



La cristallographie aux rayons X

William Clegg

Traduction : Julien Robert-Paganin

Original English
language edition by

OXFORD
UNIVERSITY PRESS

edp sciences

"X-ray Crystallography", 2nd Edition, was originally published in English in 2015. This translation is published by arrangement with Oxford University Press. EDP Sciences is solely responsible for this translation from the original work and Oxford University Press shall have no liability for any errors, omissions or inaccuracies or ambiguities in such translation or for any losses caused by reliance thereon.

© William Clegg 2015.

L'auteur a fait valoir ses droits moraux.

Imprimé en France

ISBN (papier) : 978-2-7598-2110-5 - ISBN (ebook) : 978-2-7598-2226-3

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2018

Avant-propos

Je suis heureux que mon manuel de chimie d'Oxford (1998), *Détermination de structure cristalline*, continue d'être recommandé et utilisé comme un texte de référence dans de nombreux cours de chimie dans le monde. Après 16 ans, il est cependant assez daté. Une des raisons pour laquelle la cristallographie aux rayons X est un sujet qu'il est important de présenter aux étudiants en chimie, avec les autres techniques structurales, est qu'elle joue un rôle majeur dans la recherche moderne, fournissant des informations sur les détails qu'on ne peut obtenir autrement, à la fois des structures moléculaires et des réseaux étendus dans l'état solide. Étant un domaine de recherche à grande échelle, la cristallographie connaît constamment d'énormes développements dans la compréhension de ses principes fondamentaux et dans leur application pratique dans de nombreuses sciences physiques et biologiques, mais aussi en ingénierie. À juste titre au cours de cette année internationale de la cristallographie (IYCr 2014), je suis reconnaissant envers Alice Roberts et les autres personnes de l'OUP pour l'invitation à fournir une édition revue, étendue et mise à jour, avec le nouveau titre *Cristallographie aux rayons X*.

Des quatre chapitres originaux, le premier est celui qui a connu le moins de changements, puisque les principes fondamentaux de la cristallographie aux rayons X restent tels qu'ils sont. J'ai principalement remplacé les différents exemples, et j'ai mis à jour la partie concernant les sources de rayons X. Le chapitre 2 a été rééquilibré entre les vieilles expériences avec des diffractomètres à films photographiques et sériés et les détecteurs de zone qui sont maintenant utilisés en routine et améliorés. De nouvelles méthodes de résolution et d'affinement des structures cristallines ont été incluses, avec une brève évocation des problèmes et de comment on peut les résoudre. La déposition et l'archivage des structures cristallines sont aussi décrits dans cet ouvrage. J'ai remplacé toutes les études de cas dans le Chapitre 3 par des exemples plus récents, en m'assurant que tous les points du Chapitre 2 soient illustrés par au moins un exemple. Dans ce chapitre et dans les autres, les références entières sont données pour les structures prises en exemple, elles ont d'ailleurs toutes été publiées. Les données et les résultats ont été mis en ligne afin qu'ils puissent être analysés en détail par les enseignants et les étudiants. Les sujets en lien avec la diffraction des neutrons et la diffraction des poudres restent généralement inchangés dans le Chapitre 4, mais ils ont été complétés par une partie sur la cristallographie des macromolécules biologiques et une brève description de la prédiction de structures cristallines. Un glossaire englobant tous les termes est fourni. Chaque chapitre comprend des

exercices pour le lecteur, les réponses aux questions de ces exercices sont disponibles en ligne.

Je remercie l'équipe éditoriale de l'OUP pour ses conseils, son assistance et sa patience, je remercie mes collaborateurs et mes collègues pour les projets de recherche qui ont fourni les exemples et les études de cas de cet ouvrage. Je remercie enfin le Dr Ehmke Pohl de l'université de Durham pour ses suggestions afin d'améliorer la section sur la cristallographie des macromolécules.

Bill Clegg
Newcastle upon Tyne,
Septembre 2014

Sommaire

Avant-propos	iii
1. Aspects fondamentaux de cristallographie aux rayons X	1
1.1. Introduction	1
1.2. Comparaison de la cristallographie avec les autres techniques de détermination structurale	1
1.3. L'analogie de l'œil et du microscope	4
1.4. Principes fondamentaux de l'état cristallin	7
1.5. Diffraction des rayons X par les molécules et par les cristaux	13
1.6. Géométrie et symétrie de la diffraction des rayons X	19
1.7. Les intensités des rayons diffractés	25
1.8. Les sources de rayons X	29
1.9. Résumé	32
1.10. Exercices	32
2. La cristallographie aux rayons X en pratique	35
2.1. Introduction	35
2.2. La préparation et la sélection des échantillons	35
2.3. Mesure des figures de diffraction	38
2.4. Obtenir la géométrie et la symétrie de la maille	41
2.5. La mesure des intensités	42
2.6. Réduction de données	43
2.7. Résolution de structure	45
2.8. Compléter la structure basique	56
2.9. Affiner la structure	59
2.10. Désordre, macle et la détermination de la « structure absolue »	62
2.11. Présenter et interpréter les résultats	68
2.12. Archiver et présenter les structures cristallines	70
2.13. Résumé	74
2.14. Exercices	75
3. Études de cas de cristallographie aux rayons X	77
3.1. Introduction	77
3.2. Étude de cas 1 : un complexe de thiolate de mercure	77

3.3.	Étude de cas 2 : un complexe chiral de rhodium solvaté	82
3.4.	Étude de cas 3 : des microcristaux d'un composé organique chiral	87
3.5.	Étude de cas 4 : chaîne de coordination de métal	91
3.6.	Étude de cas 5 : un palladium en complexe avec une phosphine volumineuse pour des études de catalyse	95
3.7.	Résumé	98
3.8.	Exercices	98
4.	Sujets associés	101
4.1.	Introduction	101
4.2.	Diffraction de neutrons par un cristal unique	101
4.3.	Diffraction par des échantillons en poudre	105
4.4.	Cristallographie des macromolécules biologiques	107
4.5.	Prédiction de structure cristalline	112
4.6.	Résumé	113
4.7.	Exercices	114
	Glossaire	117
	Bibliographie	123
	Index	125



Aspects fondamentaux de cristallographie aux rayons X

1.1. Introduction

Ce livre a pour objectif d'apporter une initiation à la technique de résolution de structure par **cristallographie aux rayons X** aux étudiants en chimie. Il n'a pas été conçu comme un manuel pratique pour les chercheurs du domaine. L'approche choisie est d'introduire les principes et les concepts fondamentaux, de montrer comment ils sont utilisés en pratique, et ensuite d'illustrer avec des cas concrets dans des études. Quelques sujets relatifs à la cristallographie sont discutés dans le dernier chapitre.

