

La diffraction des rayons X

Principes et applications d'une méthode de caractérisation des arrangements atomiques dans les solides cristallisés

Christophe Aronica

Résumé La diffraction des rayons X sur monocristaux est une technique puissante d'analyse des solides cristallisés. Cet article, qui présente quelques éléments théoriques pour mieux appréhender les phénomènes mis en jeu, vise surtout à présenter cette technique expérimentale comme quelque chose d'accessible pour des étudiants ou chercheurs non spécialistes.

Mots-clés Diffraction, rayons X, structure, cristal.

Abstract **X-ray diffraction: principles and applications to characterize atomic distributions in crystallized solids**
X-ray measurement is a very powerful analytic method for crystallized compounds. This article main goal is to expose some theoretical tools in order to understand phenomena involved and how this experimental technique is easy to use for student or non specialized researchers.

Keywords Diffraction, X-ray, structure, crystal.

L'une des questions fréquemment posée par les collégiens est : « Est-il possible de voir les molécules chimiques ? » C'est finalement une question récurrente chez les chercheurs qui souhaitent caractériser au mieux une molécule, un complexe ou un matériau nouveau. Il est bien entendu impossible d'utiliser un microscope, si puissant soit-il. Par contre, on peut utiliser les propriétés physiques des solides cristallisés en appliquant la diffraction. Cette méthode permet de remonter à la structure moléculaire si souvent convoitée. Le but de cet article est de présenter les grandes lignes d'une résolution de structure cristalline ; l'idée étant que chaque chimiste, physicien ou biologiste puisse savoir quelles informations pourront lui être apportées en utilisant cette technique.

Découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques se situent dans une gamme spectrale dont les longueurs d'ondes sont de l'ordre de l'angström (Å). En 1912, Max von Laue mit en évidence que la similitude des longueurs d'ondes des rayons X et des distances interatomiques supposées jouait le même rôle que la lumière vis-à-vis des réseaux optiques et devait donner lieu à un phénomène de diffraction basé sur les mêmes lois que les interférences. En effet, un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions de l'espace. Les distances interatomiques étant de l'ordre de l'angström, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X, un cristal constitue un réseau tridimensionnel qui peut diffracter les rayons X. C'est ainsi qu'en 1913, William Henry et William Lawrence Bragg (père et fils) ont pu déterminer la structure cristalline du chlorure de sodium, et de nombreuses autres structures de sels métalliques suivirent.

Interaction des rayons X avec la matière

Production des rayons X pour la diffraction

La production des rayons X se fait suivant le même processus que pour l'imagerie médicale. Des électrons arrachés à un filament de tungstène chauffé électriquement sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (50 kV) pour bombarder une anticathode (ou anode) qui peut être de nature différente suivant les applications visées (figure 1).

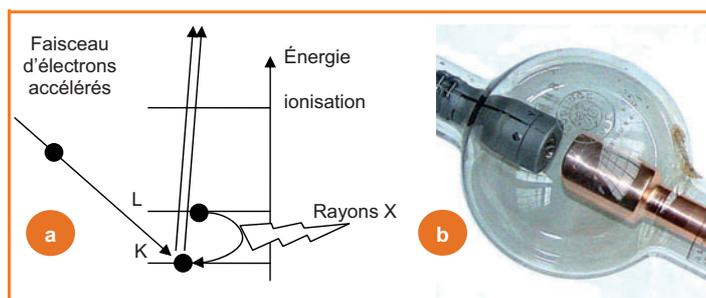


Figure 1 - (a) Phénomènes mis en jeu lors de la production des rayons X dans un tube (b).

Les deux métaux les plus communément utilisés en diffraction des rayons X sont le cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) et le molybdène ($\lambda = 0,709 \text{ \AA}$). Pour avoir une diffraction optimale, il faut utiliser une longueur d'onde ayant le même ordre de grandeur que la taille du réseau (ici l'espace interatomique). Aussi, compte tenu de leur longueur d'onde respective, les sources à base de molybdène sont particulièrement adaptées à la résolution de structures sur monocristal de petites molécules, alors que dans le cas des macromolécules (type

protéine), c'est le cuivre qui est utilisé car il permet une meilleure séparation des tâches de diffraction.

