

Désordre et diffusion diffuse

Pascale Launois

pascale.launois@u-psud.fr

www.equipes.lps.u-psud.fr/Launois/

Laboratoire de Physique des Solides, 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
 $\text{DIP}\Phi_3\text{I}_{0.75}$

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

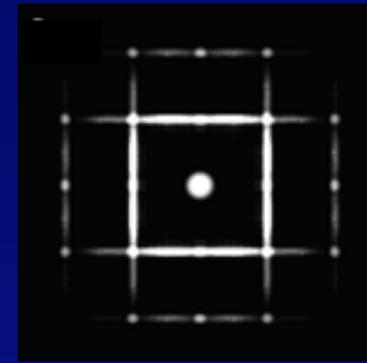
> Corrélations à plus ou moins longue portée

- Effets pré-transitionnels : transitions de phases

> Dynamique

- Activité biologique des protéines

Diffusion diffuse



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

$$A(\vec{s}) \propto f(s) \iiint_{\text{Échantillon}} d^3\vec{r} e^{-i2\pi\vec{s}\vec{r}} \rho(\vec{r}) \Rightarrow I(\vec{s}) \propto A(\vec{s})A^*(\vec{s})$$

↑
↑
 Dépend du rayonnement utilisé (rayons X, électrons, neutrons) Densité atomique

> Ordre à longue distance : désordre de première espèce

$$F_n(\vec{s}) \propto f(s) \iiint d^3\vec{r} e^{-i2\pi\vec{s}\vec{r}} \rho(\vec{r})$$

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

$$I(\vec{s}) \propto \underbrace{\frac{1}{V} |\langle F_n(\vec{s}) \rangle_n|^2 \sum_{h,k,l} \delta(\vec{s} - \vec{G}_{h,k,l})}_{\text{Structure moyenne}} + \underbrace{\sum_m (\langle F_n(\vec{s}) F_{n+m}^*(\vec{s}) \rangle_n - |\langle F_n(\vec{s}) \rangle_n|^2) e^{i2\pi\vec{s}\vec{R}_m}}_{\text{Écart à la structure moyenne}}$$

Structure moyenne
Pics de Bragg

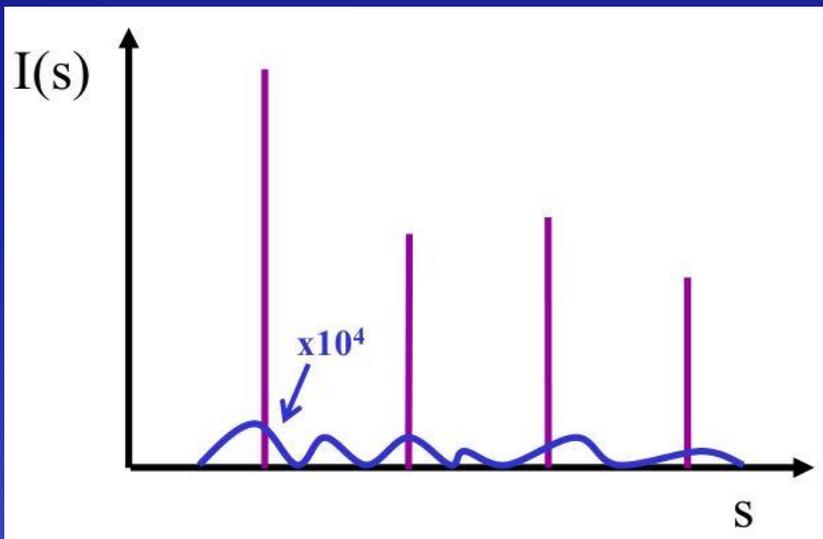
Écart à la structure moyenne
Diffusion diffuse (DD)

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

Loi de conservation

$$\iiint I(\vec{s}) d^3\vec{s} = \iiint \rho_{\text{diffuseurs}}^2(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

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

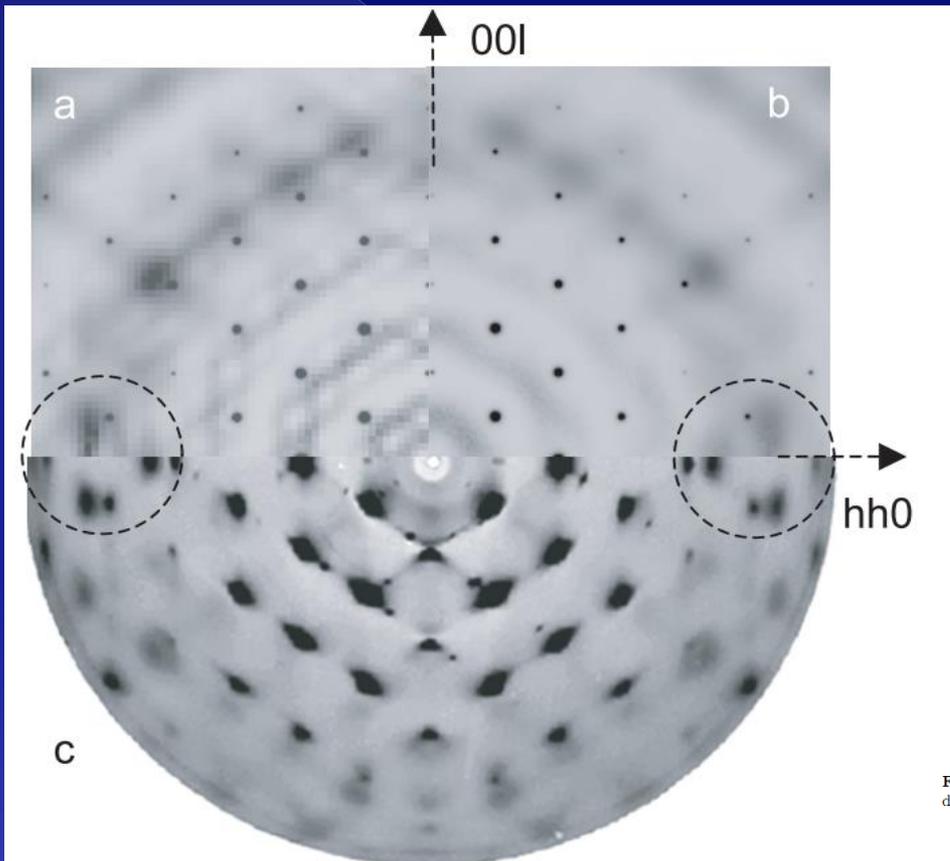


Fig. 7. Diffraction patterns for the $h - k = 0$ layer plane (perpendicular to $[1\bar{1}0]$). The diffuse scattering distributions calculated for (a) the disordered trimer model and (b) the disordered dimer model are compared to the (c) experimental pattern ($\text{CuK}\alpha$, crystal 2). The dotted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