Le premier chapitre décrit l'importance de la cristallographie aux rayons X dans la chimie moderne, explique les bases théoriques par une analogie optique, expose les propriétés principales des matériaux cristallins – en particulier les aspects de symétrie –, et fournit une explication basique du phénomène de diffraction. Trois propriétés importantes de la figure de diffraction d'un cristal unique sont examinées et sont reliées à la structure cristalline : la géométrie de la diffraction, la symétrie observée dans la figure de diffraction et la variation d'intensité dans les mesures de diffraction discrète. Les détails mathématiques ne sont pas approfondis et sont illustrés à l'aide de graphiques qui sont commentés dans le texte. En dernier lieu, une brève description des sources de rayons X disponibles est faite.

La plupart des structures utilisées comme illustration dans cet ouvrage ont été publiées et enregistrées dans la base de données structurale de Cambridge (CSD pour *Cambridge Structural Database*, les bases de données sont évoquées dans le Chapitre 2). Dans chaque cas, une référence dans la littérature est donnée en plus du numéro d'entrée **REFCODE** dans la CSD. Les résultats et les fichiers sont disponibles en ligne et permettent aux étudiants et aux enseignants de les étudier en détail.

1.2. Comparaison de la cristallographie avec les autres techniques de détermination structurale

La connaissance de la structure des matériaux moléculaires et non moléculaires est l'un des objectifs fondamentaux de la chimie et est essentielle pour une bonne compréhension des propriétés physiques et chimiques des matériaux. Le terme de « structure » a de nombreuses significations : ici nous le définissons comme les positions relatives des atomes ou des ions qui constituent la substance considérée. Par conséquent, il s'agit d'une description géométrique en termes de longueurs et d'angles de liaison, d'angles de torsion et d'autres mesures de conformation. Cela comprend également des mesures de distances et d'interactions **intra-** et **intermoléculaires** entre atomes non liés, comme les **liaisons hydrogène** et d'autres quantités d'intérêt. Cette connaissance rend possible

Par exemple, les déplacements chimiques et les constantes de couplage qui sont obtenues à partir du spectre d'absorption en spectroscopie RMN des protons peuvent indiquer le nombre, le type chimique et la proximité relative des atomes d'hydrogène dans une molécule. Cela fournit des informations sur la connectivité (quels atomes sont liés entre eux). Avec des expériences de RMN plus détaillées, les distances interatomiques peuvent être mesurées. De la même manière, on peut détecter la présence d'un groupe fonctionnel dans une molécule par l'apparition de bandes d'absorption spécifiques dans un spectre infrarouge.

Monochromatique, littéralement « d'une seule couleur », se dit d'une onde ne présentant qu'une seule longueur d'onde.

La diffraction est un comportement caractéristique des ondes – incluant les rayons X, la lumière et tous les autres types de **rayonnements électromagnétiques** – qui implique les interférences comme nous le décrirons plus tard. Un exemple quotidien de diffraction est l'observation d'un lampadaire jaune (lumière monochromatique) à travers une étoffe tissée, par exemple celle d'un parapluie. Des figures simples de diffraction sont aussi produites sur un écran ou un mur en faisant passer le faisceau d'un pointeur laser à travers un vêtement comme une chemise en coton.

une représentation graphique des structures chimiques à travers la littérature scientifique en chimie et en biochimie. Des exemples typiques sont représentés Fig. 1.1. La connaissance d'une structure peut être simplement le moyen d'identifier un composé chimique nouvellement synthétisé et de décrire comment il a été formé. L'étude de la géométrie détaillée peut aussi être importante pour des études plus approfondies sur sa réactivité, les liaisons, la chiralité, les relations structure-énergie, etc.

Beaucoup de méthodes expérimentales permettant d'étudier la structure d'un matériau sont basées sur ses propriétés d'absorption ou d'émission de radiations ; ce sont des formes variées de **spectroscopie**. L'absorption a lieu quand la **fréquence** ν de la radiation et par conséquent l'énergie $h\nu$, correspondent à une différence dans certains niveaux d'énergie de l'échantillon. La fréquence à laquelle la radiation est absorbée informe sur les niveaux d'énergie et, grâce à cette information, quelque chose peut être déduit sur la structure du matériau à partir de la répétition de l'expérience.

Dans la plupart des expériences de spectroscopie, ce qui est mesuré est la variation d'intensité de la radiation en fonction de sa fréquence (ou **longueur d'onde**) dans une direction particulière. La variation d'intensité est causée par l'absorption à des fréquences particulières produisant des variations d'énergie dans l'échantillon. Les méthodes utilisant la diffraction sont basées sur une interaction différente avec la matière qui se trouve le plus souvent dans un état solide. Dans ce dernier cas, la longueur d'onde est maintenue fixe et ce qui est mesuré est la variation de l'intensité en fonction de la direction, nous mesurons donc la diffusion d'une onde **monochromatique**. À partir de ces mesures, il est possible d'établir la position des atomes dans l'échantillon et donc d'obtenir une description géométrique complète de la structure. Les variations d'intensité sont causées par les interférences, un phénomène physique que l'on appelle aussi diffraction.

Les méthodes spectroscopiques et celles utilisant la diffraction sont donc basées sur des interactions différentes entre l'onde et l'échantillon. Elles fournissent une information structurale complémentaire ; la caractérisation complète d'un matériau fera souvent appel à ces deux types d'expériences. Les méthodes utilisant la diffraction fournissent des informations structurales plus détaillées que les méthodes spectroscopiques. Comme nous le verrons, elles sont en revanche limitées dans les types de matériaux qui peuvent être étudiés.

La détermination d'une structure cristalline fait appel à un grand nombre de notions mathématiques complexes de la théorie de la diffraction. Heureusement, il n'est pas nécessaire de maîtriser ces concepts pour comprendre les principes et les applications de ces méthodes. C'est en grande partie vrai même pour les chercheurs en cristallographie puisque tous les calculs sont aujourd'hui faits par des programmes informatiques sophistiqués et automatisés. Les avancées dans le domaine, depuis sa naissance il y a plus d'un siècle, se sont faites parallèlement à des développements en informatique. Un ordinateur moderne avec une puissance suffisante résout les structures bien plus rapidement qu'on pourrait le faire manuellement (plusieurs jours ou plusieurs semaines de travail). D'autres développements technologiques récents que nous évoquerons plus tard ont permis

d'augmenter la rapidité des expériences. Afin de favoriser la compréhension du sujet, nous avons simplifié au maximum les concepts mathématiques. Les équations fondamentales de la diffraction sont présentées par souci de complétude et pour satisfaire les lecteurs les plus curieux, mais elles ont aussi été expliquées avec des analogies, des schémas et dans le texte afin de clarifier leur signification.