Une autre source de rayonnement X est le synchrotron. En effet, toute particule chargée et accélérée (en mouvement circulaire comme c'est le cas dans un synchrotron) émet un rayonnement électromagnétique continu (le rayonnement synchrotron) qui couvre une large gamme de fréquences, allant de l'ultraviolet lointain au rayon X, avec à chaque fois une intensité dépassant largement celle des autres sources. L'usage d'un tel instrument est réservé aux cas les plus difficiles nécessitant soit une très bonne résolution pour mettre en évidence des détails très fins, soit pour caractériser des cristaux aux dimensions très faibles (de l'ordre du micromètre).

Diffraction des rayons X

Réseau cristallin et réseau réciproque

Un solide cristallisé peut être vu comme un réseau infini se propageant dans les trois directions de l'espace. Ce réseau peut donc être défini par ce qui est appelé une maille en cristallographie, c'est-à-dire l'association d'un trièdre de vecteurs et de nœuds qui définissent la position des motifs chimiques se répétant dans l'espace. Ainsi, une maille élémentaire d'un cristal est déterminée par un trièdre formé par trois vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} faisant entre eux les angles α , β et γ (figure 2a).

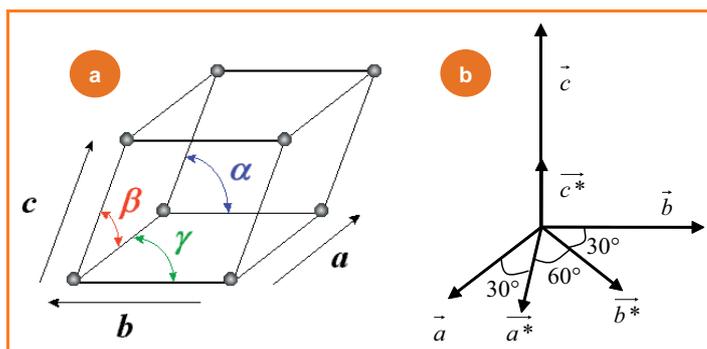


Figure 2 - (a) Maille cristalline (a , b , c , α , β , γ), (b) réseau direct associé \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} et réseau réciproque \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* dans le cas d'un système hexagonal ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$).

Le pavage des nœuds dans l'espace est représenté par les vecteurs « rangées » définis par $\vec{n} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ (u , v et w étant des entiers). À ce réseau direct correspond un réseau réciproque : les vecteurs \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* tels que $\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1$, $\vec{b} \cdot \vec{a}^* = 0$, $\vec{c} \cdot \vec{a}^* = 0$, $\vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0$, $\vec{b} \cdot \vec{b}^* = 1$, $\vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0$, $\vec{a} \cdot \vec{c}^* = 0$, $\vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0$, $\vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$. De la même manière, les vecteurs « rangées » du réseau réciproque sont $\vec{n}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ (h , k et l étant des entiers, appelés indices de Miller). En conséquence, un vecteur « rangée » du réseau réciproque est normal à un plan réticulaire (c'est-à-dire un plan passant par plusieurs nœuds) du réseau direct. Ce sont ces plans réticulaires que nous allons ensuite considérer dans le phénomène de diffraction.

Les différents vecteurs des deux réseaux sont représentés figure 2b pour le cas particulier d'un système hexagonal. On peut vérifier par exemple que le vecteur \vec{a}^* est perpendiculaire au plan réticulaire (\vec{b} , \vec{c}).

Loi de Bragg

La figure 3 représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres des éléments (atomes ou molécules),

