués par du germanium, conduisant à la formule stœchiométrique $\text{GeAl}_2\text{O}_7\text{H}_4$. Nous présentons sur la figure 3b l'image de diffraction X d'un film de nanotubes d'imogolite à base de germanium, dans le plan duquel les nanotubes sont orientés de façon aléatoire comme illustré sur la figure 3a. Ces nanotubes sont à double paroi, c'est-à-dire formés de deux nanotubes emboîtés comme dans l'exemple précédent pour ceux de carbone. La figure 3c montre la simulation que nous avons réalisée de l'image diffusée [9], simulation basée sur la décomposition des deux parois en hélices parallèles (fig. 1c) et sur le formalisme unificateur de la diffraction par une hélice présenté dans l'encadré 2. Sans entrer dans les détails, soulignons le bon accord entre expérience et simulation : la diffraction des rayons X se révèle un outil de choix pour analyser finement la structure des nanotubes d'imogolite.

Notons aussi que les expériences de diffusion X présentées dans cet article ont toutes été réalisées en laboratoire : la lumière synchrotron [11], particulièrement intense, permet des avancées notables en matière condensée, mais bon nombre d'études, y compris sur les nanostructures, peuvent être développées en laboratoire.

Organisation des nanotubes entre eux

La diffraction permet de déterminer les positions relatives des atomes dans un cristal ou dans un nanotube, et aussi l'organisation des nanotubes entre eux. La figure 4b représente le diagramme de diffraction des rayons X par une poudre de nanotubes d'imogolite $\text{GeAl}_2\text{O}_7\text{H}_4$ monoparoi organisés en fagots [12] sur un réseau hexagonal bidimensionnel (insert de la fig. 4a). Les pics de diffraction observés sur la figure 4b sont indexés par les indices hk (10, 11, 20...) et leur norme vérifie $Q_{hk} = (4\pi/a^{1/2}) (h^2+k^2+hk)^{1/2}$, où $a = 3,97$ nm est la distance entre les centres de nanotubes adjacents. Alors que l'image de microscopie électronique sur la figure 4a donne une information locale, la figure 4b montre de manière statistique que les nanotubes sont organisés sur un réseau hexagonal. Elle permet de déterminer précisément la distance intertubes.

»»»

3. Diffusion des rayons X par un film de nanotubes d'imogolite $\text{GeAl}_2\text{O}_7\text{H}_4$ à double paroi.

- (a) Schéma représentant l'expérience. Les nanotubes, orientés aléatoirement dans le plan du film, sont schématisés par les traits bleus. Le film est obtenu par séchage d'une suspension d'imogolites synthétisée selon le protocole de la référence [10].
 (b) Image de diffraction obtenue (le vecteur d'onde maximal atteint est d'environ $3,4 \text{ \AA}^{-1}$). Les intensités les plus faibles sont représentées en noir et les plus élevées en blanc.
 (c) Simulation de l'image, qui reproduit bien les principales oscillations observées expérimentalement. À noter, selon la direction horizontale passant près du centre de l'image expérimentale (b), un fort effet d'absorption du rayonnement par le film, qui n'est pas pris en compte dans la simulation (c).

(a)

(b)

4. Nanotubes d'imogolite $\text{GeAl}_2\text{O}_7\text{H}_4$ monoparoi.

- (a) Image de microscopie électronique en transmission ; le zoom en insert permet de visualiser l'organisation des nanotubes sur un réseau hexagonal bidimensionnel.
 (b) Diagramme de diffraction par une poudre de nanotubes d'imogolites monoparoi. Les chiffres en rouge correspondent aux indices (h,k) caractéristiques du réseau hexagonal. D'après la référence [12].

