Désordre et diffusion diffuse

Pascale Launois
pascale.launois@universite-paris-saclay.fr
www.equipes.lps.u-psud.fr/Launois/

Laboratoire de Physique des Solides, UMR CNRS 8502, Orsay
www.lps.u-psud.fr

Plan

Introduction : au-delà de la structure moyenne

Le cas simple de la chaîne 1D

Diffusion diffuse : règles générales et état de l'art

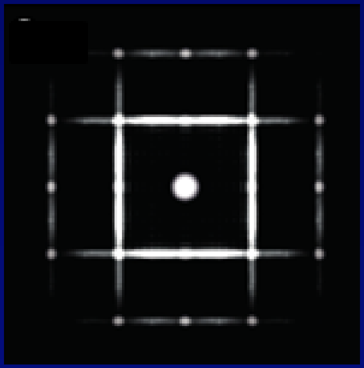
Quelques exemples

Chaînes de sélénium @ zéolithes	Chaînes d'iode DIPS$\Phi_3 I_{0.75}$	Glace sur réseau carré	ADN	Un cas d'école étonnant

Mantra de la science des matériaux

- La structure cristallographique détermine la fonction
- L'écart à l'ordre aussi !
  - Impuretés
    - Couleur du rubis : impuretés d'oxyde de chrome dans matrice Al_2O_3
    - Lasers solides dopés par des ions : Cr^{3+}, ions de terres rares…
    - Semi-conducteurs : dopage Ge/Si
    - Conductivité ionique : migration de défauts chargés
  - Ordre local
    - Dureté des alliages : zones de Guinier-Preston
    - Relaxeurs ferroélectriques : nano-régions polaires
  - Corrélations à plus longue portée
    - Effets pré-transitionnels : transitions de phases
  - Dynamique
    - Activité biologique des protéines

Diffusion diffuse



- Toute la diffusion sauf les pics de Bragg
- Expression générale

$$A(\vec{s}) \propto \sum_{\substack{T=type\\ d'atomes}} \underset{\substack{\uparrow\\ \text{Dépend du rayonnement}\\ \text{utilisé (rayons X, neutrons)}}}{f_T(s)} \iiint_{\text{Échantillon}} d^3\vec{r}\; e^{-i2\pi\vec{s}\vec{r}} \underset{\substack{\uparrow\\ \text{Densité atomique}}}{\rho_T(\vec{r})} \Longrightarrow I(\vec{s}) \propto A(\vec{s})A^*(\vec{s})$$

  - Ordre à longue distance : désordre de première espèce

$$A(\vec{s}) \propto \sum_n F_n(\vec{s})e^{-i2\pi\vec{s}\vec{R}_n} \quad \text{avec} \quad F_n(\vec{s}) \propto \sum_T f_T(s) \iiint_{\text{Maille } n} d^3\vec{r}\; e^{-i2\pi\vec{s}\vec{r}} \rho_T(\vec{r})$$

$$I(\vec{s}) \propto \sum_{n,m} F_n(\vec{s})e^{-i2\pi\vec{s}\vec{R}_n} F^*_{n+m}(\vec{s})e^{i2\pi\vec{s}(\vec{R}_n+\vec{R}_m)} \propto \sum_m \langle F_n(\vec{s})F^*_{n+m}(\vec{s})\rangle_n e^{i2\pi\vec{s}\vec{R}_m}$$

$$\langle F_n F^*_{n+m}\rangle_n = |\langle F_n\rangle_n|^2 + \langle F_n F^*_{n+m}\rangle_n - |\langle F_n\rangle_n|^2$$

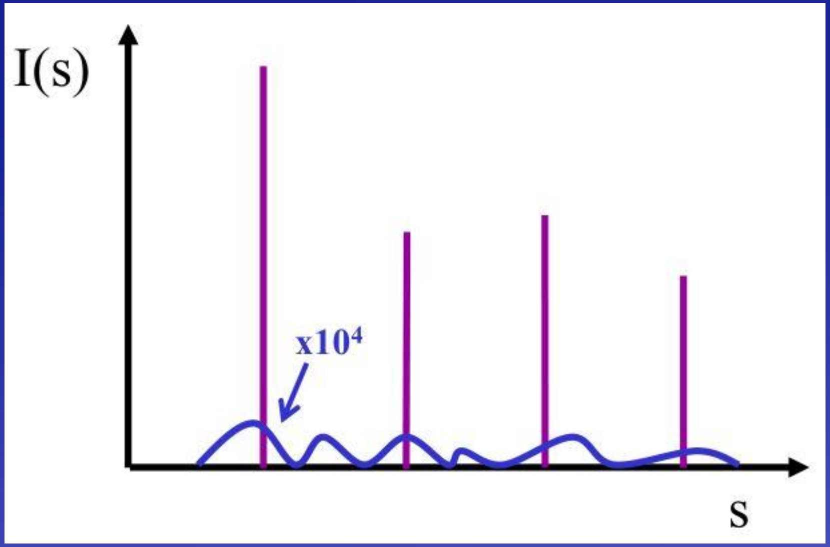
$$\boxed{I(\vec{s}) \propto \underbrace{\frac{1}{V}|\langle F_n(\vec{s})\rangle_n|^2 \sum_{h,k,l} \delta(\vec{s}-\vec{G}_{h,k,l})}_{\substack{\text{Structure moyenne}\\ \text{Pics de Bragg}}} + \underbrace{\sum_m \left(\langle F_n(\vec{s})F^*_{n+m}(\vec{s})\rangle_n - |\langle F_n(\vec{s})\rangle_n|^2\right)e^{i2\pi\vec{s}\vec{R}_m}}_{\substack{\text{Écart à la structure moyenne}\\ \text{Diffusion diffuse (DD)}}}}$$

  - Pas d'ordre à longue distance : désordre de seconde espèce

Loi de conservation

$$\boxed{\iiint I(\vec{s})d^3\vec{s} = \iiint \rho^2_{diffuseurs}(\vec{r})d^3\vec{r}}$$

Théorème de Parseval



- L'intégrale de la diffusion diffuse sur tout l'espace réciproque peut ne pas être négligeable par rapport à celle des pics de Bragg !
- C'est un élément important de l'analyse structurale

Diffusion diffuse : origine statique

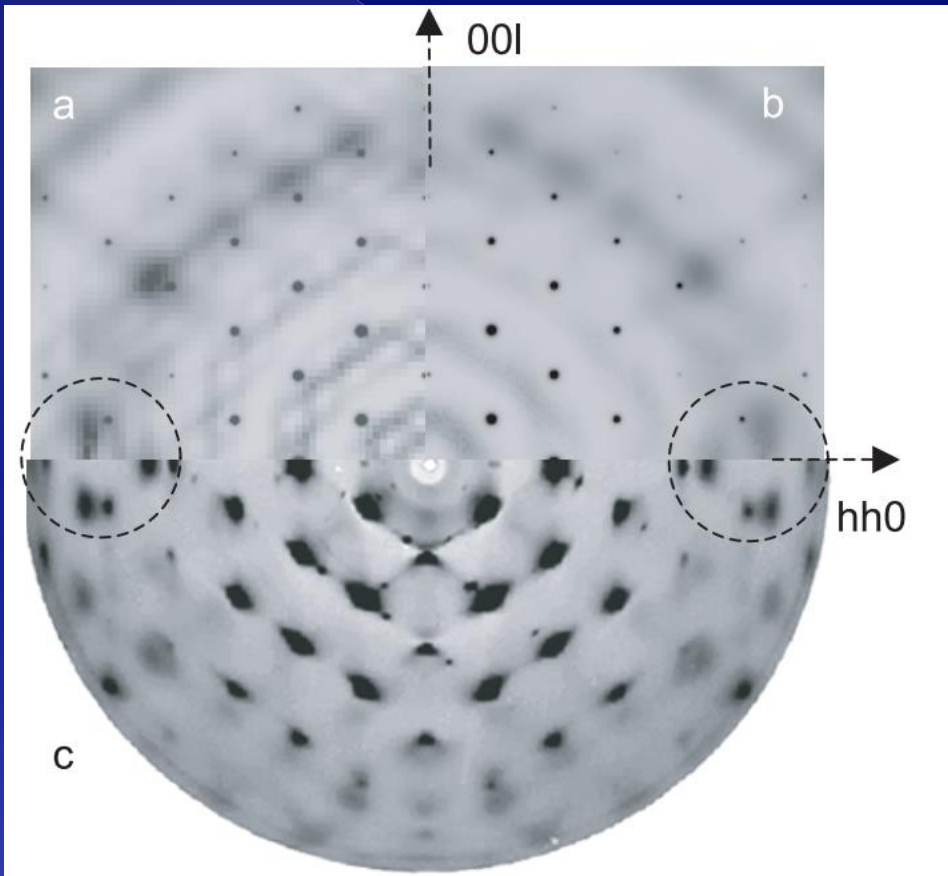
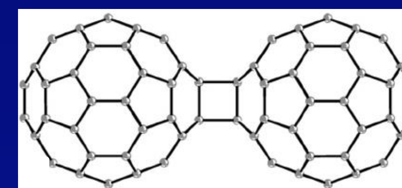


Fig. 7. Diffraction patterns for the $h-k=0$ layer plane (perpendicular to $[1\bar{1}0]$). The diffuse scattering distributions calculated for (a) the disordered trimer model and (b) the disordered dimer model are compared to the (c) experimental pattern (CuKα, crystal 2). The dotted circles outline specific regions referred to in the text.