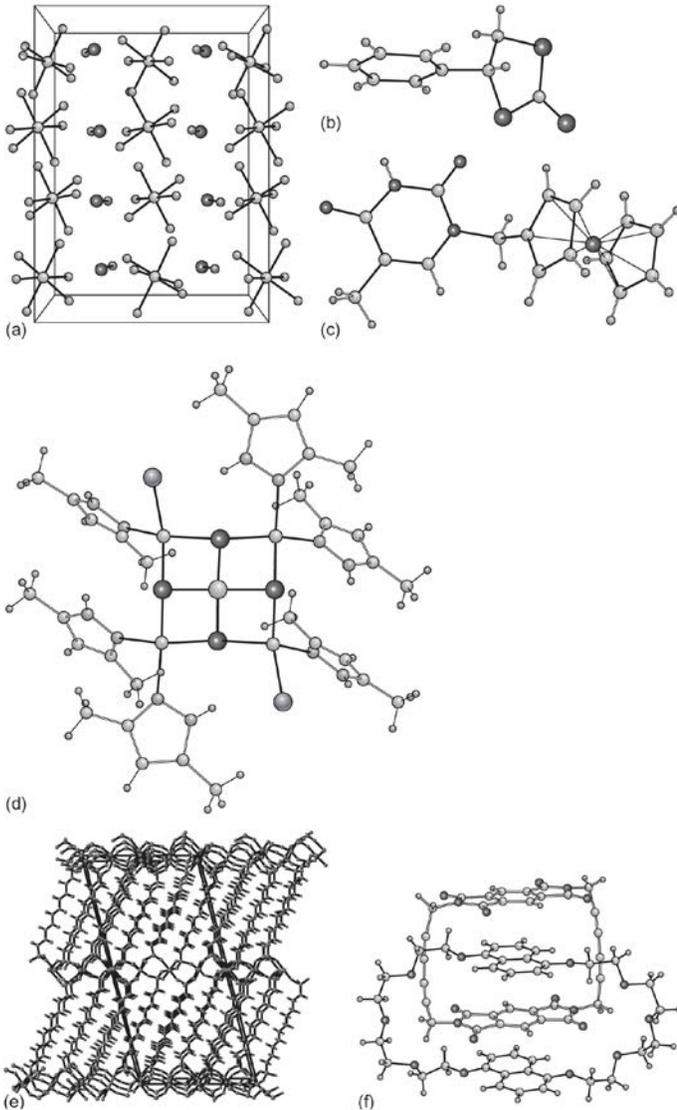


Fig. 1.1 Une illustration de la gamme de structures chimiques qui peuvent être étudiées par cristallographie aux rayons X : (a) le sel inorganique $[\text{NS}]^+ [\text{AsF}_6]^-$; (b) une petite molécule organique chirale ; (c) un complexe organométallique relativement petit ; (d) un complexe métallique polynucléaire ; (e) la structure d'un réseau polymérique avec des piliers organiques liant des feuilletts inorganiques bidimensionnels ; (f) un assemblage **supramoléculaire** avec l'amarrage de deux composés cycliques organiques.

Ces structures ont toutes été publiées dans : (a) Crystal structures of thionitrosyl hexafluoroantimonate(V) and thionitrosyl undecafluoroantimonate(V) at 293 K and of thionitrosyl undecafluoroantimonate(V) at 121.5 K: the effect of thermal motion on the apparent NS bond length. W. Clegg, O. Glemser, K. Harms, G. Hartmann, R. Mews, M. Noltemeyer and G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1981, 37, 548-552 (not in the CSD); (b) A bimetallic aluminum(salen) complex for the synthesis of 1,3-oxathiolane-2-thiones and 1,3-dithiolane-2-thiones. W. Clegg, R. W. Harrington, M. North and P. Villuendas, *J. Org. Chem.* 2010, 75, 6201-6207 (CSD UCUDAZ); (c) Synthesis, structure and redox properties of ferrocenylmethyl nucleobases. A. Houlton, C. J. Isaac, A. E. Gibson, B. R. Horrocks, W. Clegg and M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 3229-3234 (CSD BISLAQ); (d) Synthesis, crystal structures and spectroscopic characterization of two neutral heterobimetallic clusters $\text{M}_2\text{Cu}_4(\text{pz}_{\text{Me}_2})_6\text{Cl}_2$ (where M = Mo (1) or W (2), X = Cl (1) or disordered Cl/Br (2), and pz_{Me_2} = 3,5-dimethylpyrazole). A. Beheshti, N. R. Brooks, W. Clegg and S. E. Sichani, *Polyhedron* 2004, 23, 3143-3146 (CSD QALXOR); (e) Structural variety within gallium diphosphonates affected by the organic linker length. M. P. Attfield, Z. Yuan, H. G. Harvey and W. Clegg, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 2656-2666 (CSD YUSQIN); (f) Neutral [2]catenanes from oxidative coupling of π -stacked components. D. G. Hamilton, J. K. M. Sanders, J. E. Davies, W. Clegg and S. J. Teat, *Chem. Commun.* 1997, 897-898.

La cristallographie aux rayons X peut être utilisée pour étudier des composés de toutes les tailles : très petites molécules, sels simples, polymères synthétiques ou naturels ou encore macromolécules biologiques telles que les protéines (Fig. 1.2.). Ce livre se focalise sur les applications en chimie mais des indications seront données sur les différences lorsqu'on travaille sur les systèmes biologiques qui sont de taille beaucoup plus importante (Chapitre 4).

La deuxième structure cristalline de protéine à être résolue par cristallographie aux rayons X en 1965 est une structure du lysozyme de blanc d'œuf de poule.

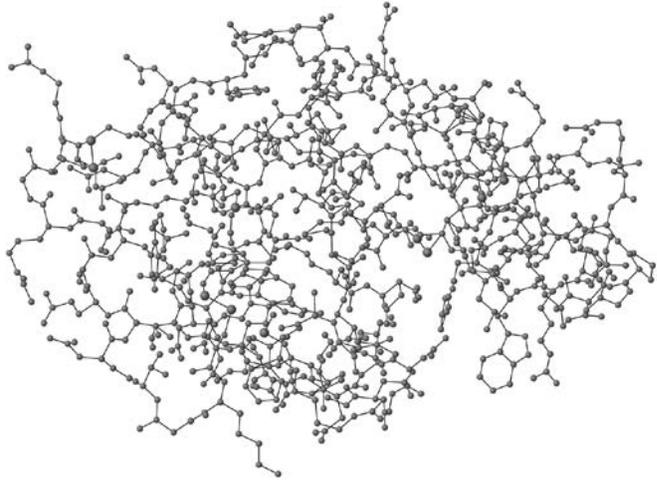


Fig. 1.2 Représentation conventionnelle en boules et bâtons d'une conformation du lysozyme, une protéine relativement petite. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. La molécule contient des atomes de C, N, O et S.