Cristal de dimères de fullerènes C_{60}

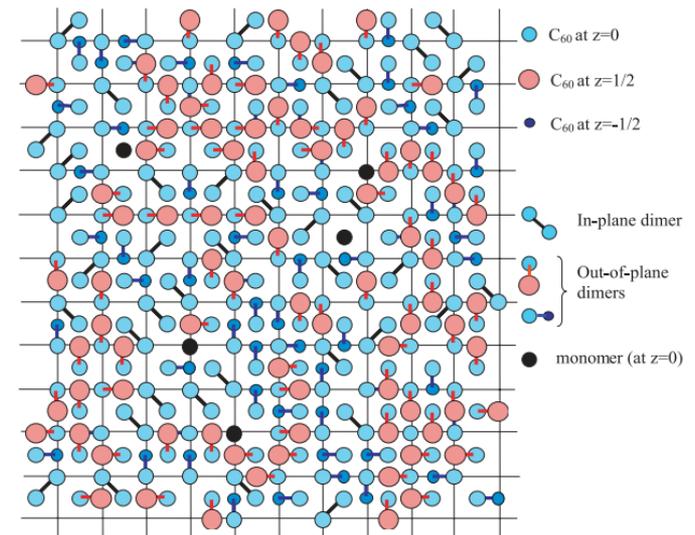
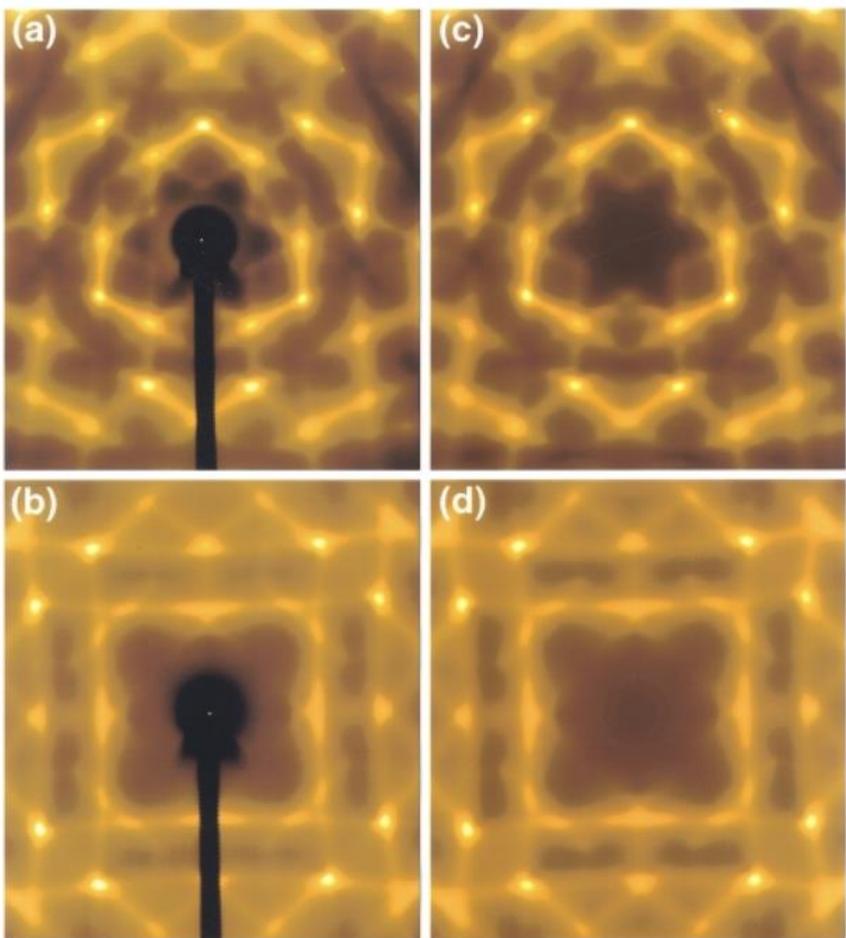


Fig. 5. Distribution of the C_{60} dimers (and remaining monomers) in a (001) plane of the model crystal. In-plane and out-of-plane dimers involving, at least, one C_{60} molecule located in the (001) plane are represented.

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

Ou origine dynamique



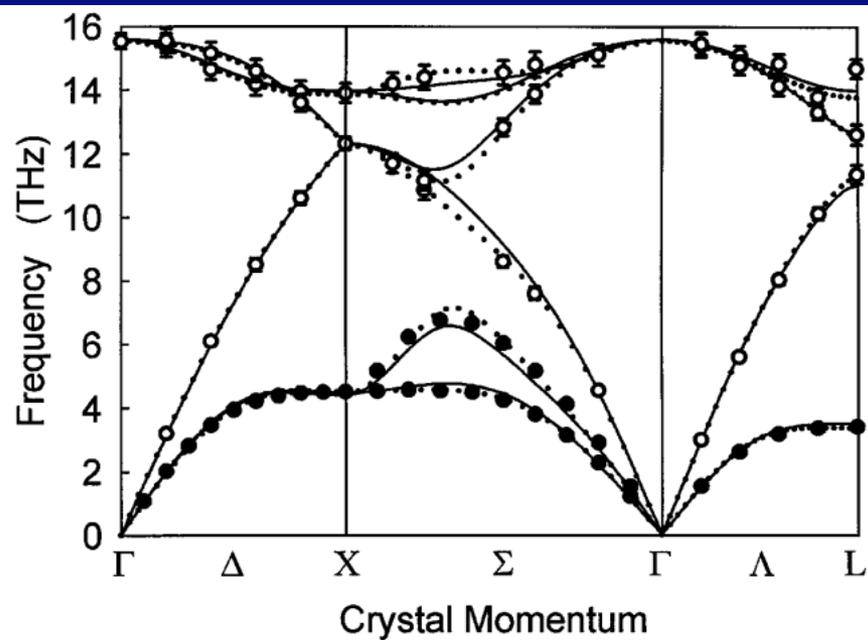
VOLUME 83, NUMBER 16

PHYSICAL REVIEW LETTERS

18 OCTOBER 1999

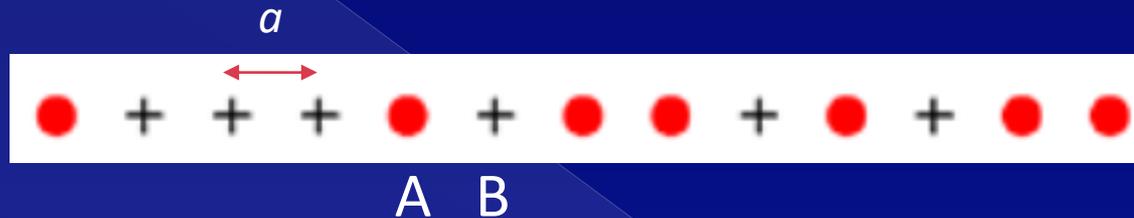
Determination of Phonon Dispersions from X-Ray Transmission Scattering: The Example of Silicon