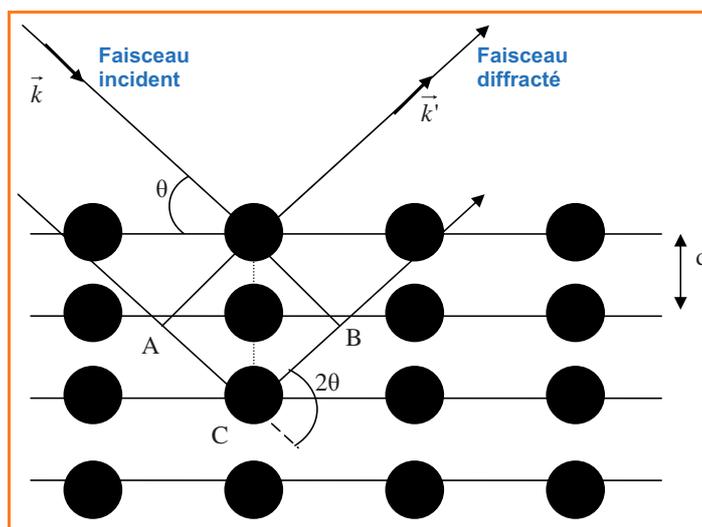


Figure 3 - Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés de la distance d .

espacés d'une distance d . La répétition périodique tridimensionnelle de ces éléments appelés nœuds y est symbolisée par les disques noirs. L'angle de Bragg, θ , détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur les plans réticulaires. Notons que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $AC + CB = 2d \sin\theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier p de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = p\lambda \quad (1)$$

Conditions de Laue

Dans le cas général, on détermine un rayon incident arrivant sur un nœud par son vecteur d'onde \vec{k} (de norme $1/\lambda$). Le rayon diffusé par ce nœud dans la direction d'observation (vecteur unitaire \vec{u}) a un vecteur d'onde $\vec{k}' = \|\vec{k}\|\vec{u}$. Comme l'interaction entre un photon X et la particule du nœud est élastique, les photons diffusés sont de même énergie que les photons incidents et les vecteurs d'onde \vec{k} et \vec{k}' ont la même norme. Le vecteur de diffusion est défini par $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$. La différence de chemin optique entre deux rayons X émergents après diffusion sur deux nœuds différents localisés en \vec{r}_1 et \vec{r}_2 est égale à $\vec{K} \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$. En remarquant que tous les vecteurs qui ont des nœuds aux deux extrémités \vec{r}_1 et \vec{r}_2 constituent justement l'ensemble des vecteurs \vec{n} du réseau direct, on traduit la condition d'interférences constructives en écrivant que le produit scalaire $\vec{K} \cdot \vec{n}$ est un entier.

Autrement dit, il faut que \vec{K} soit un vecteur \vec{n}^* du réseau réciproque : $\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$. C'est ce qu'expriment les conditions de diffraction de Laue :

$$\begin{aligned} \vec{K} \cdot \vec{a} &= h \\ \vec{K} \cdot \vec{b} &= k \\ \vec{K} \cdot \vec{c} &= l \end{aligned} \quad (2)$$

Expérimentalement, la position des pics de diffraction observés nous permet de déterminer les vecteurs du réseau réciproque, et donc de décrire la maille cristalline.

Analyse des tâches de diffraction

L'intensité du signal lumineux diffracté est importante à analyser. En effet, cette intensité est le carré d'une fonction

complexe appelée facteur de structure, dont la valeur est directement liée aux coordonnées et à la nature atomique de tous les atomes présents dans la maille.

Les taches de diffraction contiennent donc à chaque fois plusieurs informations. Tout d'abord, leurs positions permettent de remonter aux paramètres de maille (a , b , c , α , β , γ), et ainsi à la symétrie générale du problème. Il sera donc possible de définir quels sont les éléments de symétrie présents dans la maille tels que les miroirs, un centre d'inversion, un plan de glissement... L'association de ces éléments de symétrie entre eux s'appelle le groupe d'espace ; il en existe 230 au total. Dans un second temps, les intensités sont corrélées à la nature des atomes et permettent donc de caractériser le motif constitutif du réseau cristallin.

Détermination structurale

Nature de l'échantillon

Les outils théoriques de description d'un cristal et de ses interactions avec les rayons X ayant été mis en place, nous allons maintenant montrer en détail la mise en œuvre expérimentale pour la résolution de structures. Selon la nature de l'échantillon à analyser, on parle soit de monocristal (dimension de l'ordre de 0,1 mm), soit de poudre cristalline (ensemble de cristaux microscopiques). L'exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X produit une image constituée de taches de diffraction bien définies (*figure 4a*). Les nombreuses orientations des petits cristaux d'une poudre produisent un très grand nombre de taches groupées en cercles concentriques autour du point $\theta = 0$, du fait de la symétrie de révolution autour de la direction du faisceau incident (*figure 4b*).