► Diffraction par une hélice continue et croix de Saint-André

encadré 2

Les coordonnées cartésiennes (x,y,z) d'un point d'une hélice continue, de rayon R et de pas P le long de l'axe z (fig. E1a), peuvent s'exprimer en fonction de ses coordonnées cylindriques (R,φ,z) , en choisissant une origine arbitraire (R,φ_0,z_0) sur l'hélice : $x = R \cos(2\pi t/P + \varphi_0)$, $y = R \sin(2\pi t/P + \varphi_0)$, $z = z_0 + t$, où t est la variable de déplacement (parallèle à z) le long de l'hélice. L'amplitude de diffusion $A(\mathbf{Q})$ est proportionnelle à la transformée de Fourier de l'hélice :

$$A(\mathbf{Q}) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[iQ_x R \cos(2\pi t/P + \varphi_0 - \psi) + Q_z t + Q_z z_0] dt$$

où les coordonnées cartésiennes du vecteur d'onde de diffusion $\mathbf{Q}$ sont données par $Q_x = Q_R \cos\psi$, $Q_y = Q_R \sin\psi$, Q_z . En tenant compte de la périodicité de l'hélice, il vient :

$$A(\mathbf{Q}) \propto \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(iQ_z nP) \exp(iQ_z z_0) \int_0^P \exp[iQ_x R \cos(2\pi t/P + \varphi_0 - \psi) + Q_z t] dt$$

soit

$$A(\mathbf{Q}) \propto (2\pi/P) \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp[in(\psi - \varphi_0 + \pi/2)] J_n(Q_R R) \exp(iQ_z z_0) \delta(Q_z - 2\pi n/P)$$

J_n étant la fonction de Bessel cylindrique d'ordre n et $\delta(x)$ la distribution de Dirac. L'intensité diffractée, proportionnelle au carré du module de l'amplitude, $|A(\mathbf{Q})|^2$, s'écrit :

$$I(\mathbf{Q}) \propto (4\pi^2/P^2) \sum_{n=-\infty}^{+\infty} [J_n(Q_R R)]^2 \delta(Q_z - 2\pi n/P)$$

En résumé, l'intensité diffusée dans l'espace réciproque se concentre dans les plans $Q_z = 2\pi n/P$, n étant un entier relatif, car l'hélice est un objet périodique de période P . La figure E1b montre une simulation numérique du cliché de diffraction de l'hélice continue : les maxima d'intensité dessinent une forme en croix de Saint-André.

E1. Hélice continue (a) et son image de diffraction (b).

Le faisceau incident est perpendiculaire à l'axe z . Le maximum d'intensité sur chaque ligne correspond au premier maximum de la fonction de Bessel d'ordre n .

>>>

Alignement des nanotubes

Les nanotubes, objets quasi unidimensionnels, possèdent des propriétés hautement anisotropes. Il est envisagé d'utiliser des tapis de nanotubes de carbone – dans lesquels les nanotubes sont alignés les uns par rapport aux autres, perpendiculairement à la surface sur laquelle ils croissent – dans de nombreux domaines d'applications (membranes de filtration, composants électroniques passifs et actifs, matériaux composites...). Il est fondamental, pour apprécier les performances de ces tapis ou des membranes (tapis imprégnés de polymères), de quantifier l'alignement des nanotubes. La diffraction des rayons X peut être utilisée pour cela...

Rappelons que pour un échantillon sous forme de poudre, où les nanotubes présentent toutes les orientations, le diagramme de diffraction X est isotrope. C'est la raison pour laquelle sur la figure 4b nous avons simplement représenté l'intensité diffusée en fonction du module du vecteur de diffusion. Pour une assemblée de nanotubes parallèles entre eux, l'image de diffraction est anisotrope si ces nanotubes ne sont pas parallèles au faisceau incident (angle α non nul sur la figure 5a). Un dispositif permettant de mesurer l'orientation des nanotubes au sein d'un tapis ou d'une membrane de grande taille a récemment été conçu [13]. Il est schématisé sur la figure 5a. L'anisotropie de l'image de diffraction permet de quantifier l'alignement des nanotubes sur la zone couverte par le faisceau incident, qui est typiquement de 1 mm^2 . L'échantillon est ensuite translaté selon les axes y' et z indiqués sur la figure 5a, ce qui permet d'obtenir la cartographie des orientations des nanotubes, représentée sur les figures 5b et c.