Cristal de dimères de fullerènes C_{60}



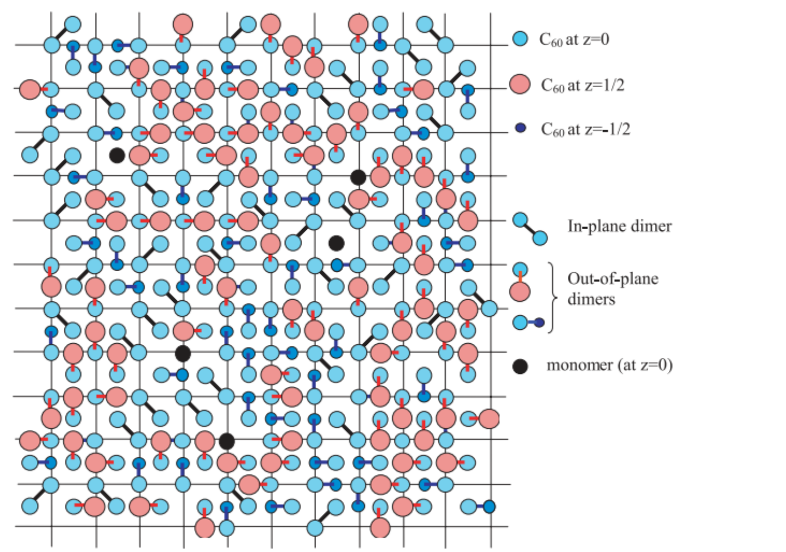
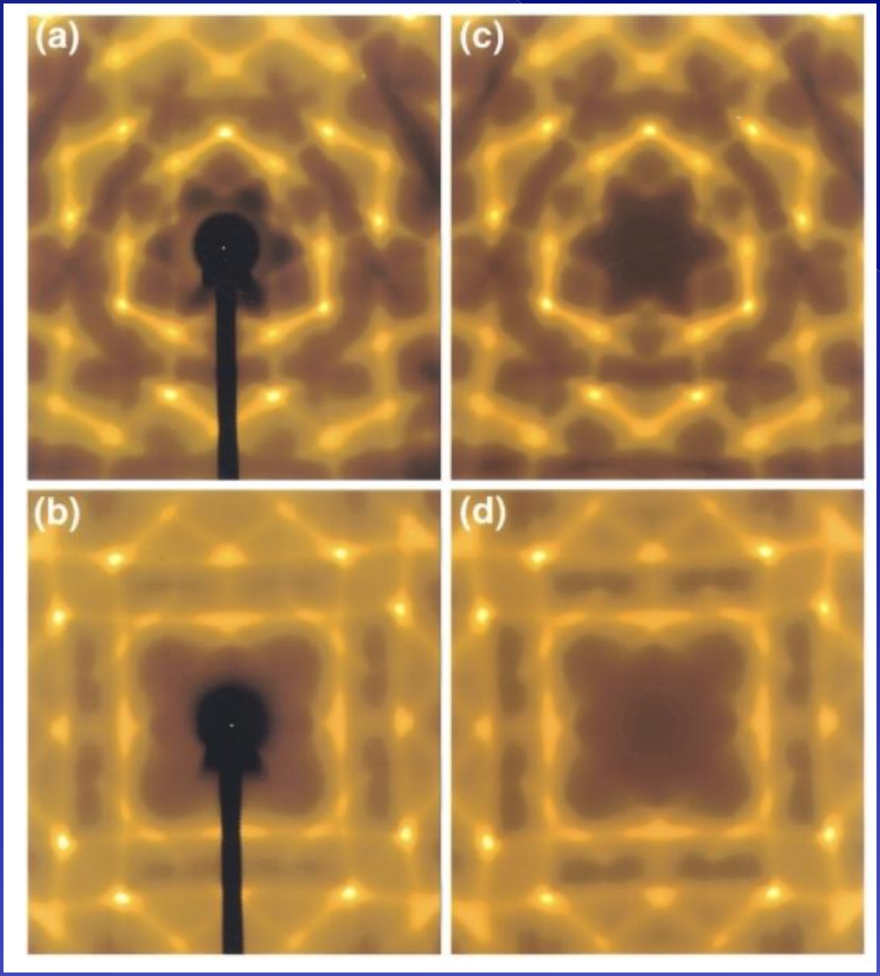


Fig. 5. Distribution of the C_{60} dimers (and remaining monomers) in a (001) plane of the model crystal. In-plane and out-of-plane dimers involving, at least, one C_{60} molecule located in the (001) plane are represented.

R. Moret, P. Launois et al.,
EPJB 37, 25 (2004)

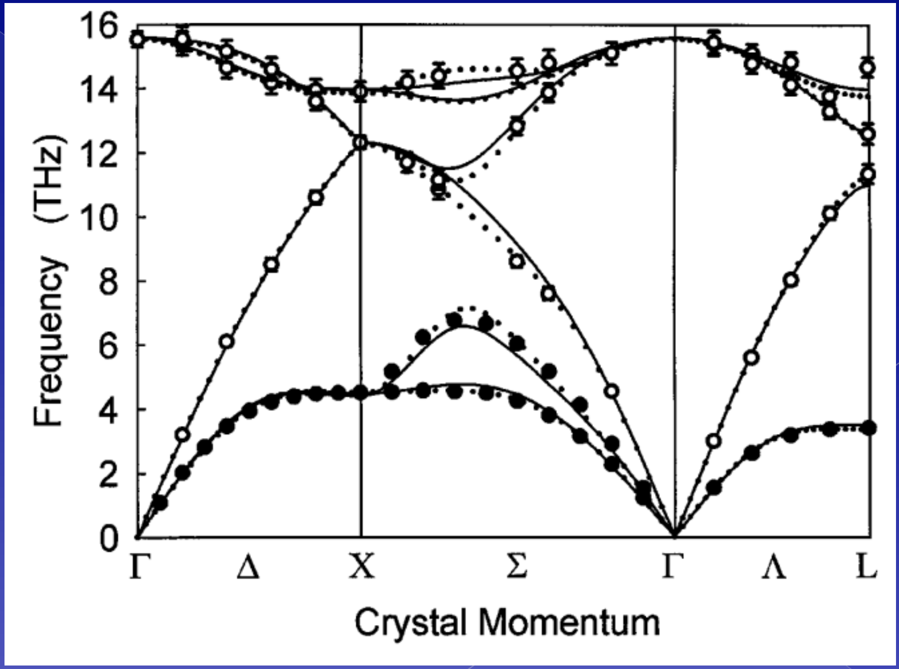
Ou origine dynamique



VOLUME 83, NUMBER 16 PHYSICAL REVIEW LETTERS 18 OCTOBER 1999

Determination of Phonon Dispersions from X-Ray Transmission Scattering: The Example of Silicon

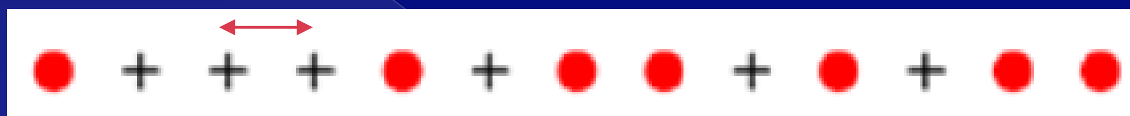
M. Holt,[1,2] Z. Wu,[1,3] Hawoong Hong,[1] P. Zschack,[1] P. Jemian,[1] J. Tischler,[4] Haydn Chen,[1,3] and T.-C. Chiang[1,2,*]



Chaîne 1D

Désordre de substitution

a



A B

$c_A = c_B = 1/2$

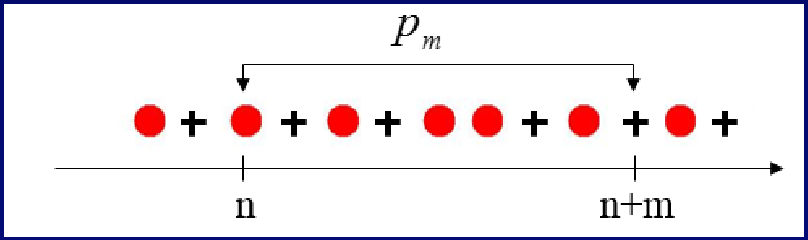
p_m= probabilité de trouver une paire AB à la distance *ma*

$$I(s) \propto \frac{1}{a} \underbrace{\left|\langle F_n(s)\rangle_n\right|^2}_{\left|f_A + f_B\right|^2 / 4} \sum_h \delta(s - h/a) + \underbrace{\sum_m \left(\langle F_n F_{n+m}{}^* \rangle_n - \left|\langle F_n(s)\rangle_n\right|^2 \right) \cdot e^{2i\pi sma}}$$

$$I_{DD} \propto \frac{\left|f_A - f_B\right|^2}{4} \left[1 + 2\sum_{m>0} \alpha_m \cos(2\pi sma) \right]$$

$\alpha_m = 1 - 2p_m$: coefficients de Warren-Cowley

Démonstration



$$I_{DD}(s) \propto \sum_m \left(\langle F_n F_{n+m}{}^* \rangle_n - \left| \langle F_n(s) \rangle_n \right|^2 \right) \cdot e^{2i\pi sma}$$

$$\langle F_n F_{n+m}{}^* \rangle_n - \left| \langle F_n(s) \rangle_n \right|^2 = \langle (F_n - \langle F_n \rangle)(F_{n+m}{}^* - \langle F_{n+m}{}^* \rangle) \rangle$$

$$F_A - \langle F_n \rangle = f_A - \frac{f_A + f_B}{2} = \frac{f_A - f_B}{2} \qquad F_B - \langle F_n \rangle = -\frac{f_A - f_B}{2}$$