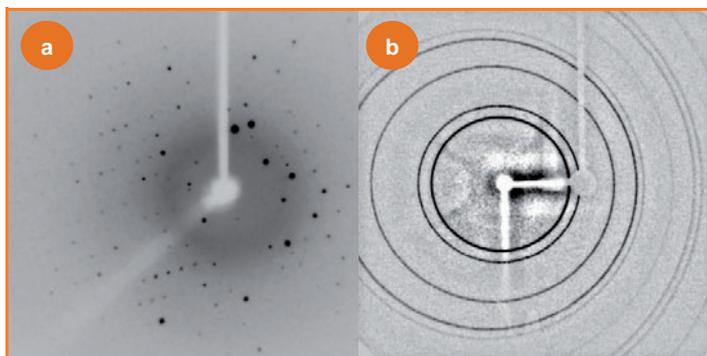


Figure 4 - Images obtenues lors de l'exposition (a) d'un monocristal et (b) d'une poudre cristalline à un faisceau de rayons X.

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre sont actuellement très répandues dans les laboratoires de recherche et de caractérisation. En effet, une simple mesure permet d'effectuer une reconnaissance de phase. C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (« powder diffraction file ») de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 600 000 diagrammes de référence. On peut ainsi rapidement vérifier un résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés...) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau composé. Cette technique permet donc d'avoir la carte d'identité du produit par comparaison avec une base de

données. La diffraction des rayons X sur monocristaux permet quant à elle d'aller plus loin dans la caractérisation des solides cristallisés.

Les monocristaux

Un monocristal est composé d'un seul arrangement périodique du même motif, tandis que les cristaux usuels sont constitués d'un amoncellement irrégulier de nombreux monocristaux.

Les cristaux étant des systèmes anisotropes compte tenu de leurs paramètres de maille différents (hormis dans le cas du cubique qui est isotrope), ils ont une direction privilégiée pour la propagation de la lumière : c'est ce qui provoque le phénomène de biréfringence. Par exemple, la *figure 5* montre que la lumière polarisée est déviée à la traversée d'un monocristal.

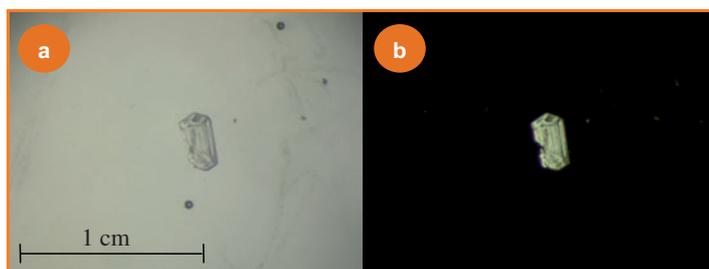


Figure 5 - Monocristal vue en transmission sous lumière normale (a) et polarisée (b).

Nous nous servons du phénomène de biréfringence pour faire une première sélection parmi les cristaux synthésés et déterminer visuellement les monocristaux les plus adaptés à la mesure.

La technique

Le cristal sélectionné est monté sur le diffractomètre, soit à l'aide d'un lasso (*figure 6a*), soit à l'aide de pâte à modeler pour les plus gros monocristaux (de l'ordre du cm) (*figure 6b*). L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique, ce qui va permettre de faire tourner le cristal dans les trois dimensions et ainsi de faire varier l'angle θ . Si le cristal est sensible à l'air, on l'insère dans un tube capillaire rempli de sa solution mère afin d'éviter tout contact avec l'oxygène et l'humidité de l'air. On peut également envoyer un flux d'azote liquide grâce à une canne de réfrigération pour travailler à la fois à basse température et sous atmosphère inerte (*figures 6b et 7*).

La résolution de structure

Les taches de diffraction observées correspondent à l'ensemble des directions des vecteurs \vec{k} satisfaisant les conditions de Laue (voir précédemment). Dans l'espace du réseau réciproque, on définit une sphère de rayon $1/\lambda$ centrée sur le cristal, appelée sphère d'Ewald. Selon la direction de diffraction par rapport au réseau du cristal, la sphère d'Ewald intercepte différents nœuds du réseau réciproque. À chaque coïncidence, le vecteur de diffusion \vec{K} est égal à un vecteur $n\vec{s}$ du réseau réciproque et il se forme alors une tache de diffraction dans la direction correspondante (*figure 8*).