1.3. L'analogie de l'œil et du microscope

Les objets de taille macroscopique nous sont visibles car ils diffusent la lumière environnante. Nos yeux interceptent certains des rayons diffusés et la fonction de la lentille oculaire est de focaliser les faisceaux de rayons lumineux, reconstituant à partir de chaque rayon sur la rétine (Fig. 1.3). La lumière est constituée d'ondes. Chaque rayon de lumière diffusé est caractérisé par deux paramètres qui lui sont propres et qui dépendent de la diffusion dont il est issu : l'intensité et la **phase** qui sont définies par rapport aux autres rayons diffusés (Fig. 1.4). Ces intensités et ces phases relatives déterminent la nature de l'image qui sera formée dans l'œil et interprétée par le cerveau comme une représentation de l'objet qui est vu. Des informations sur la forme (structure) de l'objet sont portées par les intensités et les phases des ondes lumineuses diffusées par lui. Puisque des objets avec différentes formes peuvent être distingués rien qu'en les regardant, on peut déduire logiquement qu'ils ont différentes figures de diffusion.

Pour les plus petits objets, l'œil nécessite l'aide de lentilles plus puissantes qui peuvent produire une plus grande image. Le principe de l'opération est le même : une proportion de la lumière diffusée est collectée par le système de lentilles du **microscope** et réfractée (les directions des rayons lumineux sont changées) afin de rassembler tous les

La lumière visible a aussi une gamme de longueurs d'onde λ et de fréquences ν telles que $\lambda\nu = c$, avec c la vitesse de la lumière. Pour simplifier et pour pouvoir comparer avec les expériences de diffraction des rayons X, nous considérons ici une lumière ne comprenant qu'une seule longueur d'onde, c'est-à-dire une lumière monochromatique.

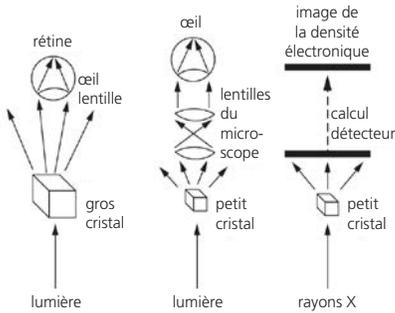


Fig. 1.3 Gauche et centre, le fonctionnement de l'œil et des lentilles du microscope pour la recombinaison des rayons diffusés ; droite, le processus en deux étapes équivalent en diffraction des rayons X.

rayons ensemble (les rayons individuels sont combinés par addition, avec les amplitudes et les phases relatives appropriées) dans l'œil de l'observateur (Fig. 1.3). Notez qu'il n'est pas nécessaire de capter toute la lumière diffusée mais simplement que l'image devient moins définie à mesure que la proportion de lumière collectée est réduite : une image de bonne qualité est produite par une large lentille située proche de l'objet.

La limite basse de la taille des objets pouvant être observés distinctement avec un microscope doté d'un pouvoir d'agrandissement suffisant n'est pas déterminée par les capacités d'ingénierie optique mais par le spectre de la lumière visible (dans la gamme 400-700 nm). Les objets plus petits comme les molécules individuelles (typiquement 100-1 000 fois plus petites), ne produisent pas de diffusion de lumière significative. Afin de « voir » la structure des molécules, il est nécessaire d'observer les atomes la composant qui ont une taille de l'ordre d'un ou quelques ångströms. Cela signifie qu'à la place de la lumière visible, il faut utiliser les rayons X. Donc, en principe, il suffirait d'utiliser un microscope à rayons X pour observer une structure de molécule.

Même si on exclut les questions de sécurité et la nécessité de fournir un détecteur suffisamment sensible pour détecter les rayons X, un tel appareil n'existe pas, tout simplement car les lentilles conventionnelles ne peuvent pas focaliser les rayons X. La diffusion des rayons X par les molécules a tout de même lieu, mais les rayons X diffusés ne peuvent pas être physiquement focalisés pour former une image.

La situation n'est pas pour autant désespérée puisque la figure de diffusion des rayons X peut être directement enregistrée à la fois sur les films photographiques (méthode désormais historique et abandonnée) ou sur une grande variété de détecteurs sensibles aux rayons X. Ainsi la recombinaison des rayons X, même si elle est impossible physiquement, peut être réalisée mathématiquement avec l'aide des ordinateurs : les mathématiques impliquées sont bien connues mais cela nécessite un grand nombre de calculs. L'expérience pour résoudre la structure d'une molécule est donc divisée en deux parties : enregistrer la figure de diffusion et réaliser la recombinaison ensuite mathématiquement (Fig. 1.3). Ce processus n'est pas aussi instantané que visualiser un objet à travers un microscope.

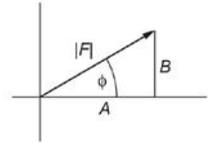


Fig. 1.4 Amplitude et phase d'une onde. La phase devient importante seulement lorsqu'une ou plusieurs ondes se rencontrent et se combinent.

La **réfraction** est l'altération de la direction de propagation de la lumière lorsqu'elle passe d'un milieu à un autre comportant un **indice de réfraction** différent. Elle est responsable par exemple de la courbure apparente d'une paille dans un verre d'eau (et de bien d'autres illusions d'optique) parce que l'air et l'eau ont un indice de réfraction assez différent. La réfraction ne doit pas être confondue avec la diffraction qui est un phénomène très différent en dépit d'un nom proche.

L'unité **ångström**, notée Å, n'appartient pas au SI mais est largement utilisée en chimie structurale parce qu'elle est pratique pour exprimer des distances au niveau moléculaire/atomique : $1 \text{ Å} = 100 \text{ pm} = 0,1 \text{ nm}$.

Focaliser des rayons X de très grande intensité peut être réalisé en utilisant des méthodes particulières mais il n'y a pas d'application dans notre domaine.

Notez qu'il est parfaitement impossible d'enregistrer la figure de diffusion de la lumière visible de manière analogue. Des exemples seront présentés dans la section 1.5 pour illustrer les principes de la diffraction. Même si ce n'est pas fait communément, une variante de cela est une procédure utilisée par les minéralogistes pour identifier et caractériser les spécimens minéraux.