5. Diffraction des rayons X par un tapis ou une membrane de nanotubes alignés.

(a) Principe de l'expérience avec, à droite, une image de diffraction typique (les intensités diffractées les plus élevées sont représentées en rouge). La membrane est tournée d'un angle α autour de l'axe z ; les nanotubes, perpendiculaires en moyenne au plan de la membrane, sont tournés de cet angle α par rapport au faisceau incident, parallèle à x .

(b) Demi-largeur à mi-hauteur de la distribution d'orientations des nanotubes en chaque point de mesure sur la membrane. La membrane fait $100\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur et 15 mm de côté, l'espace entre les nanotubes est rempli par du polystyrène⁽¹⁾.

(c) Illustration visuelle de la distribution d'orientations des nanotubes.

Pour conclure...

Les cristaux sont comme les humains, « ce sont leurs défauts qui les rendent intéressants » disait le physicien anglais Frederick Charles Frank [14]. Nous ne vous avons pas tout dit ! Nous avons parfois un peu abusivement parlé de **diffraction** par les nanotubes, un terme qui s'applique *stricto sensu* pour des matériaux où l'ordre est parfait, à grande distance, plutôt que de diffusion, avec l'observation de modulations d'intensités larges, diffuses sur les images. C'est le cas sur l'image de « diffraction » par une hélice dans les plans perpendiculaires à son axe (encadré 2, fig. E1). L'étude de la diffusion des rayonnements – ou de particules – par la matière nous renseigne non seulement sur l'ordre à grande distance mais aussi sur le désordre, l'ordre à courte distance ou les défauts, qui jouent un rôle fondamental au regard des propriétés, comme le soulignait Frank.

Avec le même formalisme élégant, on décrit la structure des molécules en hélices des biologistes et celle des nanotubes de carbone et d'imogolite, objets d'études des physiciens, des chimistes et des géologues... Nous avons souligné la complémentarité entre la diffusion des électrons, à une échelle locale, qui permet d'étudier un nano-objet unique, et celle des rayons X, sur des volumes plus importants, qui est une méthode d'analyse statistique. Nous espérons avec cet article avoir montré, sur l'exemple des nanotubes, comment la diffusion des rayonnements, qui permet de déterminer la structure, l'organisation et donc les propriétés de nano-objets, est un outil de choix dans le domaine, interdisciplinaire, des nanosciences et des nanotechnologies. ■

(1) Cette membrane a été élaborée par M. Mayne-L'Hermite, P. Boulanger, M. Pineau et coll., au laboratoire Édifices Nanométriques, UMR CEA (NIMBE)/CNRS, à Saclay.

Remerciements

Nous remercions chaleureusement ici tous nos collaborateurs actuels ou passés sur les nanotubes de carbone et sur ceux d'imogolite, en particulier Stéphane Rols, Julien Cambedouzou, Martine Mayne-L'Hermite et son équipe, et Antoine Thill. Merci aussi à Alberto Zobelli, qui a eu la gentillesse de réaliser la figure 1b.

Références

1. A. Authier, *Reflète de la Physique* **39** (2014) 24.
2. W. Cochran et al., *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 581.
3. A.A. Lucas et P. Lambin, *Rep. Prog. Phys.* **68** (2005) 1181.
4. S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56.
5. M. Kociak et al., *Eur. Phys. J. B* **32** (2003) 457.
6. S. Rols et al., *Eur. Phys. J. B* **10** (1999) 263.
7. R. Misuyama et al., *Carbon* **75** (2014) 299.
8. L. Guimarães et al., *ACS Nano*, **1** (2007) 362.
9. C. Mariette et al., résultats non publiés.
10. M.S. Amara et al., *Chem. Comm.*, **49** (2013) 11284.
11. « La lumière synchrotron au service de la science et de la société », *Reflète de la Physique* n°34-35 (2013).
12. M.S. Amara et al., *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014) 9299.
13. P. Launois et al., Brevet CNRS n°1060999, décembre 2010 (extension internationale : décembre 2011)
14. R. Lehoucq, « Les cristaux sont comme les humains... », *Le Monde Science et Techno*, 7 février 2013.