Le traitement numérique des positions observées des taches de diffraction et de leurs intensités permet de remonter

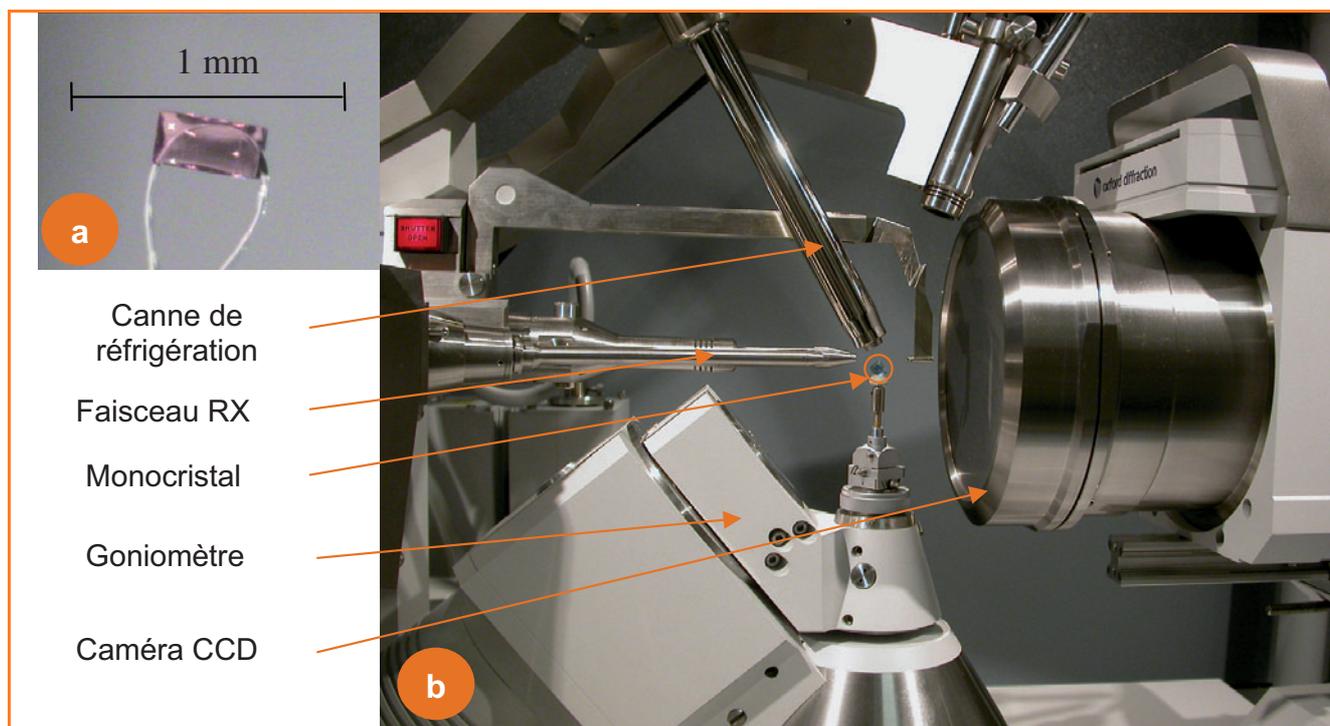


Figure 6 - Monocrystal monté sur un lasso (a) ou sur de la pâte à modeler (b) sur le diffractomètre.



Figure 7 - Vue d'ensemble du dispositif.

à la structure complète de la molécule. Il faut donc enregistrer un grand nombre de taches pour couvrir au maximum l'ensemble des directions de diffraction.

