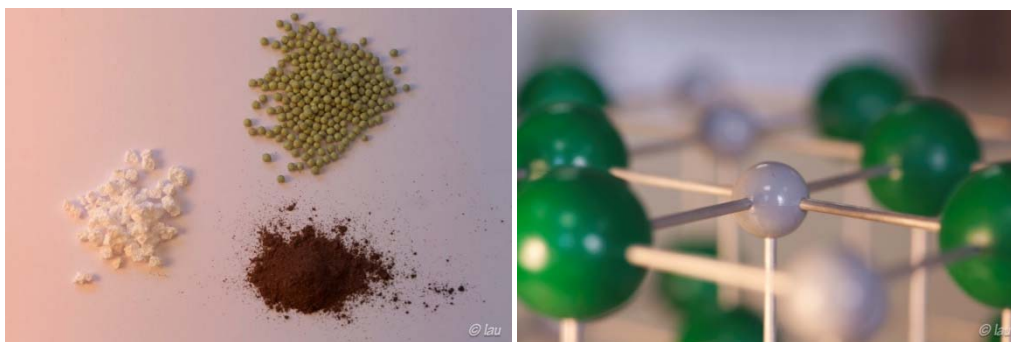


## Pensez à la Diffraction des Rayons X (DRX) pour caractériser vos matériaux et vos molécules

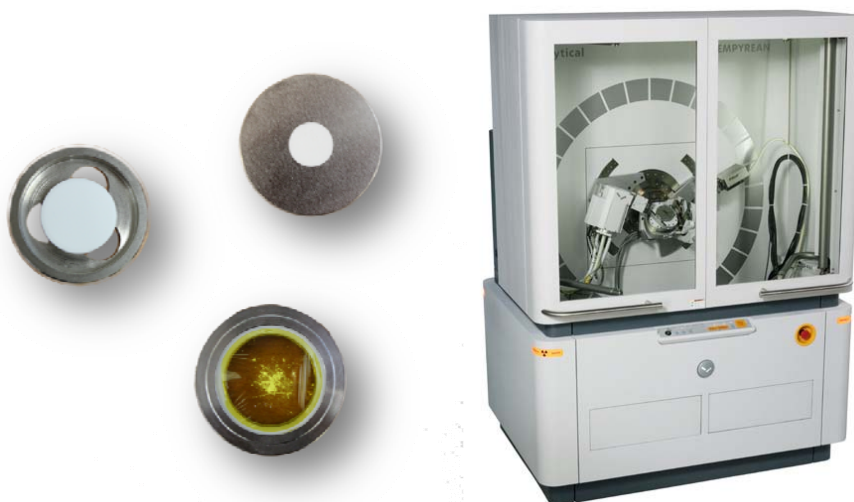
Complément indispensable de l'analyse chimique élémentaire dans le cadre de l'identification de composés, la diffraction X permet la caractérisation fine des matériaux cristallisés massifs ou sous forme de poudre: métaux, minéraux, céramiques, composés pharmaceutiques, complexes organométalliques, matériaux métallo-organiques...



### Principe

Moins connue que les applications de rayonnement X en radiographie ou en analyse chimique (fluorescence), la diffraction X permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des atomes au sein d'un matériau cristallisé. Le type d'arrangement géométrique 3D (réseau) et les distances entre atomes (taille de la maille, typiquement de quelques Å) constituent schématiquement une carte d'identité "unique" pour chaque composé.

Le principe simplifié est le suivant: un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques, suivant la loi de Bragg. L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification du (ou des) composé(s) en présence.