La technique est connue comme détermination de structures cristallines parce que l'objet étudié est en fait un petit échantillon cristallin et non une seule molécule. Une seule molécule serait impossible à maintenir dans le faisceau de rayons X pendant la durée d'une expérience et produirait une figure de diffusion trop faible et impossible à mesurer. Dans un cristal, il y a un très grand nombre de molécules identiques (ou des molécules avec leur image miroir), bloquées dans une position définie et arrangées de manière périodique, qui produisent un signal significatif. La méthode ne peut être utilisée que sur les échantillons qui peuvent être obtenus sous forme cristalline.

Quand la méthode est utilisée avec succès, elle permet d'obtenir une image de la structure moléculaire. Plus précisément, elle localise les composants du matériau qui interagissent avec les rayons X incidents et les diffuse. Les rayons X interagissent avec les électrons des atomes. Même si chaque interaction individuelle électron/rayon X est instantanée, le temps nécessaire pour enregistrer la figure de diffusion complète avec les équipements modernes est souvent compté en minutes ou en heures. Même les méthodes les plus rapides disponibles sont très lentes en comparaison avec le mouvement des électrons, la photographie qui en résulte est donc une densité électronique moyennée dans le temps de l'expérience (Fig. 1.5). Les concentrations de densité électronique dans l'image correspondent à des atomes, parfois étalés à cause des vibrations moyennées dans le temps. Le résultat est souvent présenté comme des positions atomiques mais il y a des conséquences importantes au fait que le résultat premier est la localisation de la densité électronique, cela sera discuté plus tard.

Une conséquence très importante de la nécessité de diviser l'expérience en deux parties à la place de recombinaison directement les rayons X diffusés pour générer une image est qu'une partie de l'information dans les rayons X diffusés est malheureusement perdue. Quand la figure de diffusion des rayons X est enregistrée, l'amplitude individuelle de chaque onde est retenue comme fonction de l'intensité diffusée (l'intensité est proportionnelle au carré de l'amplitude), mais les phases relatives sont perdues. Cela rend l'étape de reconstruction mathématique moins directe. C'est un des défis les plus importants de la cristallographie que de résoudre le « problème de phase », cela a été un des sujets de recherche majeur durant toute l'histoire du domaine.

$$I \propto |F^2|$$

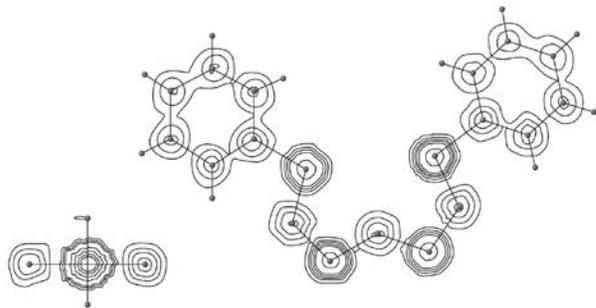


Fig. 1.5 Une carte de densité électronique avec les positions des atomes et des liaisons indiquées. Notez que les contours ondulés présents ici et dans les autres figures sont en réalité un artefact du programme informatique utilisé.

1.4. Principes fondamentaux de l'état cristallin

Un cristal parfait est un matériau solide constitué d'un grand nombre de molécules identiques qui sont arrangées dans un ordre précis répété dans toutes les directions de l'espace. Il s'agit d'une structure très ordonnée. Même pour un cristal microscopique, la répétition est en fait infinie à l'échelle atomique. Cette répétition d'une unité structurale par **translation** pure forme un cristal tridimensionnel qui occupe l'espace et est un élément de symétrie qu'on retrouve dans tous les cristaux solides quels que soient les autres types de symétrie qu'ils contiennent (rotation, réflexion, inversion).

Dans deux dimensions, la symétrie translationnelle peut être comparée aux motifs présents sur les papiers peints, le sol et d'autres matériaux manufacturés. Une projection en deux dimensions d'une partie d'une structure cristalline réelle est présentée Fig. 1.6(a). L'unité structurale de base est ici une seule molécule. Toutes les molécules sont identiques et la répétition par translation constitue le système en deux dimensions ; ici la structure n'a pas de symétrie autre que la translation.

Si chaque molécule est représentée par un seul point (placé par exemple sur le même atome dans chaque molécule), le résultat est juste un ensemble régulier de points, qui reflète la nature répétée de la structure mais pas sa forme réelle (le contenu détaillé) de l'unité structurale (Fig. 1.6(b)). Cet ensemble de points identiques équivalents par symétrie de translation est appelé le **réseau** de la structure.

Pour définir l'arrangement géométrique de la structure, un parallélogramme délimité par quatre points du réseau (aussi appelés « nœuds ») est défini, c'est la **maille** de la structure, il comporte deux paramètres de longueur et un paramètre d'angle (Fig. 1.6(c) et 1.7). Plusieurs choix de mailles différentes sont possibles pour un seul réseau (Fig. 1.6(d)), mais il y a des conventions pour guider le choix de la maille. En absence de symétrie de rotation ou d'inversion dans la structure, la maille conventionnelle a des côtés aussi petits que possible, $a \leq b$ et un angle aussi proche de 90° que possible. L'inspection des mailles présentées Fig. 1.6(c) montre qu'elles contiennent toutes les parties de plusieurs molécules mais que le contenu total de chaque maille est juste une molécule. Chaque maille contient l'équivalent d'un point du réseau (une unité répétée).

La présence de symétries de rotation ou de réflexion qui relient des molécules ou des parties de molécules entre elles dans une structure cristalline impose des restrictions sur la géométrie du réseau et de la maille. Par exemple, une symétrie de rotation d'ordre quatre dans un réseau à deux dimensions impose une maille carrée avec deux côtés égaux et un angle de 90° . Une symétrie de réflexion impose un angle de 90° mais permet aux deux côtés de la maille d'avoir des longueurs différentes (Fig. 1.8).

Dans un système à trois dimensions, une maille est définie par trois côtés et trois angles (Fig. 1.9). Conventionnellement, les trois longueurs sont appelées a , b , c et les angles α , β , γ de manière que α soit l'angle entre b et c , donc opposé à a . En absence de symétrie de rotation ou de réflexion, les trois axes ont des longueurs différentes et les trois angles ont tous des valeurs différentes entre eux mais aussi différentes de 90° .

L'unité de base d'une structure cristalline peut ne pas être une seule molécule, mais plusieurs ions, un assemblage de quelques molécules, ou toute autre unité répétée. Les structures réelles présentent aussi nombre de défauts et d'irrégularités qui sont hors du propos de ce livre.

Pour une introduction à la symétrie en chimie qui fait appel à des notions de symétrie moléculaire et de groupes ponctuels, il faut consulter des manuels de chimie générale.