La distribution des taches de diffraction permet de caractériser les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), et donc de déterminer la nature du système cristallin ainsi que le groupe d'espace. De l'intensité des différentes taches lumineuses, on déduit le module du facteur de structure, ce qui permet de remonter à la structure du motif de diffraction. Toutefois, l'information liée à la phase du nombre complexe est inaccessible en pratique, c'est ce que l'on appelle le problème des phases. La résolution n'est donc possible que parce que le système est surdimensionné, c'est-à-dire qu'il y a plus d'équations (qui sont ici les intensités diffractées) que

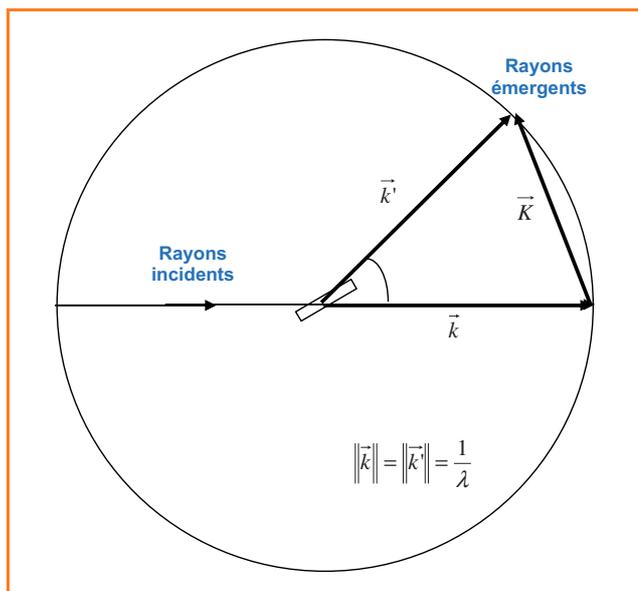


Figure 8 - Sphère d'Ewald et vecteur de diffusion \vec{K} .

d'inconnues (les coordonnées de chaque atome dans la maille et leur nature). Dans le cas de petites molécules, la quantité d'informations mesurées (intensité et position des taches) est suffisante pour s'affranchir de ce problème via des calculs directs ou la méthode de Patterson. Ces modes de traitements permettent d'associer aux figures de diffraction observées des cartes de répartition des densités électroniques qui reflètent la topologie structurale sans qu'apparaissent les liaisons chimiques. L'association de cette topologie à la nature et la position des atomes présents dans la maille se fait grâce à des logiciels de représentation graphique.

L'exemple présenté *figure 9* montre comment on peut ainsi dessiner en trois dimensions la structure d'une molécule constituant un motif cristallin.

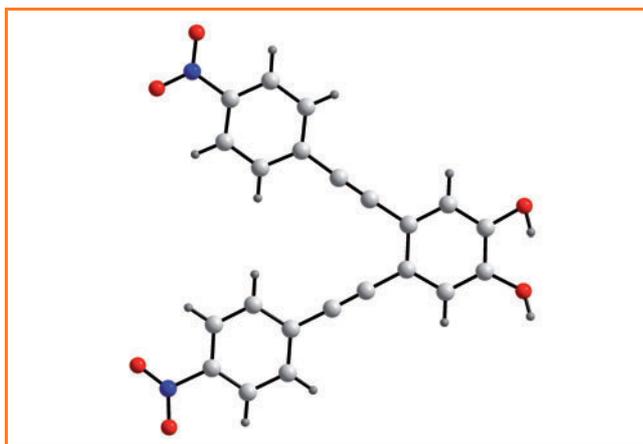


Figure 9 - Structure complète d'une molécule de type catéchol.
En gris : atomes d'hydrogène ; en blanc : carbone ; en rouge : oxygène ; en bleu : azote.

Il faut alors avoir un avis critique sur la qualité de la mesure en comparant les facteurs de structure observés (F_o) et calculés (F_c). Pour ce faire, on cherche à minimiser l'écart $R(F)$ qui doit atteindre environ 5 %.

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

Il est bien entendu nécessaire de toujours garder un sens chimique pour discuter de la vraisemblance des agencements de la structure déterminée.

En résumé, les étapes de résolution complète d'une structure sont les suivantes :

- sélectionner un cristal de bonne qualité,
- centrer le cristal pour pouvoir explorer toutes les directions de l'espace,
- déterminer la maille élémentaire en enregistrant environ dix images,
- acquérir les données complètes,
- traiter numériquement les mesures,
- générer le fichier des informations cristallines (« crystallographic informations file », appelé fichier CIF).