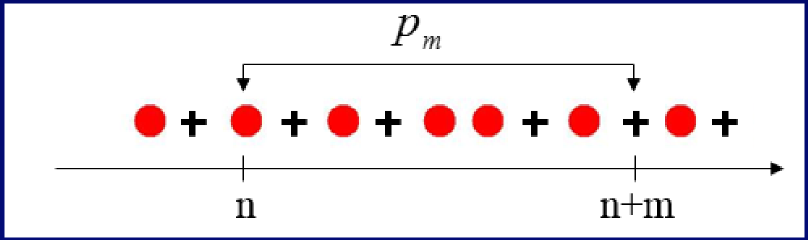
$$\Rightarrow \langle F_n F_{n+m}{}^* \rangle_n - \left| \langle F_n(s) \rangle_n \right|^2 = \frac{\left| f_A - f_B \right|^2}{4} \left[\underbrace{\frac{1}{2}(1 - p_m)}_{A(n)A(n+m)} + \underbrace{\frac{1}{2}(1 - p_m)}_{B(n)B(n+m)} - \underbrace{\frac{1}{2} p_m}_{A(n)B(n+m)} - \underbrace{\frac{1}{2} p_m}_{B(n)A(n+m)} \right]$$

$$\Rightarrow \langle F_n F_{n+m}{}^* \rangle_n - \left| \langle F_n(s) \rangle_n \right|^2 = \frac{\left| f_A - f_B \right|^2}{4} \alpha_m$$

$\alpha_0 = 1$
$\alpha_m = 1 - 2p_m$ pour m>0
$\alpha_{-m} = \alpha_m$

$$\boxed{I_{DD} \propto \frac{\left| f_A - f_B \right|^2}{4} \left[1 + 2 \sum_{m>0} \alpha_m \cos(2\pi sma) \right]}$$

$$I_{DD} \propto \frac{|f_A - f_B|^2}{4}\left[1+2\sum_{m>0}\alpha_m \cos(2\pi sma)\right]$$



Interactions entre premiers voisins seulement :

$$p_m = prob_{AB}^{m-1}\, prob_{BB}^{1} + prob_{AA}^{m-1}\, prob_{AB}^{1} = p_{m-1}(1-p_1) + (1-p_{m-1})p_1$$

$$\Rightarrow \quad \alpha_m = (1-2p_1)^m = \alpha_1^m$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m \exp(2i\pi sma) = \sum_{m=0}^{\infty}\left[\alpha_1 \exp(2i\pi sa)\right]^m = \frac{1}{1-\alpha_1 \exp(2i\pi sa)}$$

$$\sum_{m=-\infty}^{-1} \alpha_m \exp(2i\pi sma) = \sum_{m=1}^{\infty}\left[\alpha_1 \exp(-2i\pi sa)\right]^m = \frac{1}{1-\alpha_1 \exp(-2i\pi sa)} - 1$$

$$I_{DD} \propto \frac{|f_A - f_B|^2}{4}\,\frac{1-\alpha_1^2}{1-2\alpha_1\cos(2\pi sa)+\alpha_1^2}$$

X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies, A. Guinier, Dover publications.

$$I_{DD} \propto \frac{\left|f_A - f_B\right|^2}{4} \frac{1-\alpha_1^2}{1-2\alpha_1\cos(2\pi sa)+\alpha_1^2}$$

$\alpha_1 = 1-2p$, *p* = probabilité d'avoir AB premiers voisins

A=B : pas de désordre : pas de diffusion diffuse

p>1/2 : $\alpha_1<0$: positions des maxima = *(2n+1) /(2a)*, *n* entier

p<1/2 : $\alpha_1>0$: positions des maxima = *n/a*

p=1/2 : $\alpha_1=0$: $I_D \propto \frac{\left|f_A - f_B\right|^2}{4}$ Formule de Laue


1918. № 15.

ANNALEN DER PHYSIK.

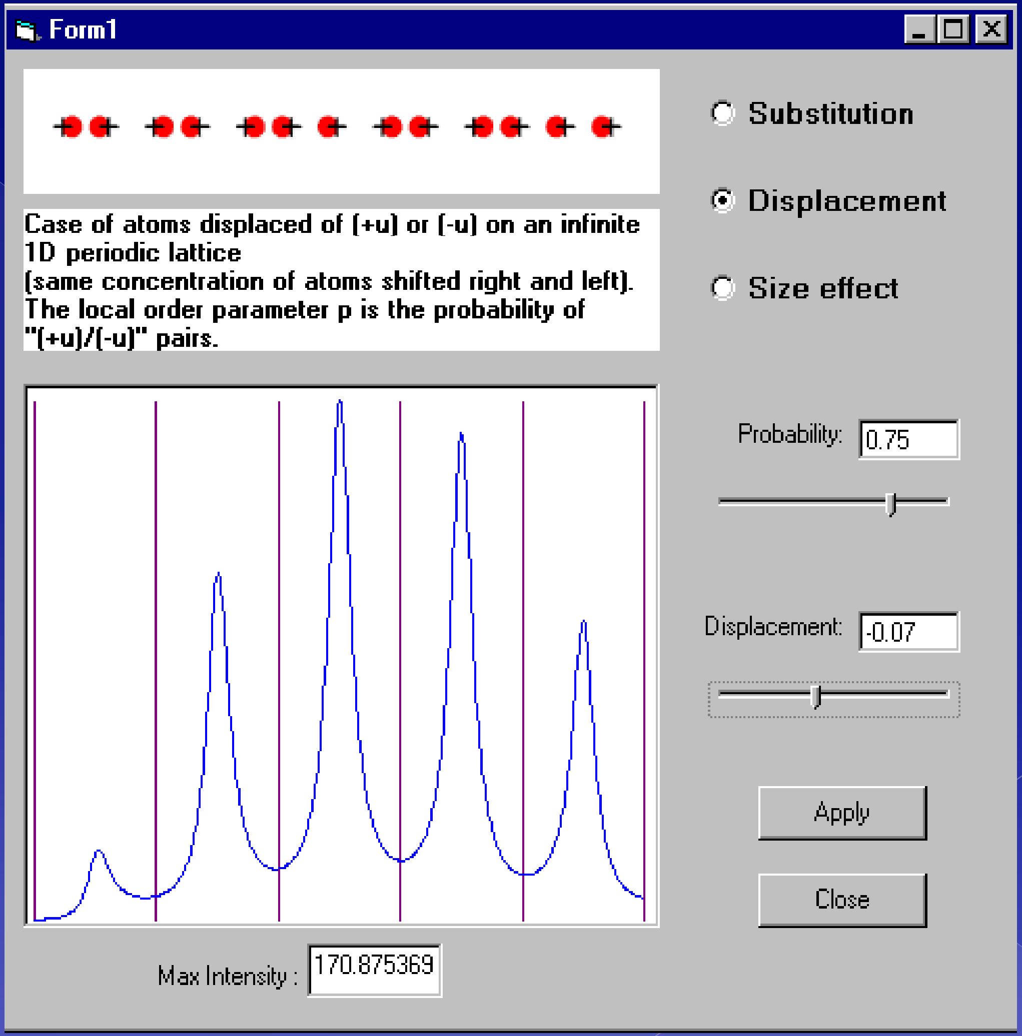
VIERTE FOLGE. BAND 56.

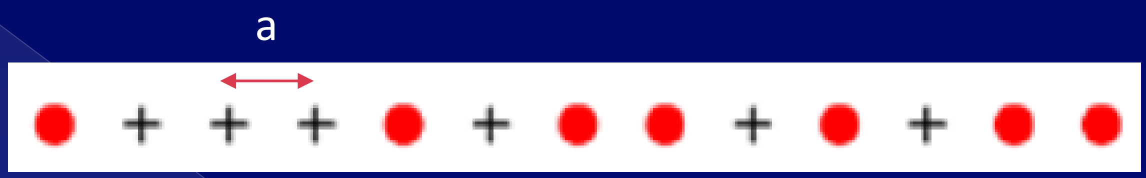
1. *Röntgenstrahlinterferenz und Mischkristalle;*
von M. v. Laue.

Chaîne 1D

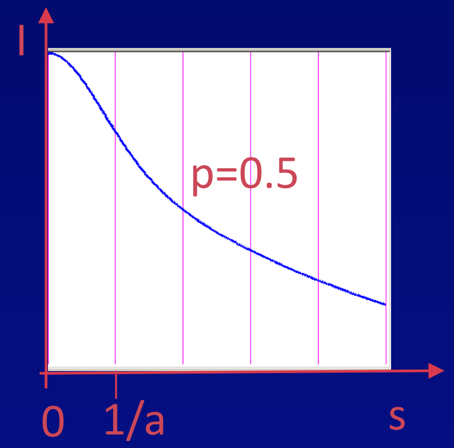
Program : D. Petermann, P. Launois, LPS

Simulations

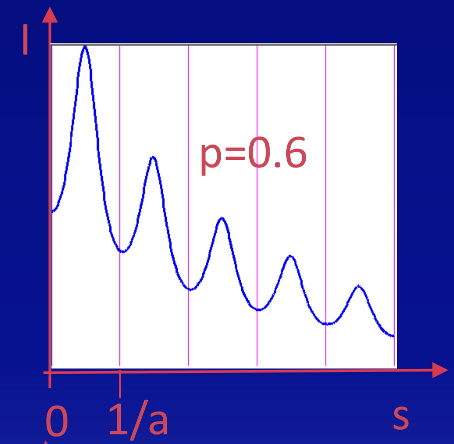




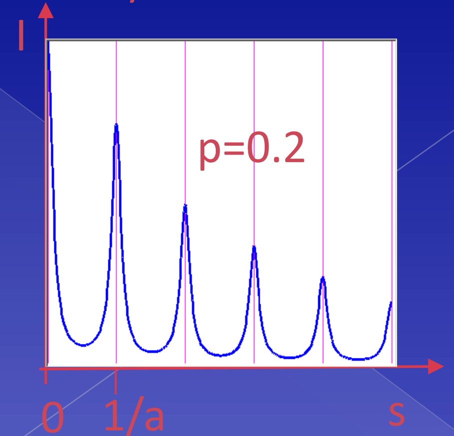
$p = {}^{1}/_{2}$: pas de corrélations



$p > {}^{1}/_{2}$: maxima entre les pics de Bragg (ABAB)