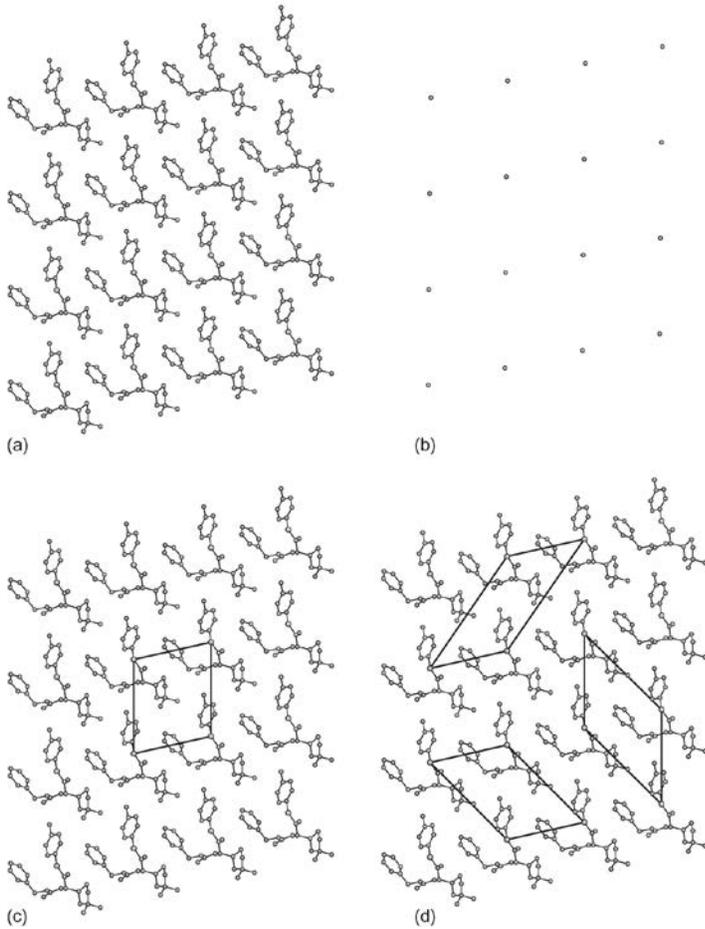


Fig. 1.6 (a) Une projection bidimensionnelle de la structure organique d'un cristal montrant 16 molécules identiques. (b) Le réseau bidimensionnel de ce motif. (c) Une maille pour ce motif. (d) Autres choix possibles de maille pour le même motif.

Fig. 1.7 Géométrie de la maille pour la Fig. 1.6.

Les **paramètres de maille** sont aussi connus sous le nom de **paramètres cristallins**.

La découverte de **quasi-cristaux**, avec des structures et des motifs de diffraction comprenant des axes de symétrie d'ordre 5, a mené à une redéfinition du mot cristal. Ces matériaux n'ont cependant pas la périodicité infinie de ce que nous appelons ici « vrais cristaux ». L'étude des quasi-cristaux est juste un exemple parmi tant d'autres de recherches liées à la cristallographie qui ont mené à l'obtention de plusieurs prix Nobel depuis le début du xx^e siècle.

Les symétries de rotation ou de réflexion imposent des restrictions dans les valeurs des paramètres de maille. Selon ces restrictions, la symétrie cristalline est divisée en sept types, appelés les sept **systèmes cristallins**. Le tableau 1.1 montre les noms des systèmes cristallins, leur symétrie minimum, leurs caractéristiques et la géométrie des différentes mailles.

Notez que la symétrie d'inversion n'impose pas de restriction géométrique à la maille puisque chaque réseau tridimensionnel comporte une symétrie d'inversion quoi qu'il arrive. Cela est vrai que la structure représentée par le réseau soit centrosymétrique ou non. Comme nous le verrons plus tard, cela a des conséquences importantes dans la diffraction des rayons X.

Les objets individuels, comme les molécules, peuvent comporter des symétries de rotation de n'importe quel ordre C_2, C_3, \dots jusqu'à des axes de rotation C_∞ , mais seulement des axes C_2, C_3, C_4 et C_6 peuvent être retrouvés dans les cristaux. Cela ne signifie pas que les molécules avec

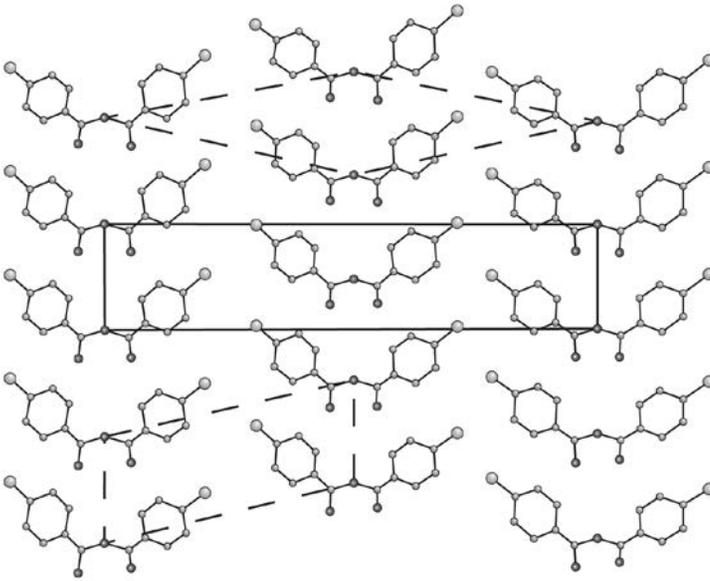


Fig. 1.8 Une structure avec symétrie de réflexion. Les axes de réflexion sont situés sur les bords verticaux de la maille, mais aussi en son centre, coupant chaque molécule en deux. Il y a aussi des axes de réflexion avec glissement contenant une translation sur la moitié de la longueur des côtés de la maille (voir plus tard). La maille rectangulaire conventionnelle est surlignée. Deux autres mailles primitives possibles sont en pointillé, chacune avec un volume deux fois plus petit que celui de la maille conventionnelle.

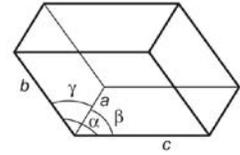


Fig. 1.9 Une maille tridimensionnelle.

une symétrie C_5 par exemple (comme le ferrocène $(C_5H_5)_2Fe$ ou le buckminsterfullerène C_{60}) ne peuvent pas former de cristal mais la symétrie de rotation ne s'applique pas aux molécules voisines et à la structure dans son ensemble (Fig. 1.10).

D'un autre côté, les cristaux ont d'autres types d'éléments de symétrie qui ne sont pas possibles sur une molécule unique et finie et qui combinent rotation ou réflexion avec des translations pour donner respectivement des **axes hélicoïdaux** ou des **plans de glissement**.