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



$$c_A = c_B = 1/2$$

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

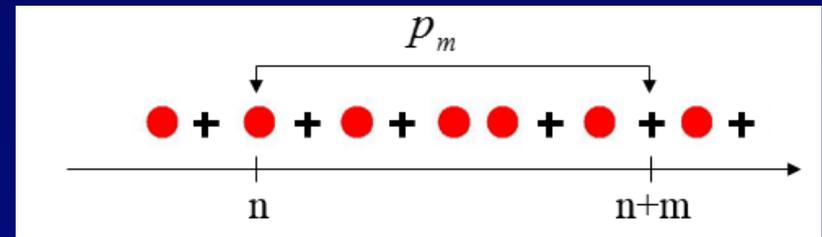
$$I(s) \propto \frac{1}{a} \underbrace{\left| \langle F_n(s) \rangle_n \right|^2}_{\text{average}} \sum_h \delta(s - h/a) + \underbrace{\sum_m \left(\langle F_n F_{n+m}^* \rangle_n - \left| \langle F_n(s) \rangle_n \right|^2 \right)}_{\text{fluctuation}} \cdot e^{2i\pi s m a}$$

$$\frac{|f_A + f_B|^2}{4}$$

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

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

Démonstration



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

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

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

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

\uparrow $A(n)A(n+m)$ \uparrow $B(n)B(n+m)$ \swarrow $A(n)B(n+m)$ \searrow $B(n)A(n+m)$

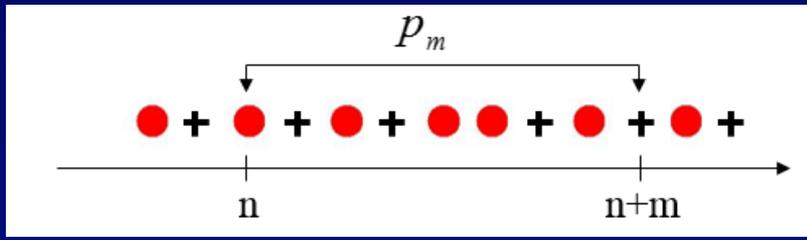
$$\Rightarrow \langle F_n F_{n+m}^* \rangle_n - \left| \langle F_n(s) \rangle_n \right|^2 = \frac{|f_A - f_B|^2}{4} \alpha_m$$

$$\alpha_m = 1 - 2p_m$$

$$\alpha_0 = 1; m \neq 0, \alpha_m = \alpha_{-m}$$

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

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



Interactions entre premiers voisins seulement :

$$p_m = \text{prob}_{AB}^{m-1} \text{prob}_{BB}^1 + \text{prob}_{AA}^{m-1} \text{prob}_{AB}^1 = p_{m-1}(1 - p_1) + (1 - p_{m-1})p_1$$

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

$$\sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m \exp(2i\pi s m a) = \sum_{m=0}^{\infty} [\alpha_1 \exp(2i\pi s a)]^m = \frac{1}{1 - \alpha_1 \exp(2i\pi s a)}$$

$$\sum_{m=-\infty}^{-1} \alpha_m \exp(2i\pi s m a) = \sum_{m=1}^{\infty} [\alpha_1 \exp(-2i\pi s a)]^m = \frac{1}{1 - \alpha_1 \exp(-2i\pi s a)} - 1$$

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

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

$\alpha_1 = 1 - 2p$, 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

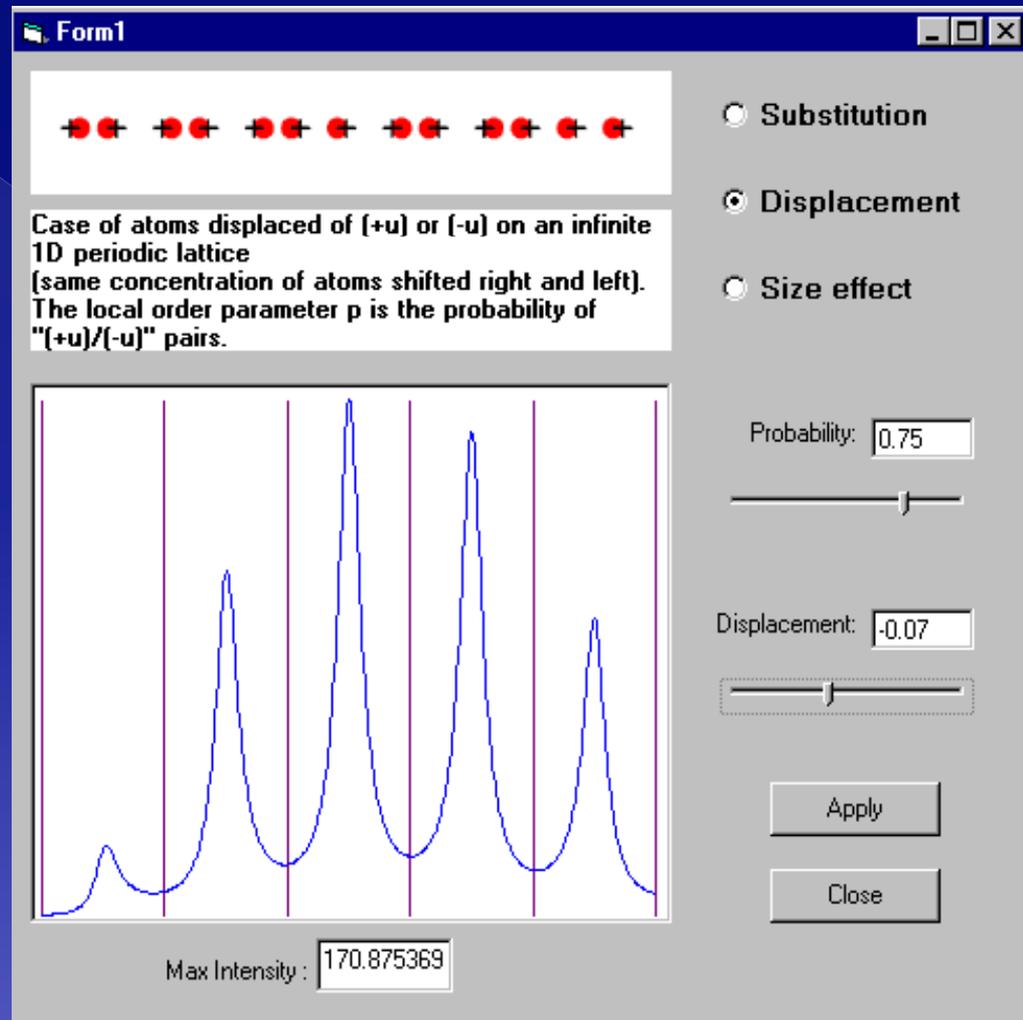
$p < 1/2$: $\alpha_1 > 0$: positions des maxima = n/a