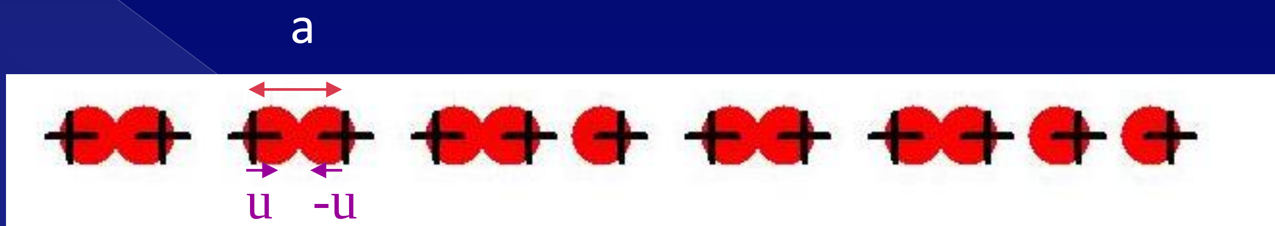


$p < {}^{1}/_{2}$: maxima sous les pics de Bragg (AAAA, BBBB)



Largeur : 1/longueur de corrélation

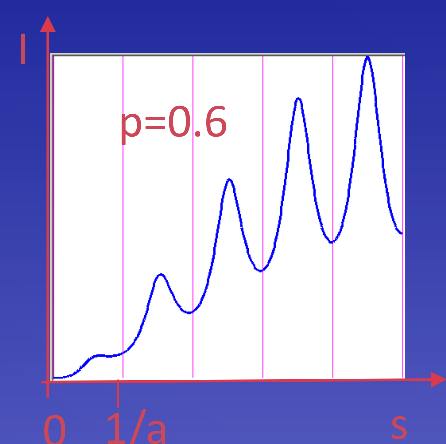
Désordre de déplacement



$$f_A \rightarrow f_A e^{i2\pi su} \qquad f_B \rightarrow f_A e^{-i2\pi su}$$

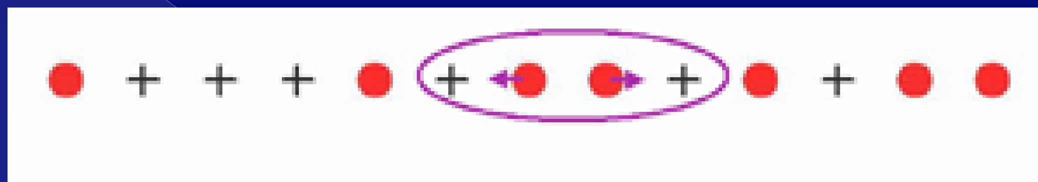
$$\Rightarrow \qquad \boxed{I_D = \left|f_A\right|^2 \sin^2(2\pi su)\frac{1-\alpha_1^2}{1-2\alpha_1\cos(2\pi sa)+\alpha_1^2}}$$

$I_{DD}(s=0) = 0$



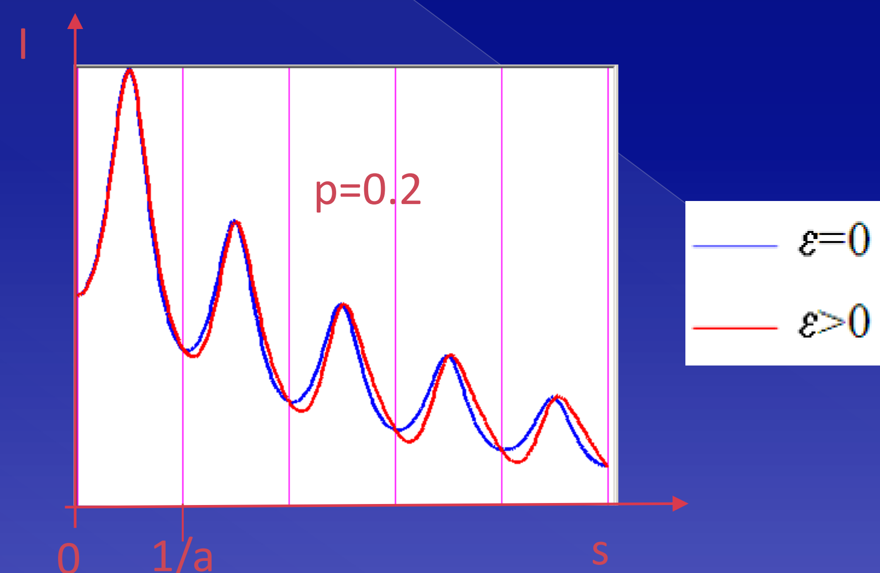
Désordre de substitution et de déplacement

a → a+ε

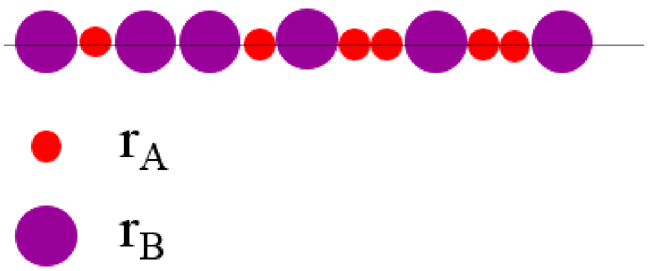


Atomes : ronds rouges, lacunes : croix

Dissymétrie

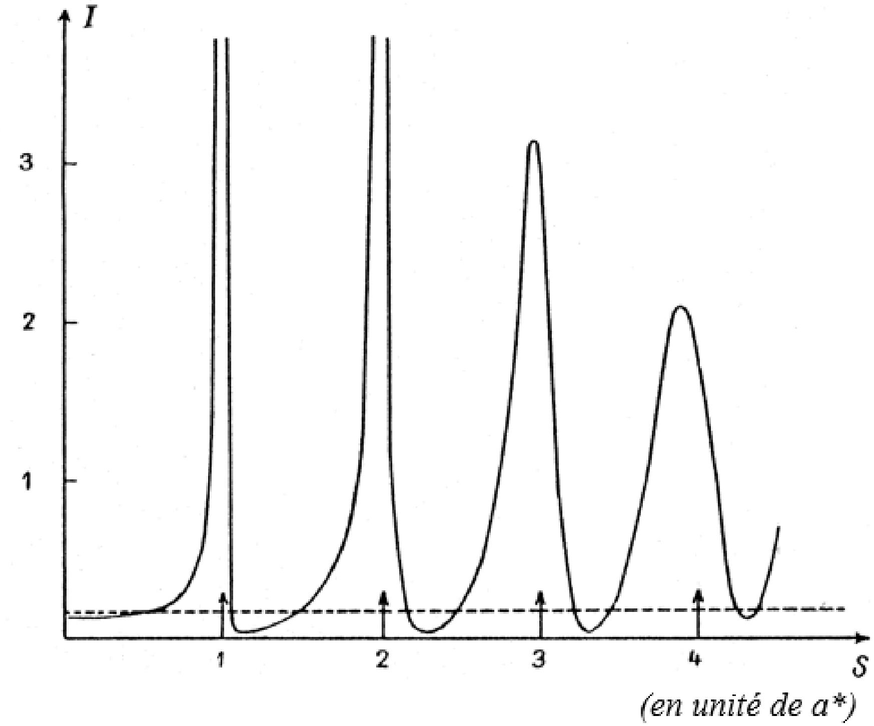


Désordre de seconde espèce



$c_A = c_B = 1/2, \; p = 1/2$

$a = (r_A + r_B)/2$



Fluctuations cumulatives $\Rightarrow$ La largeur des pics augmente avec s

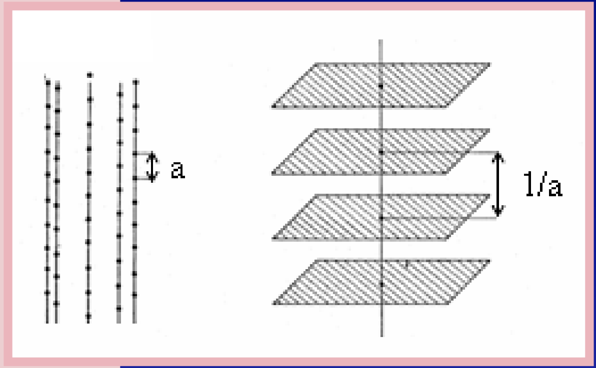
X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies, A. Guinier, Dover publications.
E. Rosshirt, F. Frey, H. Boysen and H. Jagodzinski, Acta Cryst. B 41, 66 (1985)

Diffusion diffuse : règles générales

Largeur

Désordre de première espèce

- Modulations plus larges que la zone de Brillouin : pas de corrélations
- Modulations dans la zone de Brillouin, de largeur constante : largeur ∝ 1/(longueur de corrélation)
- Plans diffus : structures ordonnées 1D, non corrélées entre elles
- Lignes diffuses : désordre entre plans ordonnés



Désordre de $2^{ème}$ espèce: largeur augmente avec s

Diffusion diffuse : règles générales

Position

Ordre local dans l'espace direct (AAAA, ABAB)

Intensité

Diffusion à petits s :

contraste de densité (désordre de substitution)