## Identifiez les composés contenus dans vos matériaux

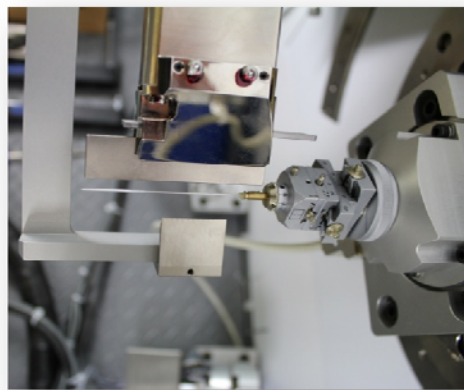
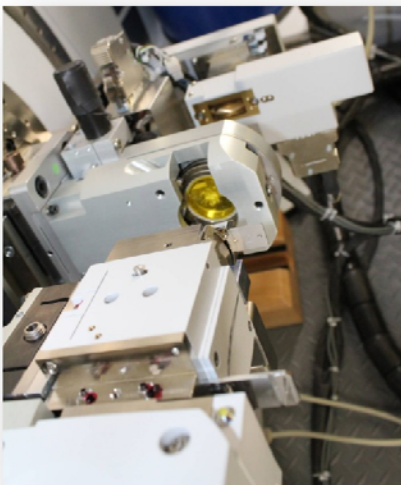
L'application principale de l'analyse par diffraction X est l'analyse qualitative de composés purs ou de mélanges.

L'analyse chimique élémentaire permet de préciser quels sont les atomes contenus dans un matériau, mais ne permet pas de préciser comment ces atomes sont liés entre eux. Par exemple, une analyse chimique indiquant la présence de fer (Fe), aluminium (Al) et oxygène (O) ne permet pas de savoir si le matériau est constitué d'oxyde de fer et d'aluminium, ou de fer et d'oxyde d'aluminium, ou tout autre combinaison possible à partir de ces 3 éléments. L'atout majeur de la diffraction X est de "visualiser" directement les composés et leur formule chimique.

De plus, certaines compositions chimiques identiques peuvent exister sous différentes formes cristallographiques (polymorphisme). C'est le cas par exemple du dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) qui existe principalement sous 3 formes cristallographiques : quartz, cristobalite ou encore tridymite. Dans chaque cas, les propriétés physico-chimiques sont différentes.

Il en est de même pour les aciers avec les phases austénitiques, ferritiques ou martensitiques. Mais c'est particulièrement dans le domaine pharmaceutique que la vérification de la forme cristalline d'un principe actif est cruciale, les propriétés chimiques du polymorphe effectivement présentes dans une formulation pouvant orienter l'efficacité du médicament.

En fonction de la composition chimique de la matrice, la limite de détection (LD) varie. Dans certains cas, il est possible de détecter la présence d'impuretés à des taux de concentration de l'ordre de 1 à 2 %, ce qui permet, par exemple, l'identification de polluants dans un matériau supposé pur.



## Analysez quantitativement vos mélanges

Dans les cas favorables, lorsque tous les composés sont bien identifiés, il est possible de réaliser des analyses semi-quantitatives à quantitatives pour déterminer les concentrations des composés présents dans des mélanges. Il est ainsi possible de déformuler un matériau et de doser les phases majeures ainsi que certaines impuretés.

Les études quantitatives s'éloignent des techniques "presse-bouton" et nécessitent une préparation soignée du matériau (tamisage des poudres, mises en place sur le porte-échantillon) et des conditions d'analyse spécifiques (rapport signal / bruit optimisé, porte-échantillon tournant, analyse en capillaire pour limiter les orientations préférentielles, porte-échantillon zéro bruit de fond ou en transmission pour de faibles quantités de produits (quelques dizaines de mg)).

Welience Pôle Matériaux utilise différentes techniques d'exploitation quantitative telles que l'affinement de diffractogramme par méthode Rietveld, courbes d'étalonnages ou encore méthode des ajouts dosés.

Le % de matière amorphe (non cristallisée) contenue dans un matériau peut également être estimé à partir de méthodes spécifiques validées dans notre laboratoire.

Pour certains mélanges complexes, l'utilisation conjointe de la diffraction X, de l'analyse chimique élémentaire et de techniques d'analyse thermique, telles que la TGA\* et la DSC\*\*, permet de garantir la meilleure précision possible et d'éviter certaines erreurs de mesure (liées à de fortes orientations préférentielles par exemple).