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

Chaîne 1D

Program : D. Petermann, P. Launois, LPS

Simulations



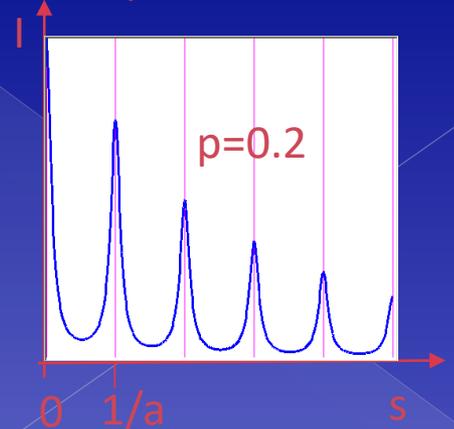
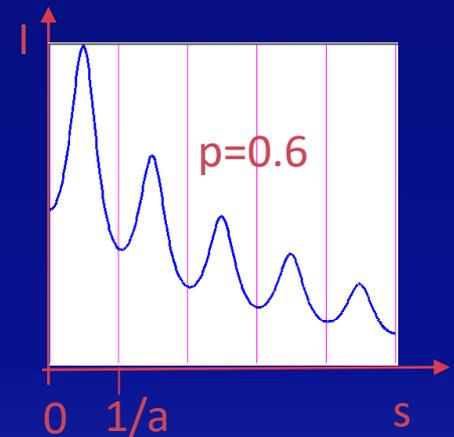
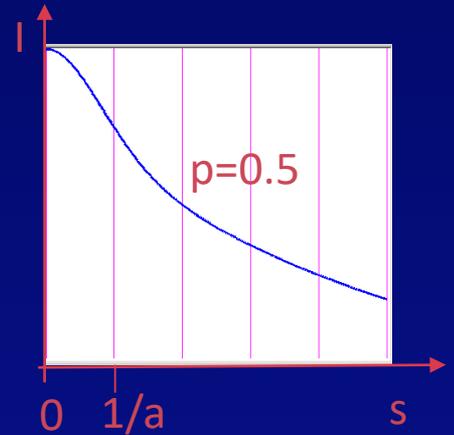


$p = 1/2$: pas de corrélations

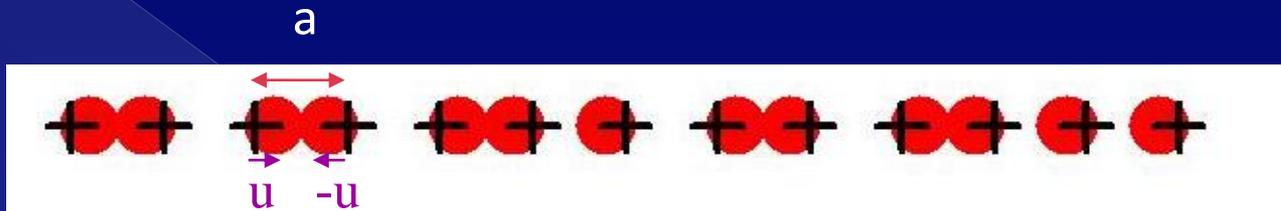
$p > 1/2$: maxima entre les pics de Bragg (ABAB)

$p < 1/2$: maxima sous les pics de Bragg (ABAB)

Largeur : $1/\text{longueur de corrélation}$



Désordre de déplacement



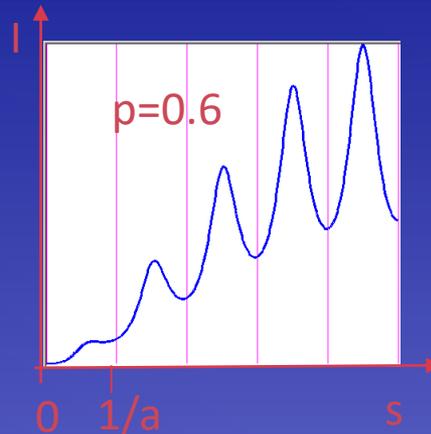
$$f_A \rightarrow f_A e^{i2\pi su}$$

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

\Rightarrow

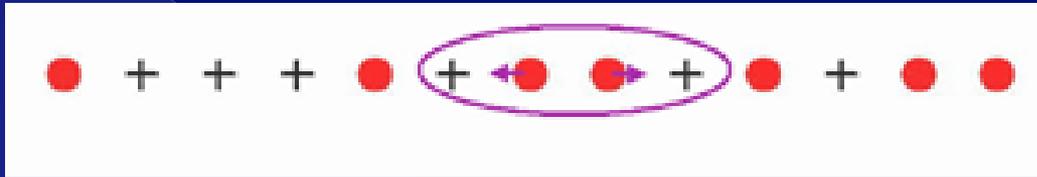
$$I_D = |f_A|^2 \sin^2(2\pi su) \frac{1 - \alpha_1^2}{1 - 2\alpha_1 \cos(2\pi sa) + \alpha_1^2}$$