Pas de diffusion autour de s=0 : déplacements en jeu

Extinctions => direction des déplacements

$I \sim f(\mathbf{s}.\mathbf{u})$: $\mathbf{s} \perp \mathbf{u} \Rightarrow I=0$

Symétries

- Symétrie locale plus basse que celle moyenne
- Symétrie globale respectée

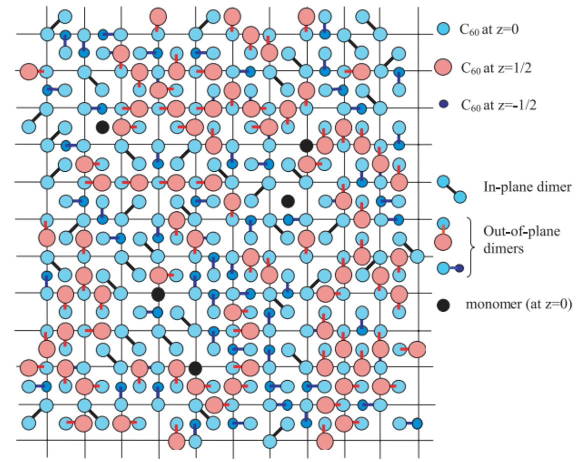
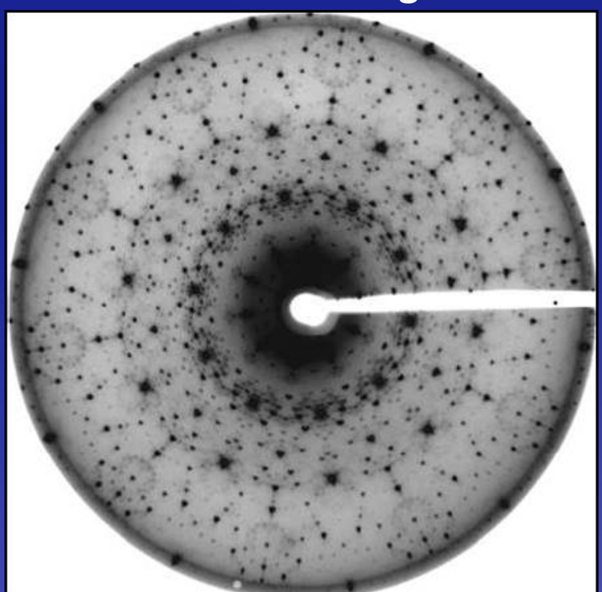


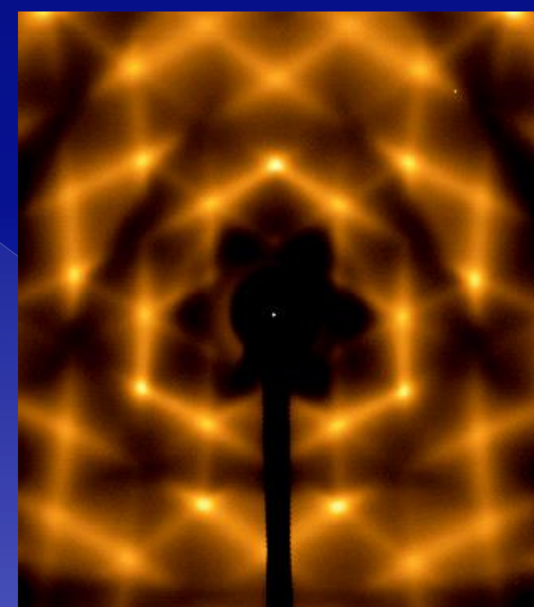
Fig. 5. Distribution of the C_{60} dimers (and remaining monomers) in a (001) plane of the model crystal. In-plane and out-of-plane dimers involving, at least, one C_{60} molecule located in the (001) plane are represented.

Al-Cu-Co-Si décagonal



P. Launois et al, « Methods of structural analysisof modulated structures and quasicrystals », pp. 545-554, World Scientific, Singapore, 1991

Si 300 K



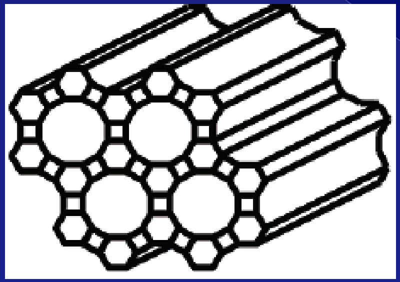
M. Holt *et al.*, Phys. Rev. Lett 83, 3317 (1999)

Diffusion diffuse : état de l’art

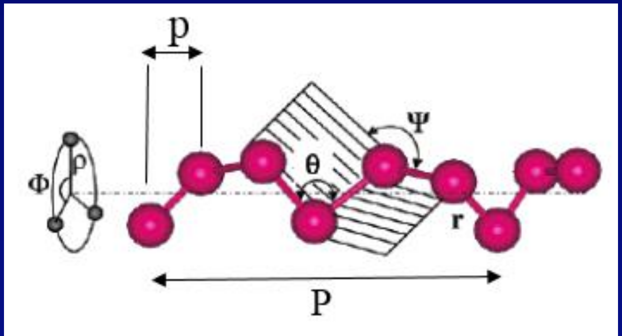
- Expériences : détecteurs 2D et sources puissantes (synchrotron) → collecte « rapide » de données 3D dans l’espace réciproque

- Analyse : pas de méthode de routine !
  - Analytique
  - Champ moyen
  - Calculs numériques : dynamique moléculaire, Monte Carlo, Monte Carlo inverse

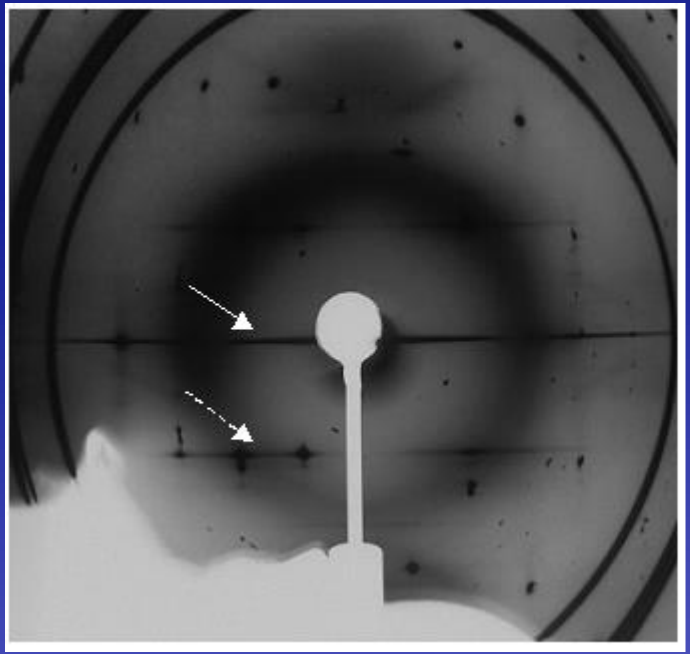
Exemple 1 : chaînes de Se @ zéolithe



Zéolithe $AlPO_4$-5



Se dans les canaux



$\vec{c}^*$

I. Ling Li, J.P. Zhai, P. Launois, S.C. Ruan and Z.K. Tang, JACS 127, 16111 (2005)

- Plans diffus

⇒ chaînes non corrélées de canal à canal

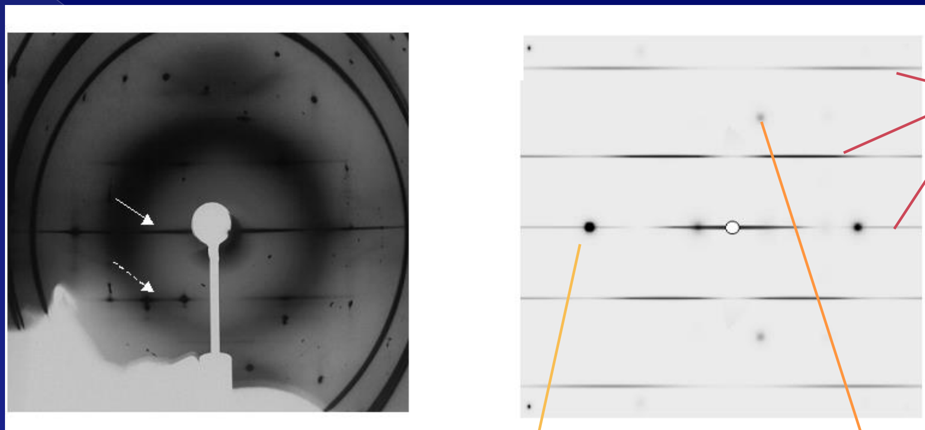
- Distance entre plans 1/6.45 Å^{-1}

⇒ période P= 6.45 Å

- Intensité autour de s=0

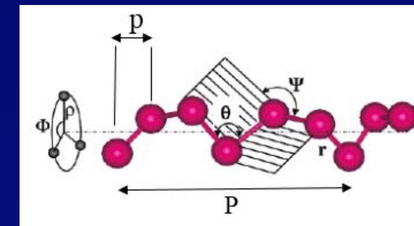
⇒ contraste de densité électronique

⇒ canaux seulement partiellement remplis avec un remplissage variant selon le canal



Distance interatomique r≈2.38 Å
Angle des liaisons θ≈121°
Angle dièdre ψ≈42°

Rayon hélice ρ≈1.7 Å
Angle hélice Φ≈2π/5
Translation selon l'axe
p≈1.29 Å =P/5 où P≈6.45 Å est la période de l'hélice



$\vec{s}$

Désordre orientationnel et translationnel entre les chaînes :

$$I_{DD}\left(\vec{s}\right) \propto \left[\langle\rho^2\rangle\left\langle F_{Se}\left(\vec{s}\right)F_{Se}{}^*\left(\vec{s}\right)\right\rangle - \langle\rho\rangle^2\left|\left\langle F_{Se}\left(\vec{s}\right)\right\rangle\right|^2\right]\delta(s_z) + \sum_{m\neq 0}\left[\langle\rho^2\rangle\left\langle F_{Se}\left(\vec{s}\right)F_{Se}{}^*\left(\vec{s}\right)\right\rangle\right]\delta\left(s_z - 2\pi\frac{m}{P}\right)$$

