

LA CRISTALLOGRAPHIE

La cristallographie est la science la plus puissante pour étudier la structure de la matière cristalline à l'échelle atomique. Elle s'appuie sur le phénomène physique de diffraction des ondes électromagnétiques (rayons X), des neutrons ou des électrons. Grâce aux informations qu'elle apporte, la cristallographie est indispensable à de nombreuses disciplines, de la physique à la chimie, en passant par la biologie, et permet la conception de matériaux aux propriétés maîtrisées. Voici l'exemple du fonctionnement d'un diffractomètre à rayons X.

Sources de rayons X

Les études cristallographiques mettent généralement en œuvre des rayons X monochromatiques, c'est-à-dire présentant une seule longueur d'onde. Ils sont produits soit par des tubes sous vide, dispositifs de petite taille accessibles en laboratoire, soit par un grand instrument, le synchrotron. Avec ce dernier, la gamme de longueurs d'onde disponibles est plus large et le rayonnement très intense.

Rayons X

Longueur d'onde : 0,1 Å à 100 Å ;
Fréquence : $3 \cdot 10^{16}$ Hz à $3 \cdot 10^{19}$ Hz ;
Énergie du photon : 124 eV à 124 keV

Diffraction des rayons X

Le faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon monocristallin placé au centre du diffractomètre. Un goniomètre permet de donner à l'échantillon toute orientation souhaitée et de mesurer les angles correspondants. Pour chaque position du cristal, le faisceau « rebondit » sur les plans atomiques, comme sur un miroir. Les ondes réfléchies dans toutes les directions interfèrent selon deux cas de figure :

- 1) elles sont en phase (~~~~) et donnent naissance à une tache de diffraction caractéristique sur le détecteur ;
- 2) elles ne sont pas en phase (X X X) et aucune tache n'apparaît.

À savoir : $2d \sin \theta = \lambda$

Une tache de diffraction apparaît à l'angle θ lorsque cette équation, établie par W. L. Bragg, est vérifiée. Dans cette loi qui modélise la diffraction des ondes par un cristal, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X, θ est l'angle entre le faisceau et une famille de plans atomiques parallèles et d est la distance entre ces plans atomiques.

Diffractogramme et réseau réciproque

L'ensemble des ondes diffractées, enregistrées autrefois sur plaques photographiques et aujourd'hui sur détecteur CCD ou CMOS, forme le diffractogramme. Il permet de construire le réseau réciproque qui est une représentation « à l'envers » du réseau régulier du cristal : ce qui est petit devient grand, et inversement. Par exemple, des plans atomiques serrés dans le cristal donnent naissance à des taches éloignées de l'origine sur le diffractogramme.

Interprétation de l'expérience de diffraction

Dans une première étape, la géométrie et les symétries du réseau cristallin sont élucidées à partir de la position et de l'intensité des taches de diffraction. L'étape suivante consiste à retrouver les « phases » associées à ces intensités, qui ont été perdues lors de l'expérience de diffraction mais peuvent être récupérées par des méthodes statistiques. Enfin, des techniques d'affinement et de transformation de Fourier (fonction mathématique) permettent de déterminer la position exacte des atomes et de reconstituer l'ensemble de la structure du cristal.