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



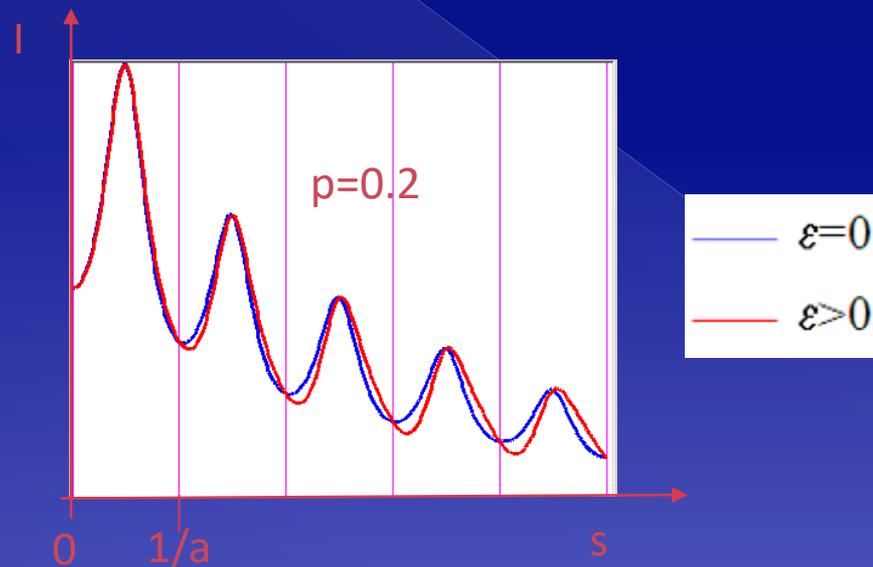
Désordre de substitution et de déplacement

$$a \rightarrow a + \varepsilon$$



Atomes : ronds rouges, lacunes : croix

Dissymétrie



Désordre de seconde espèce

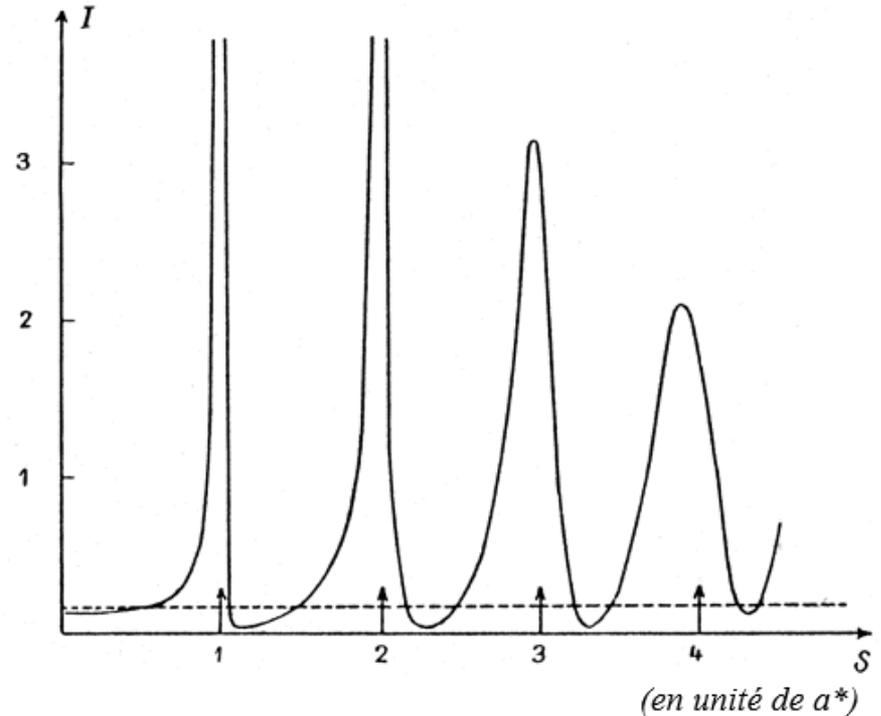


● r_A

● r_B

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

$$a = (r_A + r_B)/2$$



Fluctuations cumulatives \Rightarrow La largeur des pics augmente avec s

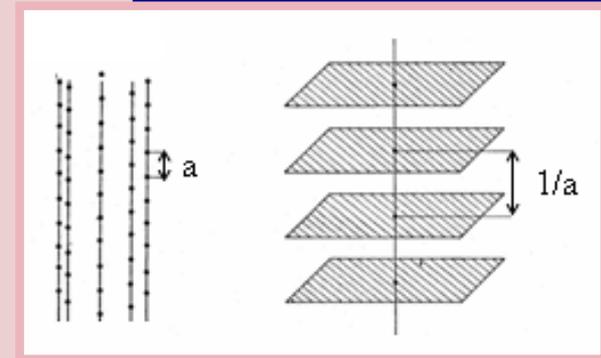
Diffusion diffuse : règles générales

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 $\propto 1/(\text{longueur de corrélation})$
- 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

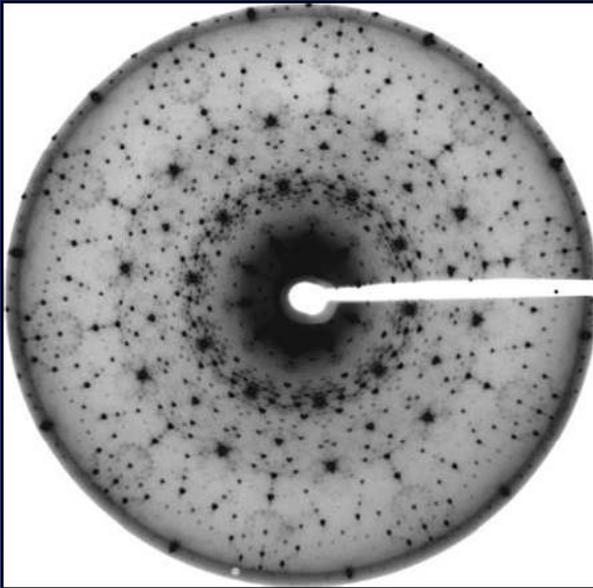
$$I \sim f(\mathbf{s} \cdot \mathbf{u}) : \quad \mathbf{s} \perp \mathbf{u} \Rightarrow I=0$$