F_{Se} = facteur de forme d'une maille de la chaîne Se

Aux points du réseau réciproque de la zéolithe

$$I_B\left(\vec{s}\right) \propto \left|F_{zéolithe} + \frac{c}{P}\langle\rho\rangle\langle F_{Se}\rangle\right|^2$$ si s_z=0

$$I_B\left(\vec{s}\right) \propto \left|F_{zéolithe}\right|^2$$ sinon

$F_{zéolithe}$ = facteur de forme d'une maille de la matrice zéolithe

Diffusion diffuse

- Pas de corrélations orientationnelles ni translationnelles entre chaînes
- Désordre « chimique » : remplissage différent des différents canaux
- Informations structurales sur la chaîne de Se qui ne peuvent pas être obtenues par l'analyse des pics de Bragg (seules informations : $s_z=0$ *i.e.* projection selon z)

Exemple 2 : Chaînes d'iode $DIPS\Phi_3I_{0.75}$

Tetraphenyldithiapyranylidene iodine $C_{34}H_{24}I_{2.28}S_2$

P.A. Albouy, J.P. Pouget and H. Strzelecka, Phys. Rev. B 35 (1987) 173

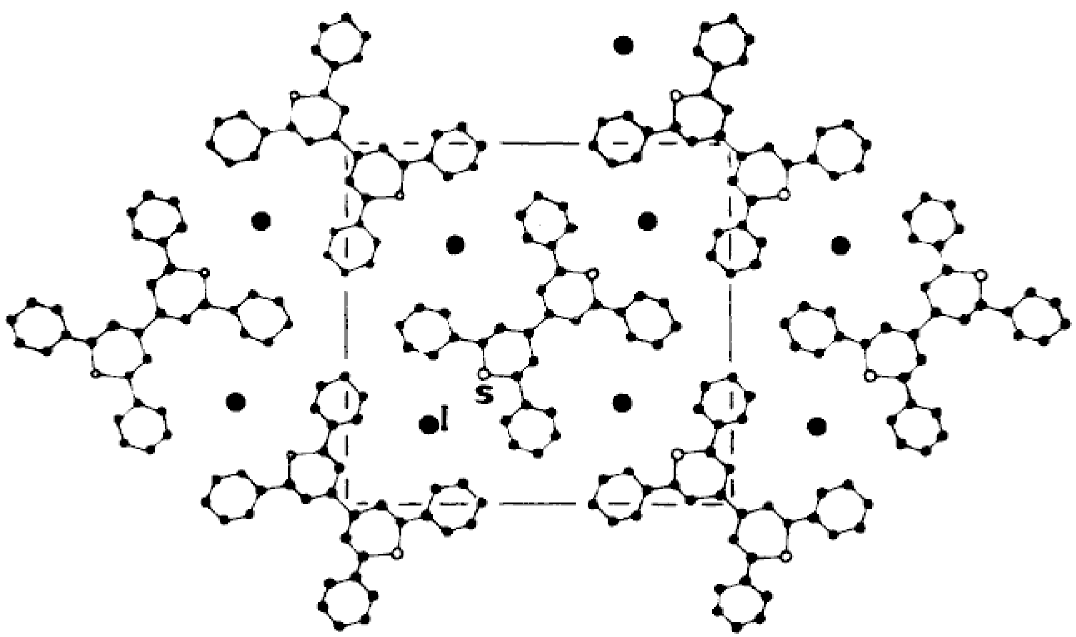
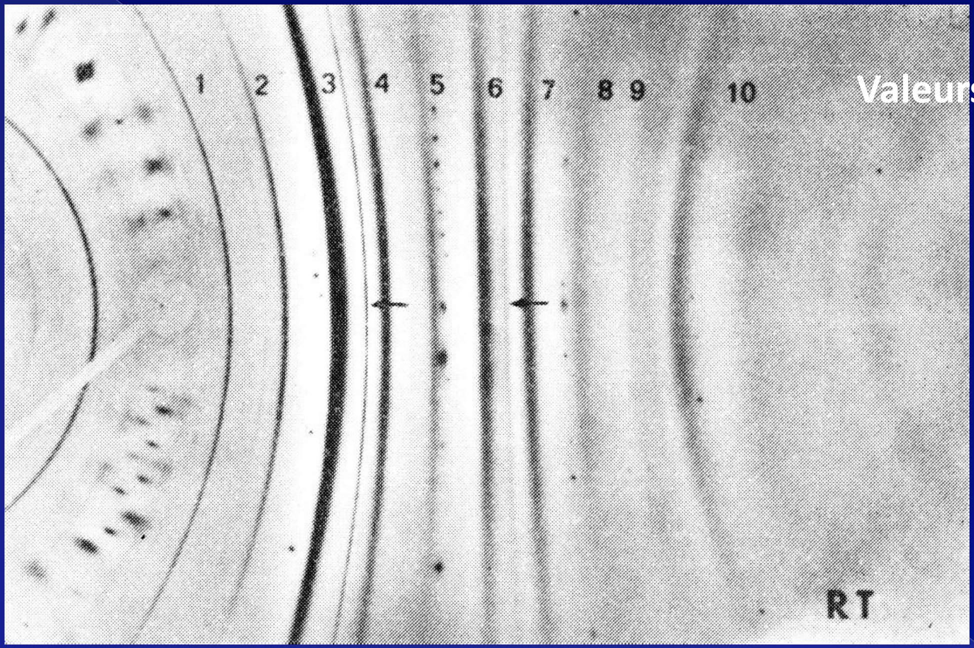


FIG. 1. (001) projection of the $DIPS\Phi_4(I_3)_{0.76}$ structure. Heavy dots point to the position of the triiodide chains in the channels.

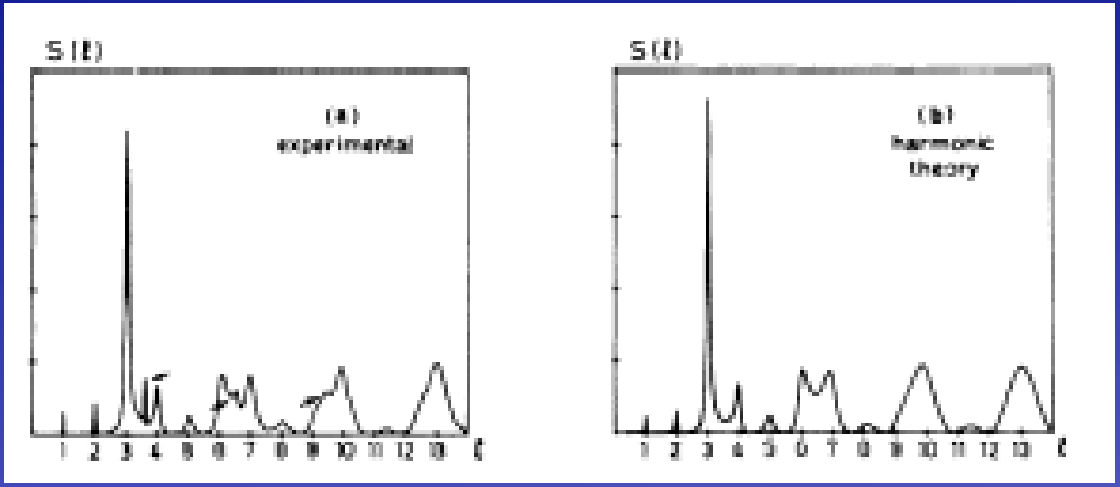


Valeurs de *l*

Diffusion diffuse dans les plans *l*//(9.79Å)

LURE (synchrotron)

Axe $\vec{c}$ horizontal



- Largeur augmente avec *l*

$\Rightarrow$ Liquide 1D

- Les plans les plus intenses :

  l=3, 4, 6 and 7

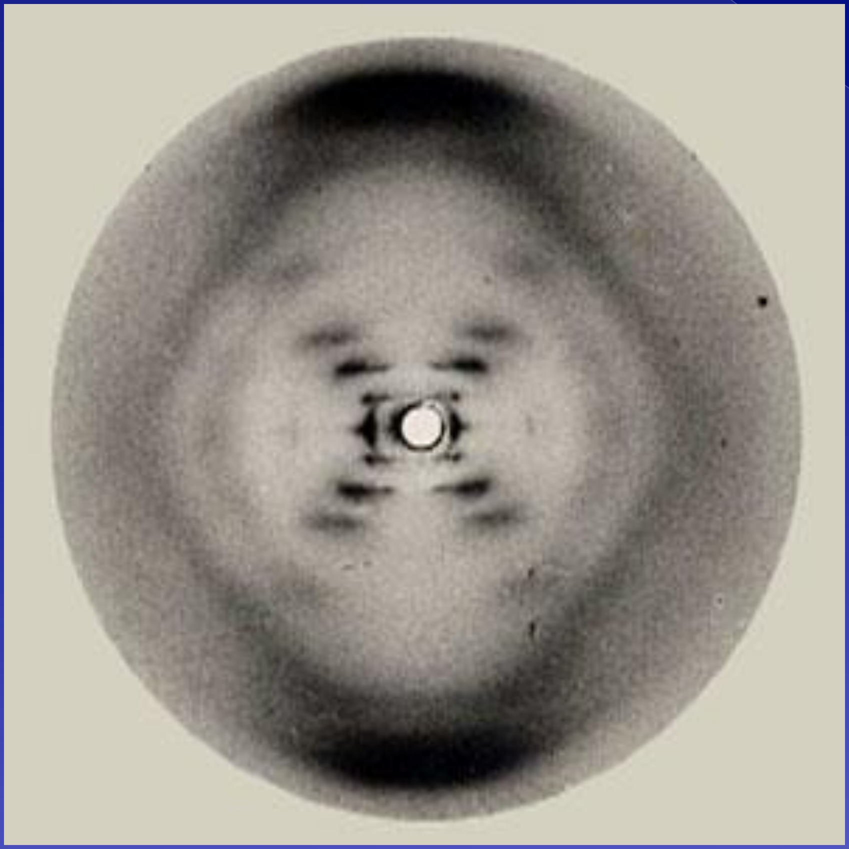
$\Rightarrow$ Facteur de forme de l'anion I_3^-