Tableau 1.1 Systèmes cristallins

Système cristallin	Symétrie essentielle	Restrictions sur la maille
Triclinique	aucune	aucune
Monoclinique	un axe d'ordre deux et/ou un miroir	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombique	trois axes d'ordre deux et/ou des miroirs	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tétraгонаl	un axe d'ordre quatre	$a = b ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	un axe d'ordre trois	$a = b ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Hexagonal	un axe d'ordre six	$a = b ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Cubique	quatre axes d'ordre trois	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Même si les cristaux trigonaux et hexagonaux sont caractérisés par des mailles de même forme, ils ont des symétries essentielles différentes (axe de rotation d'ordre trois et axe de rotation d'ordre deux respectivement). Les paramètres de maille ne sont pas suffisants pour les distinguer. Notez aussi que certains systèmes ont des mailles qui se rapprochent de celles des systèmes de plus haute symétrie. Par exemple : il est possible que l'angle β soit très proche de 90° dans un système monoclinique et que dans ce cas la maille paraisse de symétrie orthorhombique. Ces ressemblances peuvent compliquer la détermination de la symétrie correcte et mener au phénomène de macle qui sera discuté plus tard.

Il arrive souvent dans la structure cristalline que les molécules occupent des positions avec une plus basse symétrie que leur symétrie ponctuelle intrinsèque. Cela peut avoir des conséquences, pas seulement pour la cristallographie, mais aussi dans les propriétés physiques et spectroscopiques. Par exemple, les bandes dans un spectre correspondant à l'état solide sont souvent séparées en comparaison avec celles correspondant à l'échantillon en solution, cela s'explique par le fait que les atomes ne sont plus équivalents par symétrie dans le solide.

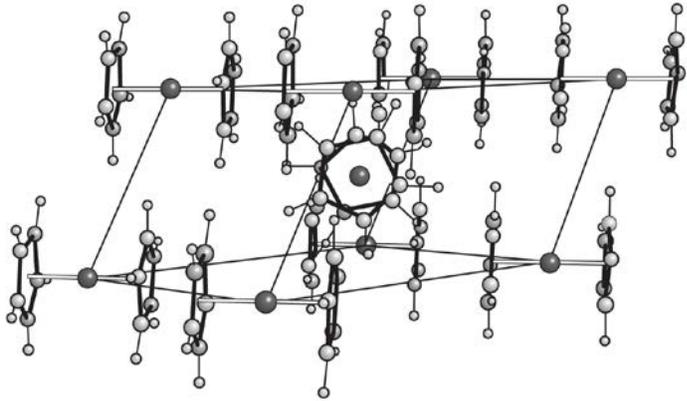


Fig. 1.10 La structure d'une forme cristalline du ferrocène montre qu'il n'y a pas de symétrie de rotation d'ordre cinq autour de chaque molécule.

La figure 1.11 illustre la différence entre une simple réflexion et une réflexion avec glissement sur un motif à deux dimensions. La symétrie de réflexion est commune dans la vie de tous les jours, les deux objets reliés par une réflexion se trouvent face à face, réfléchis l'un par rapport à l'autre à travers l'axe (en deux dimensions) ou le plan (en trois dimensions) de réflexion. Dans le cas de la réflexion avec glissement, chaque image se déplace l'une par rapport à l'autre d'exactly la moitié de l'unité répétée du motif. Dans un motif à deux dimensions comme dans la Fig. 1.11, il y a une seule possibilité pour la direction de glissement : parallèle à l'axe de glissement. Dans une structure cristalline tridimensionnelle, la direction de glissement peut, dans la plupart des cas, être parallèle à l'un des deux différents axes ou le long de la diagonale se trouvant entre eux.

De la même manière, les axes hélicoïdaux combinent une simple rotation avec une translation le long de la direction de l'axe. Un exemple de symétrie combinant réflexion avec glissement et simple réflexion est présenté Fig. 1.8.

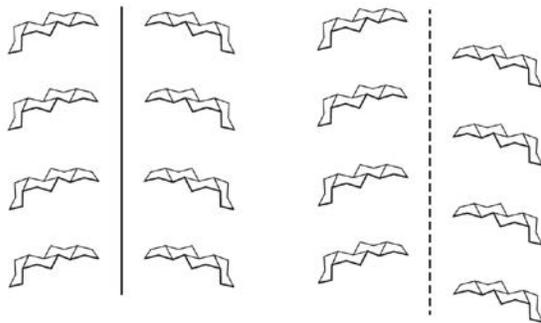


Fig. 1.11 Une illustration en deux dimensions d'une simple réflexion (à gauche) et d'une réflexion avec glissement (à droite) pour un motif espacé régulièrement. Les groupes d'espace contenant des réflexions avec glissement sont observés plus fréquemment parce que cette opération autorise un empilement cristallin des molécules plus efficace que la simple réflexion. Un argument similaire peut être appliqué si on compare les simples rotations aux axes hélicoïdaux.

Pour certaines structures présentant une symétrie plus haute que la simple translation, il est plus pratique et plus conventionnel de choisir une maille contenant plus qu'un seul nœud du réseau de manière que la géométrie de la maille reflète plus clairement la symétrie. La maille Fig. 1.8 contient un nœud du réseau à chaque sommet, mais aussi un nœud du réseau en son centre. Cette **maille centrée** est un rectangle avec des angles de 90° . Une **maille primitive** contiendrait des nœuds du réseau seulement à ses sommets et aurait une aire deux fois plus petite. Un exemple en trois dimensions d'une maille cubique centrée sur toutes ses faces est représenté Fig. 1.12 : le centre de chaque face de la maille est équivalent à chaque sommet de la maille. Cette maille a un volume huit fois plus important que la maille primitive la plus petite possible mais elle a l'avantage de montrer clairement la symétrie cubique dans sa forme.

Les éléments de symétrie dans une seule molécule passent tous par un point et les différentes combinaisons de symétrie possibles sont appelées **groupes ponctuels**. Dans un cristal, les éléments de symétrie ne passent pas tous par un point, mais ils sont arrangés régulièrement dans l'espace en accord avec la symétrie de translation du réseau. Il y a exactement 230 arrangements possibles des éléments de symétrie dans l'état solide. On appelle ces arrangements des **groupes d'espace** (qui sont donc au nombre de 230). Leurs propriétés symétriques sont bien connues et disponibles dans les livres de références et les tables. L'ouvrage le plus utilisé et le plus complet est les **Tables internationales de cristallographie**, volume A.