Symétries

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

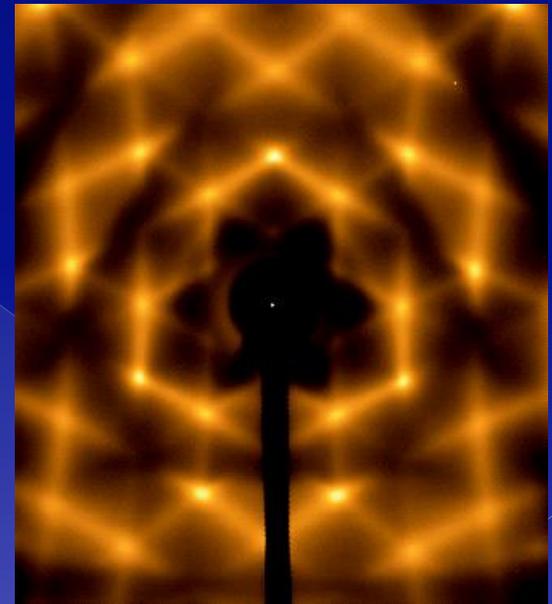
Al-Cu-Co-Si décagonal

Cliché de précession du plan $l=0$



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

Si 300 K

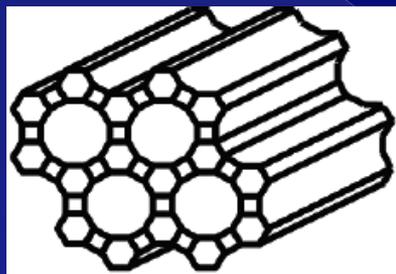


M. Holt *et al.*, Phys. Rev. Lett 83, 3317 (1999)

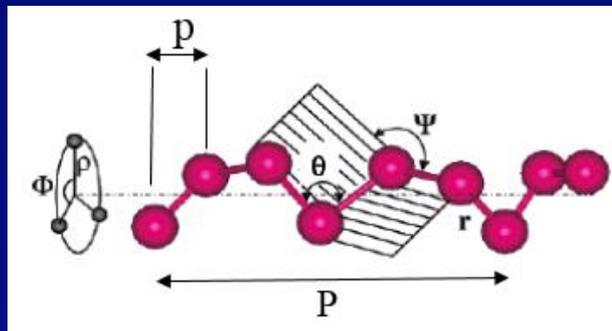
Diffusion diffuse : état de l'art

- ⊙ 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

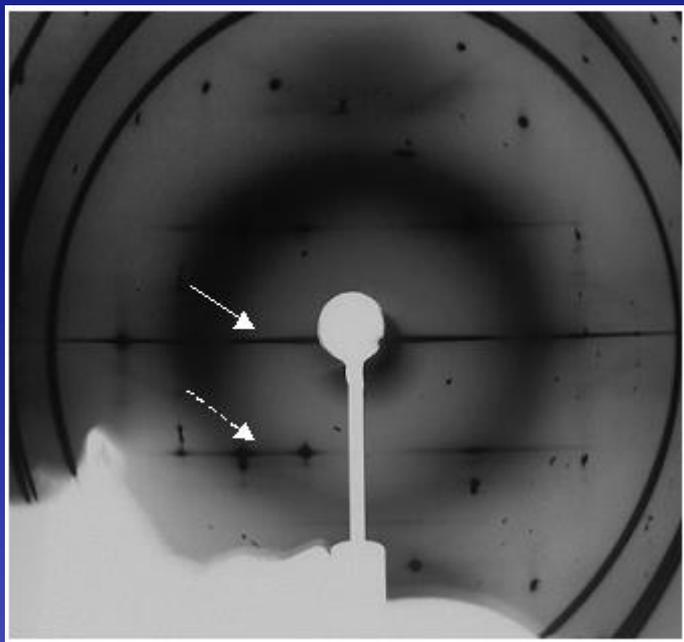
Exemple 1 : chaînes de Se @ zéolithe



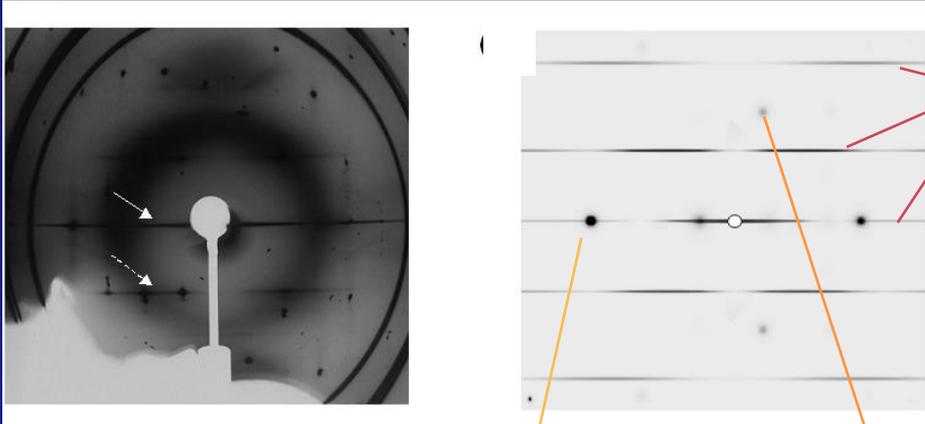
Zéolithe AlPO_4-5



Se dans les canaux



Que peut-on déduire de l'observation des plans de diffusion diffuse ?



Distance interatomique $r \approx 2.38 \text{ \AA}$

Angle des liaisons $\theta \approx 121^\circ$

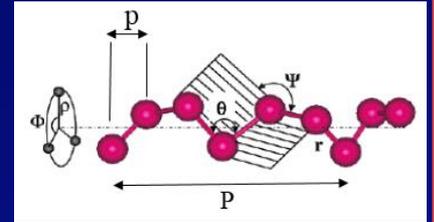
Angle dièdre $\psi \approx 42^\circ$

Rayon hélice $\rho \approx 1.7 \text{ \AA}$

Angle hélice $\Phi \approx 2\pi/5$

Translation selon l'axe

$p \approx 1.29 \text{ \AA} = P/5$ où $P \approx 6.45 \text{ \AA}$ est la période de l'hélice



Désordre orientationnel et translationnel entre les chaînes :

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

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

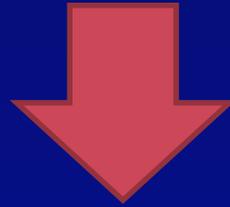
Aux points du réseau réciproque de la zéolithe

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

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

$F_{zéolithe}$ = 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 $\text{DIPS}\Phi_3\text{I}_{0.75}$

Tetraphenyldithiapyranylidene iodine $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{I}_{2.28}\text{S}_2$