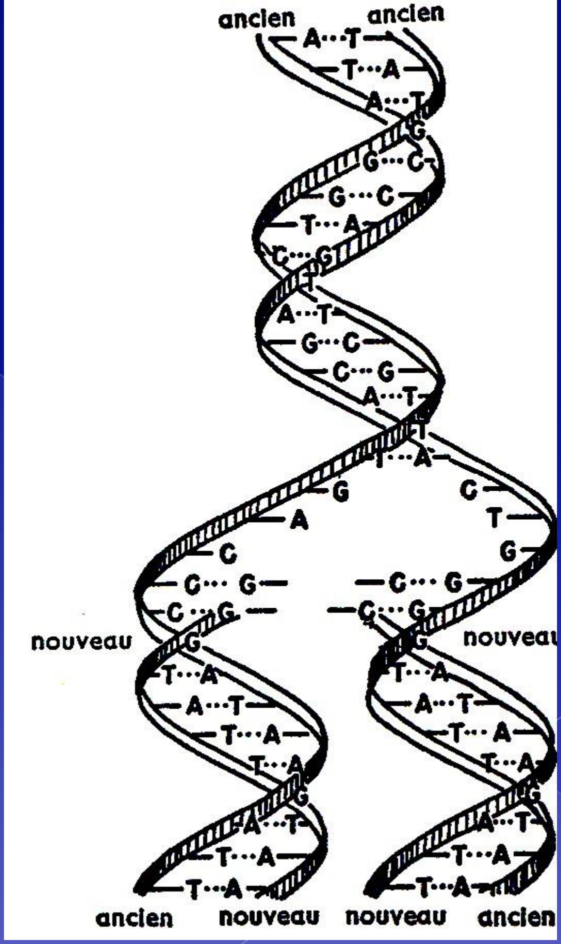
Exemple 3 : ADN

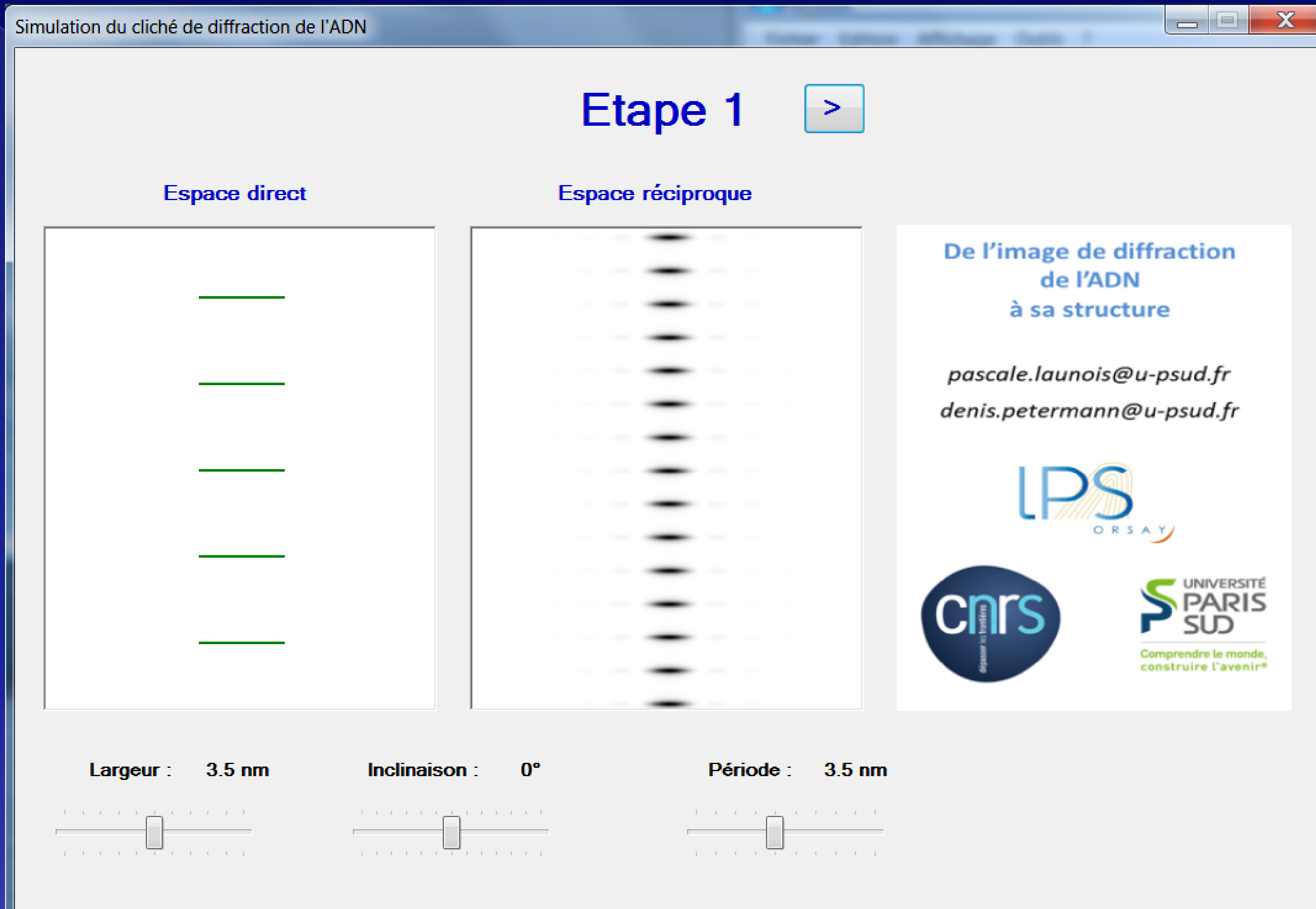
- Le cliché de « diffraction » le plus célèbre

  R. Franklin + J.D. Watson and F.H.C. Crick (1953)

Fibre d'ADN (forme B)