Certains abus de langage et certaines fausses idées à propos de la maille doivent être précisés :

- Le terme de « réseau » est parfois utilisé comme synonyme de « structure », mais c'est incorrect parce que le réseau reflète la nature répétée de la structure mais pas son contenu en détail.
- N'importe quel point dans une structure cristalline peut être choisi comme un nœud du réseau et le réseau peut être construit à partir de tous les nœuds équivalents (avec un environnement identique et une orientation identique). Des conventions s'appliquent au choix des nœuds du réseau reliés aux positions des éléments de symétrie dans la structure (il est conventionnel de placer les nœuds du réseau dans les centres d'inversion lorsqu'ils sont présents). D'après les conventions, il est plutôt exceptionnel qu'un atome se trouve sur un point du réseau dans une structure autre qu'une structure simple avec une

Une maille primitive contient des nœuds du réseau simplement à ses huit sommets ; tous ces nœuds sont par définition équivalents. Une maille centrée a d'autres nœuds du réseau, eux aussi entièrement équivalents. Pour une maille en deux dimensions, il n'y a qu'une seule forme de centrage permise avec un nœud équivalent au centre de chaque maille. Pour une maille tridimensionnelle, plusieurs types de centrages sont possibles, avec des nœuds du réseau au centre de faces opposées, ou au centre (maille à corps centré) de chaque maille.

Un groupe ponctuel peut être défini à partir de l'ensemble des éléments de symétrie autour d'un point central, décrivant ainsi la symétrie d'un objet. Un groupe d'espace est l'ensemble des éléments de symétrie pour un motif répété à l'infini. Les deux peuvent être traités plus élégamment par la théorie des groupes en mathématiques. Pour une définition plus stricte, il faudrait définir les groupes ponctuels et les groupes d'espace comme l'ensemble des opérations de symétrie plutôt que l'ensemble des éléments de symétrie, mais distinguer les deux n'est pas important dans notre propos ici.

Les Tables internationales de cristallographie (*International Tables of Crystallography*) sont publiées par l'Union internationale de cristallographie (International Union of Crystallography, John Wiley & Sons). Elles sont aussi disponibles en ligne à l'adresse <http://it.iucr.org> pour les universitaires ayant souscrit à l'IUCR.

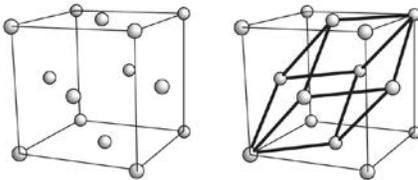


Fig. 1.12 La structure cubique à face centrée de plusieurs métaux. À gauche, la maille cubique conventionnelle. À droite, une maille primitive avec un volume quatre fois plus petit. Les nœuds du réseau de la maille primitive sont situés uniquement à ses sommets.

haute symétrie (c'est généralement ce type de structures qui est rencontré par les étudiants qui étudient le réseau et la maille).

- La maille est l'unité répétée (la brique élémentaire) de chaque structure cristalline. Elle contient donc une petite quantité de molécules. Dans la plupart des structures, les molécules sont positionnées à travers les côtés et les faces de la maille au lieu d'être contenues entièrement à l'intérieur de la maille qui est une construction purement mathématique (voir par exemple Figs. 1.6 et 1.8).

La symétrie purement translatrice du réseau positionne chaque maille individuelle l'une par rapport à l'autre. Si une structure a n'importe quelle autre symétrie en plus, alors cette symétrie relie les atomes et les molécules d'une maille à ceux des autres. Donc la partie unique et indépendante d'une structure est souvent juste une fraction de la maille. Cette fraction dépend de la symétrie présente. Cette portion unique est appelée l'**unité asymétrique** de la structure. L'application de tous les éléments de symétrie de rotation, de réflexion, d'inversion et de translation à cette unité asymétrique génère la structure cristalline complète. L'unité asymétrique peut être constituée d'une molécule, de plusieurs molécules ou d'une partie d'une molécule, la molécule elle-même possédant une symétrie qui est reflétée par la structure cristalline dans son ensemble dans ce dernier cas.

Un dernier point doit être évoqué à propos de la symétrie. Différents symboles sont utilisés pour les éléments de symétrie et pour leurs combinaisons (groupes ponctuels et groupes d'espace) dans différents domaines scientifiques. Pour les éléments de symétrie de rotation, de réflexion et d'inversion, qui peuvent exister dans les molécules individuelles mais aussi dans les structures à l'état solide, la correspondance des deux groupes de symboles est montrée Tableau 1.2. Il y a de bonnes raisons pour ces différences de notation dans les symboles, et aussi pour les différentes définitions de ce qu'on appelle « *rotations non conformes* », mais cela porte à confusion. La notation de Schönflies est utilisée en spectroscopie moléculaire et fournit des symboles pratiques et compacts pour les groupes ponctuels, alors que la notation

Une *rotation conforme* est un axe de rotation simple. Une *rotation non conforme* combine l'opération de rotation avec soit une inversion à travers un point (cristallographie) ou une réflexion dans un plan perpendiculaire (spectroscopie).

Tableau 1.2 Correspondance des symboles décrivant les éléments de symétrie dans les systèmes de notation d'Hermann-Mauguin (cristallographie) et de Schönflies (spectroscopie).

	Cristallographie	Spectroscopie
<i>Rotations conformes</i>	2	C ₂
	3	C ₃
	4	C ₄
	6	C ₆
<i>Rotations non conformes</i>	$\bar{3}$	S ₆
	$\bar{4}$	S ₄
	$\bar{6}$	S ₃
<i>Réflexion</i>	<i>m</i>	σ
<i>Inversion</i>	$\bar{1}$	<i>i</i>

Bibliographie

D'autres lectures pour aller plus loin...

Les livres suivants fournissent des informations plus détaillées ou des approches différentes du sujet et sont appropriés pour le lectorat de cet ouvrage. Il ne s'agit pas d'une liste exhaustive, des textes classiques de cristallographie n'ont pas été inclus parce qu'ils ne sont pas appropriés pour des étudiants en chimie ou parce qu'ils sont assez dépassés dans le contenu ou l'approche. Cette liste est délibérément courte :

- Blake, A.J., Clegg, W., Cole, J.M., Evans, J.S.O., Main, P., Parsons, S. and Watkin, D.J. 2009. *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*, 2nd ed. Oxford: OUP.
- Blow, D. 2002. *Outline of Crystallography for Biologists*. Oxford: OUP.
- Glusker, J.P. and Trueblood, K.N., 2010. *Crystal Structure Analysis: A Primer*, 3rd ed. Oxford: OUP.
- Hammond, C. 2009. *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 3rd ed. Oxford: OUP.
- Massa, W. (English translation by Gould, R.), 2004. *Crystal Structure Determination*, 2nd ed. Berlin: Springer.