\* ThermoGravimetry Analysis

\*\* Differential Scanning Calorimétry

## Aller plus loin dans la recherche d'informations physicochimiques

Les applications à base de diffraction X sont nombreuses et permettent de préciser des propriétés et comportements variés.

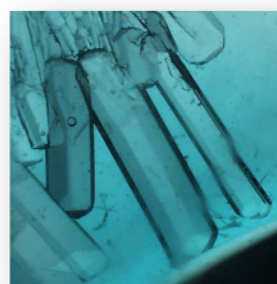
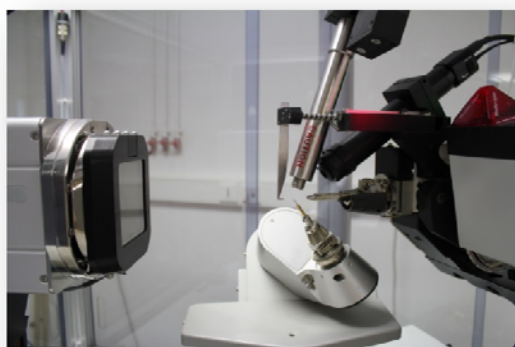
Nous réalisons au laboratoire, dans le cadre de programmes de recherche ou lors de prestations ponctuelles des mesures permettant de caractériser les transitions de phase en température et sous atmosphère contrôlée, mesurer le taux de cristallinité d'un matériau, et également accéder à la taille des cristallites.

Nous pouvons effectuer des mesures à basse température (jusqu'à  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sous vide ou sous atmosphère contrôlée ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  ou mélange de gaz). L'analyse d'échantillons sensibles à l'humidité est également réalisable.

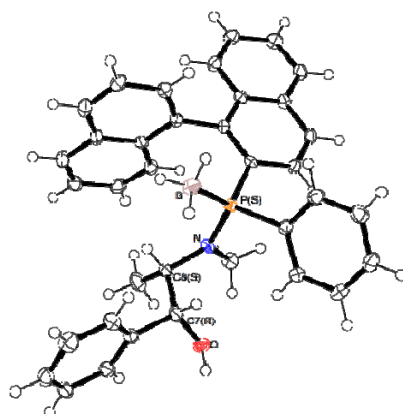
De nombreux accessoires nous permettent aujourd'hui d'analyser des très faibles quantités de produit (100 mg) et dans certains cas pour de petites molécules (25 à 30 atomes), nous pouvons remonter à la structure tridimensionnelle de la structure à partir de poudre cristalline.

## Aller plus loin dans la détermination structurale

L'analyse des cristaux par diffraction de rayons X est aussi appelée radiocristallographie, car elle permet de caractériser des cristaux et de connaître leur structure, on travaille alors en général avec des monocristaux (0,3 à 0,05 mm).



C'est aussi un outil de chimie, très utilisé en chimie organique pour déterminer la structure des molécules. Dans ce cadre, un monocristal de la molécule est mis dans un faisceau de rayons X monochromatiques et la diffraction observée pour différentes positions du cristal dans le faisceau de rayons X (manipulé par un goniomètre) permet de déterminer non seulement la structure du cristal, mais aussi, et surtout la structure de la molécule. Cette technique permet d'obtenir une image tridimensionnelle de la molécule, de voir toutes les interactions interatomiques et de déterminer sans ambiguïté la configuration absolue d'un composé chiral.



## Nos équipements

Diffractionmètre Panalytical Empyrean (mesures avec les rayonnements  $\text{CuK}\alpha_{12}$  ou  $\text{CuK}\alpha_1$  seul possible)

Diffractionmètre Nonius Kappa APEX II (anticathode Mo)

## Exemples de réalisation

Contrôle des composés présents dans des substituts osseux et dosage des phases impures

Mise en évidence d'austénite résiduelle ou de martensite d'écroutissage dans les aciers

Déformulation de matériaux cimentaires et de matériaux géologiques

Mise en évidence de polymorphisme dans les principes actifs pharmaceutiques

Identification de produits inconnus

Détermination structurale sur monocristal ou sur poudre de nouvelles molécules pharmaceutiques