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

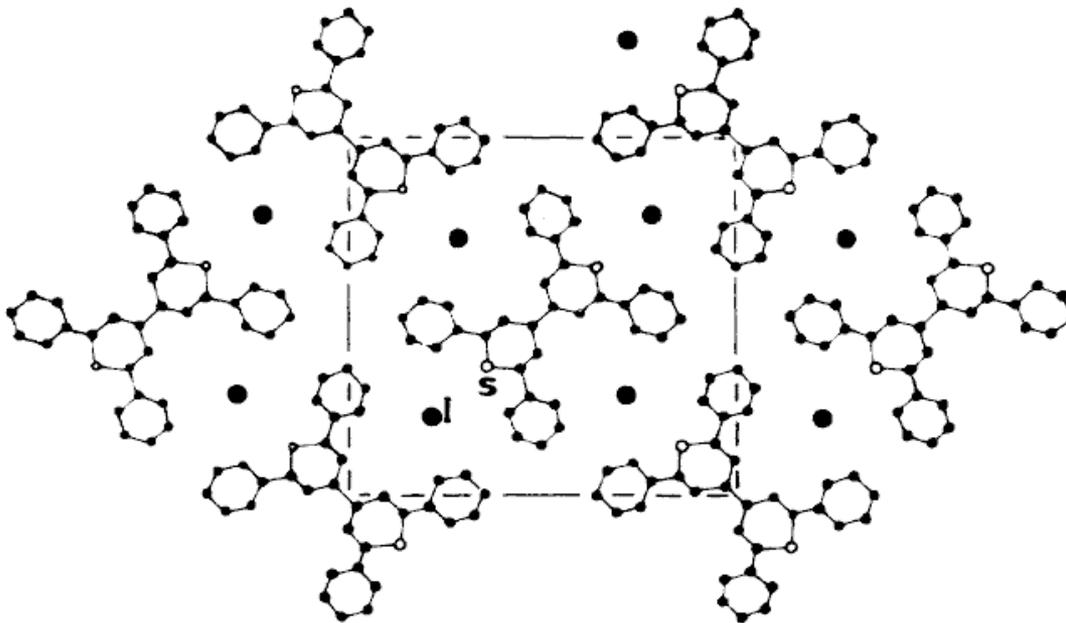
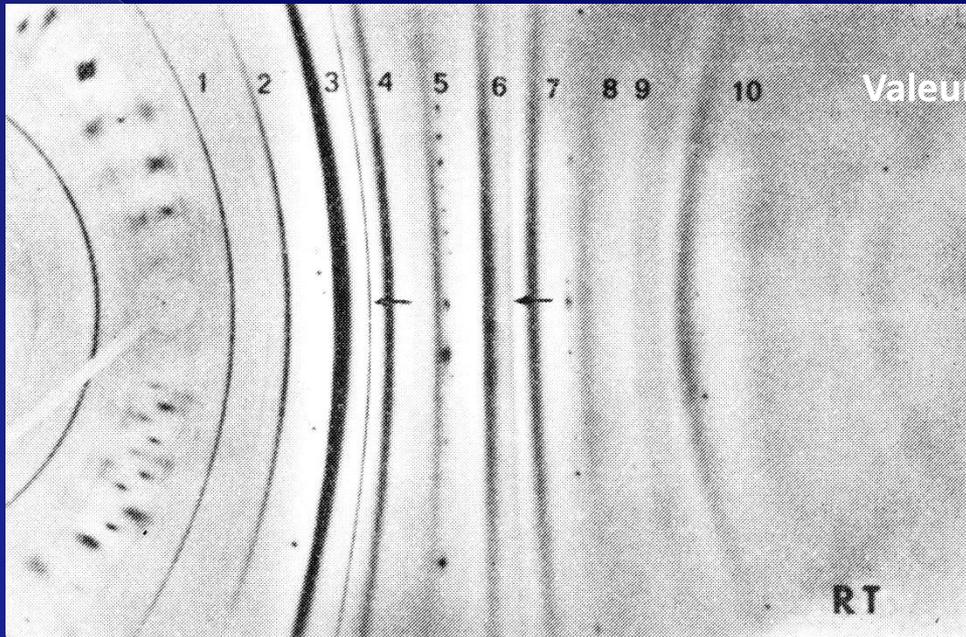


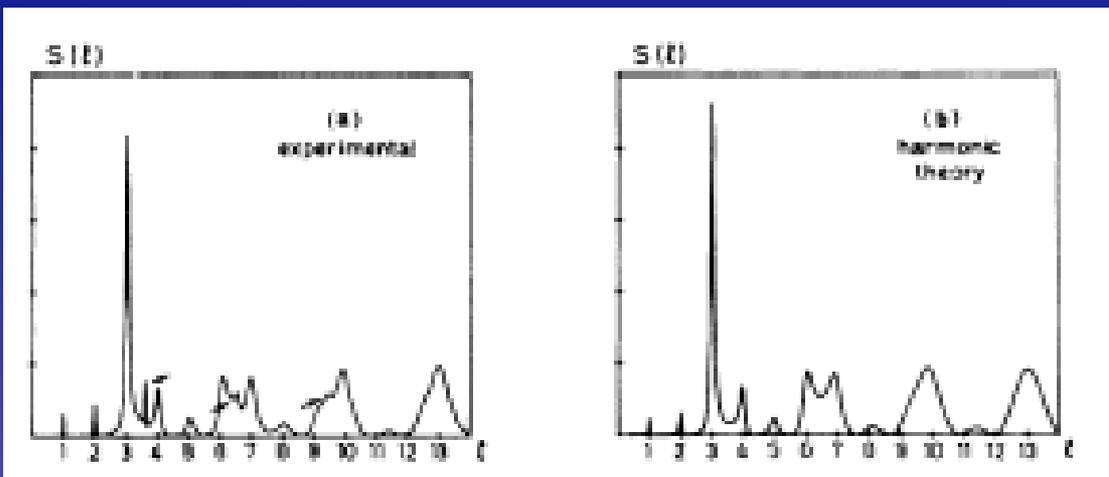
FIG. 1. (001) projection of the $\text{DIPS}\Phi_4(\text{I}_3)_{0.76}$ structure. Heavy dots point to the position of the triiodide chains in the channels.



Diffusion diffuse dans les plans $l/(9.79\text{\AA})$

LURE (synchrotron)