L'avènement de l'informatique a permis de considérablement optimiser cette technique. Là où il y a 40 ans il fallait un an pour déterminer une structure relativement simple (une dizaine d'atomes), nous pouvons aujourd'hui résoudre une structure par jour pour des molécules de plusieurs dizaines d'atomes. Les structures plus complexes comme les protéines nécessitent toujours un travail plus approfondi et des diffractomètres présentant certaines spécificités.

L'ensemble des étapes de résolution d'une structure, ainsi que différentes animations et illustrations en trois dimensions sont disponibles en ligne*.

Conclusion

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet de déterminer la position atomique, mais très lourde car elle nécessite l'obtention de monocristaux. À l'heure actuelle, différents groupes de recherche dans le monde résolvent des structures à partir de poudres cristallines et non de monocristaux. Cependant, à l'inverse d'une mesure faite sur monocristal dont on peut aisément extraire la structure, dans le cas des mesures sur poudre le travail de traitement dépend de nombreux paramètres dont

l'issue n'est pas prévisible. Cette technique n'est pas encore utilisable pour la résolution de structures trop grosses, même s'il est aujourd'hui possible de résoudre des structures comptant 55 sites cristallographiques. Elle n'en est donc plus à ses balbutiements mais en développement constant, ce qui montre que la cristallographie, loin d'être une science morte traitée de manière routinière, est au contraire une science à part entière au service de différentes communautés de scientifiques.

Une autre technique de diffraction est également employée sur les poudres : la diffraction électronique à haute résolution. Dans ce cas, il est possible de résoudre des structures à partir de nanoparticules. Le problème de l'obtention de monocristaux se pose donc de moins en moins, même si cette technique est réservée à quelques spécialistes. C'est en tout cas une perspective pour accéder à la structure cristalline des solides qui reste une étape indispensable à tous pour comprendre des propriétés physico-chimiques.

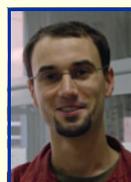
Toutefois, cela ne s'applique qu'aux composés cristallins. Aussi, des techniques de résolution à partir de poudre amorphe par mesure RMN sont en voie de développement mais nécessitent encore l'utilisation des paramètres mesurés par diffraction des rayons X. De plus, les séquences RMN ne sont pas encore systématiques et chaque nouveau composé est un nouveau défi à relever qui, là encore, reste l'affaire de spécialistes. La contrainte est cette fois d'avoir au sein des édifices à caractériser de noyaux détectables en RMN, et la restriction réside ici dans le fait que seules les interactions à courtes distances sont prises en compte, rien n'étant mesuré à longues distances.

Le développement de ces techniques, si pointues soient-elles, permet aux utilisateurs de garder l'espoir d'avoir des résolutions de structure sur des systèmes de plus en plus complexes. Cependant, elles ne permettront certainement pas au plus grand nombre de pouvoir résoudre seuls leurs problèmes structuraux.

Aussi la détermination des structures par diffraction des rayons X sur monocristaux peut être vue comme une étape vers des techniques encore plus performantes, mais surtout, elle n'est plus réservée aux seuls cristallographes. L'automatisation des appareillages ainsi que leur puissance de détection font qu'il est maintenant possible de se former à cette technique avec un minimum de connaissances théoriques. Alors que cette matière est trop souvent présentée comme ardue et nécessitant une bonne vision dans l'espace, tous les chimistes et physiciens peuvent actuellement se former à la cristallographie et résoudre de manière autonome beaucoup de leurs propres structures • ce qui est toujours très satisfaisant.

Il est donc aujourd'hui possible pour ceux qui s'en donnent la peine, d'apprendre comment en partant d'un cristal, on arrive à une visualisation tridimensionnelle des édifices atomiques.

*http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/XML/db/csp physique/metadata/LOM_CSP_Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml
<http://cdalpha.univ-lyon1.fr>



Christophe Aronica

est enseignant en classe préparatoire intégrée de l'École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon*, ancien agrégé préparateur de l'École Normale Supérieure de Lyon.

* Lycée des Chartreux, Classe préparatoire intégrée à CPE Lyon, 8 place Abbé Larue, F-69005 Lyon.
Courriel : christophe.aronica@gmail.com