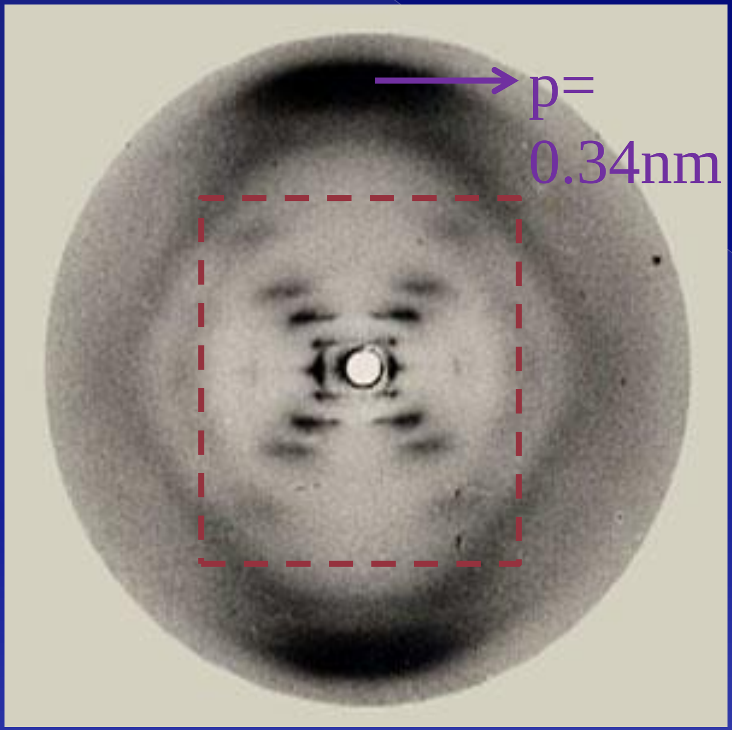


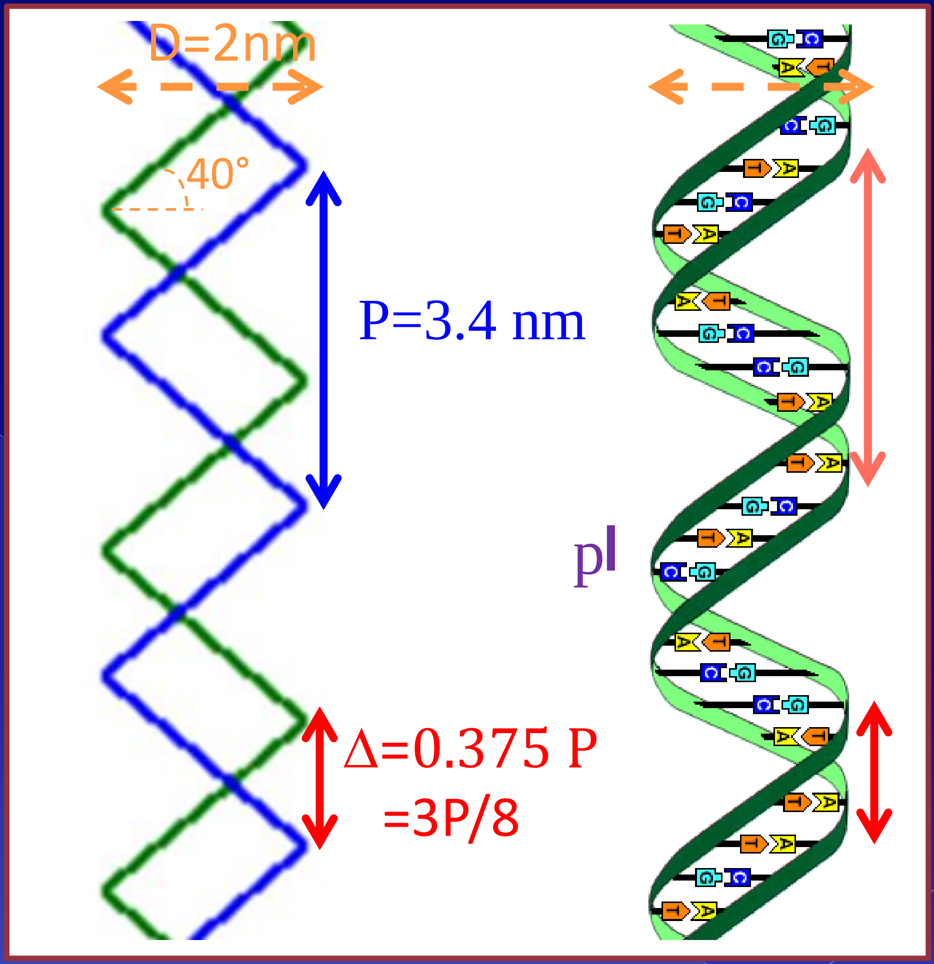




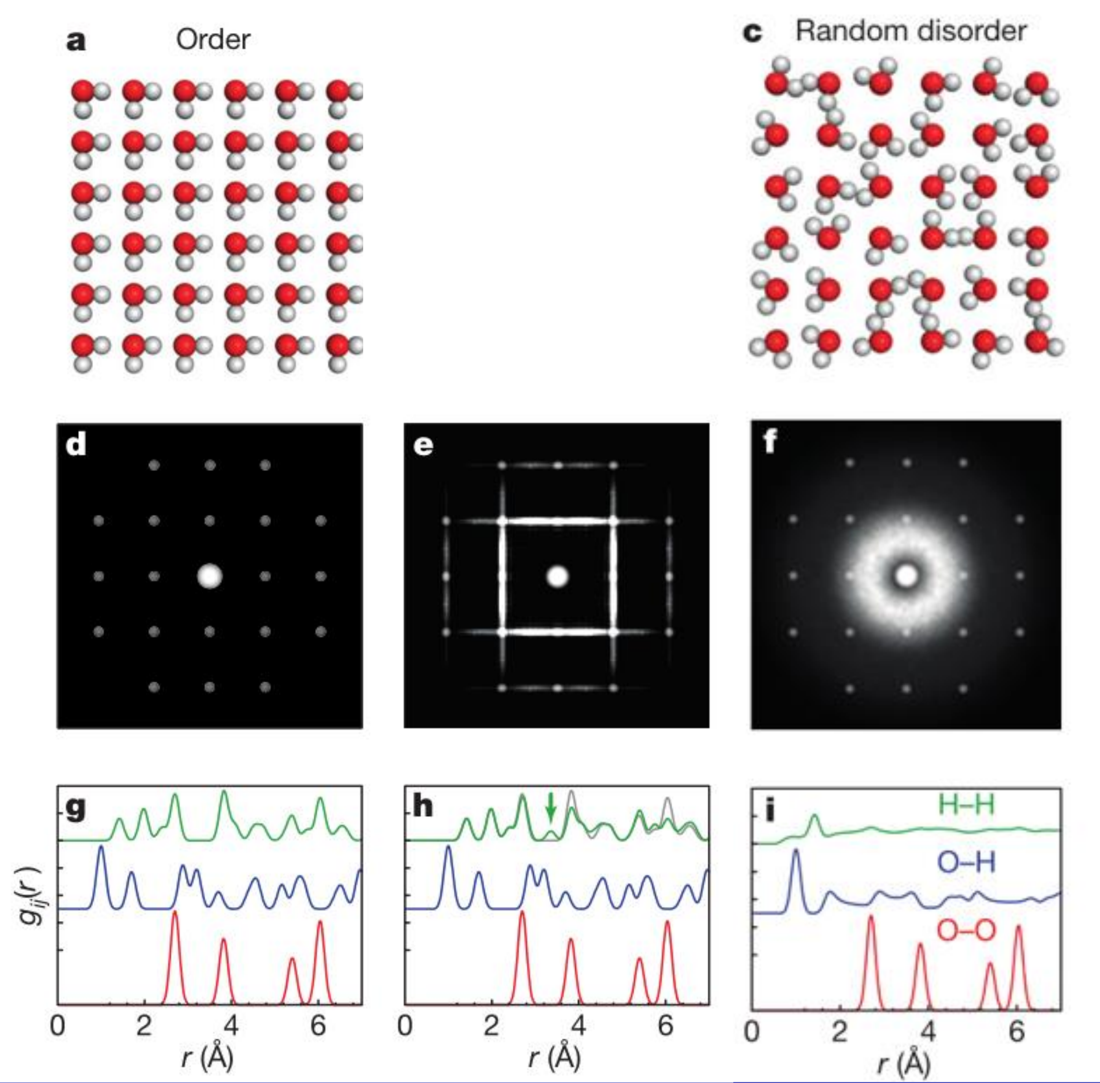
Simulations


Simulation du cliché de diffraction de l'ADN
<
Etape 3
Espace direct
Espace réciproque
Cliché expérimental
Inclinaison : 40°
Période : 3.4 nm
Déphasage : 0.37 x Période


p=
0.34nm


D=2nm
40°
P=3.4 nm
p
Δ=0.375 P
=3P/8

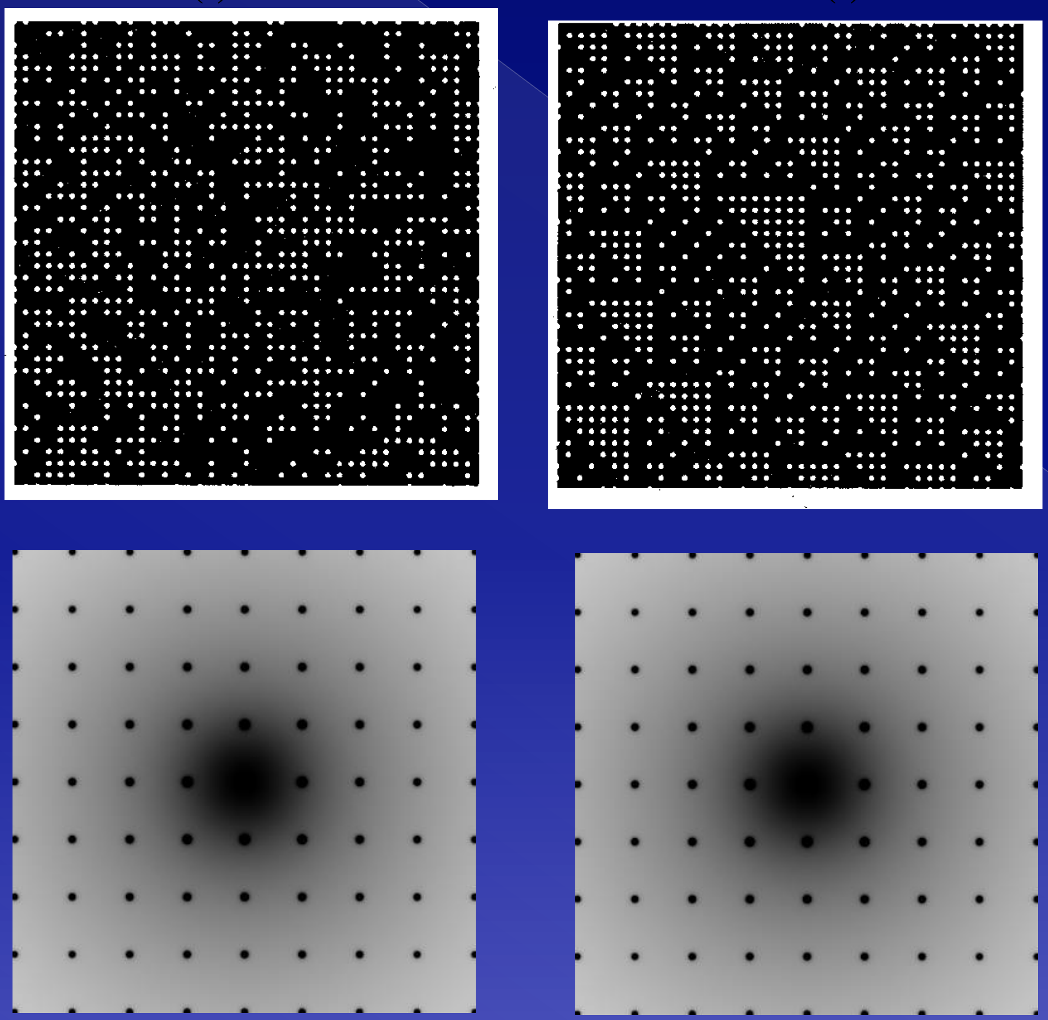
Exemple 4 :
la glace sur un réseau carré



The crystallography of correlated disorder,
D.A. Keen and A.L. Goodwin,
Nature 521, 303 (2015)

Un cas d'école étonnant

(a) (b)



- facteur d'occupation de site (50%)
- Mêmes corrélations à deux sites
  - (a) : aléatoire
  - (b) : corrélations à trois sites
- Mêmes diagrammes de diffusion !
  - Expériences de diffusion : corrélations à 2-corps
  - Ambiguïtés peuvent exister dans l'interprétation
    => Utiliser des contraintes physico-chimiques

Welberry and Butler, J. Appl. Cryst. 27 (1994) 205

Quelques références

- *Interpretation of Diffuse X-ray Scattering via Models of Disorder,*
  T.R. Welberry and B.D. Butler, J. Appl. Cryst. 27 (1994) 205
- *Diffuse X-ray Scattering from Disordered Crystals,*
  T.R. Welberry and B.D. Butler, Chem. Rev. 95 (1995) 2369
- *Diffuse scattering in protein crystallography,*
  J.-P. Benoit and J. Doucet, Quaterly Reviews of Biophysics 28 (1995) 131
- *Diffuse scattering from disordered crystals (minerals),*
  F. Frey, Eur. J. Mineral. 9 (1997) 693
- *Special issue of Z. Cryst. on 'Diffuse scattering',* Issue 12 (2005) Vol. 220
- *The crystallography of correlated disorder,*
  D.A. Keen and A.L. Goodwin, Nature 521 (2015) 303