Axe \vec{c} horizontal

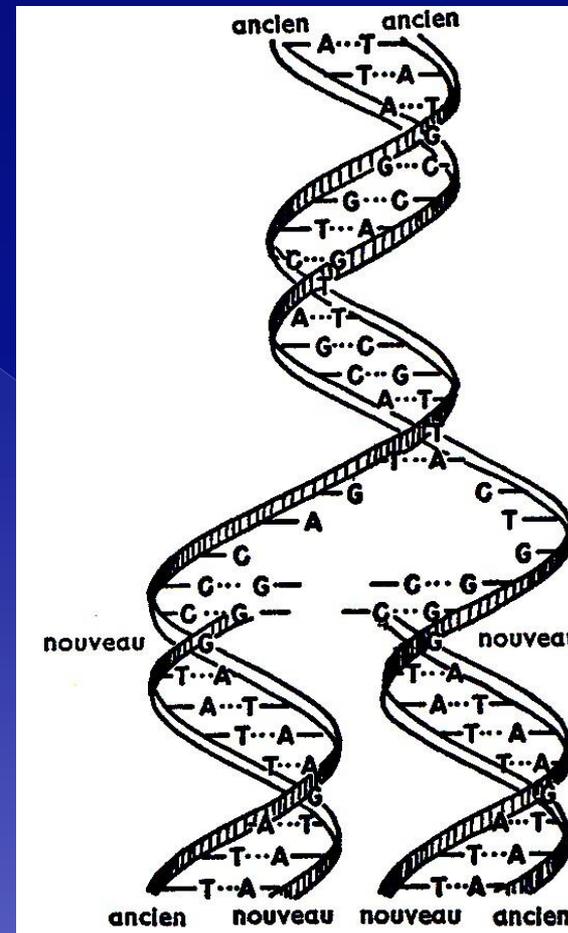
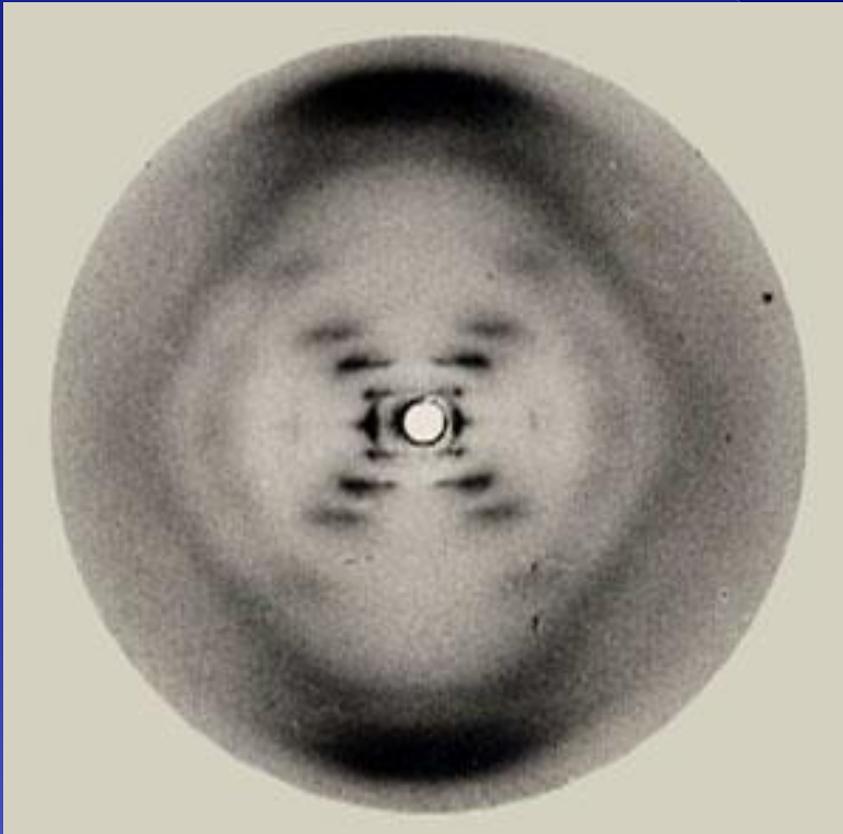


- Que peut-on déduire de ces plans diffus ?
- Pourquoi les plus intenses : $l=3, 4, 6$ and 7 ?

Exemple 3 : ADN

- Le cliché de « diffraction » le plus célèbre
R. Franklin + J.D. Watson and F.H.C. Crick (1953)

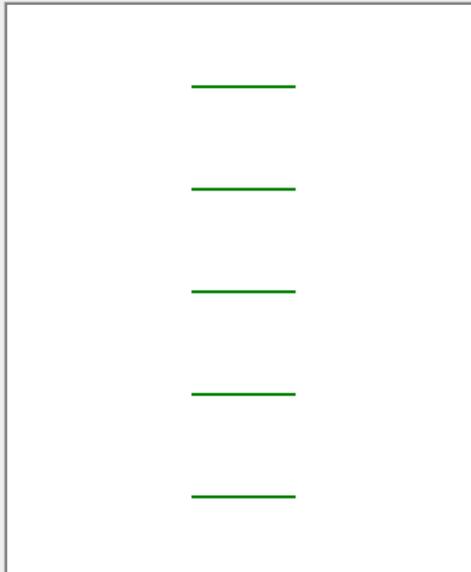
Fibre d'ADN (forme B)



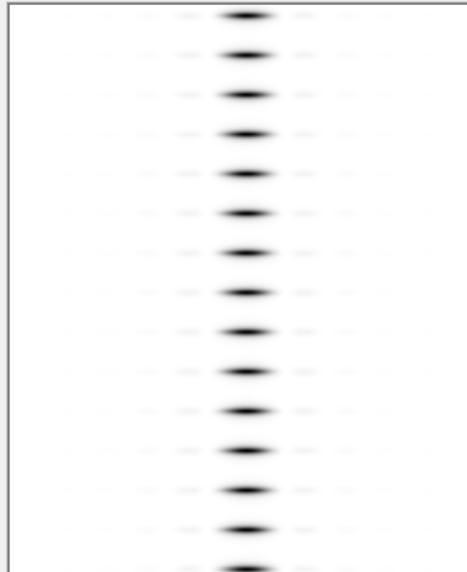
Etape 1



Espace direct



Espace réciproque



De l'image de diffraction
de l'ADN
à sa structure

pascale.launois@u-psud.fr
denis.petermann@u-psud.fr



Largeur : 3.5 nm



Inclinaison : 0°



Période : 3.5 nm



Simulations

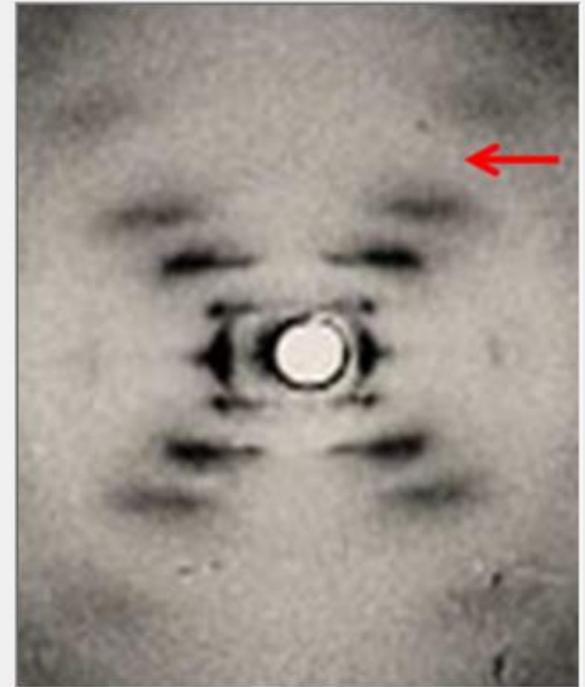
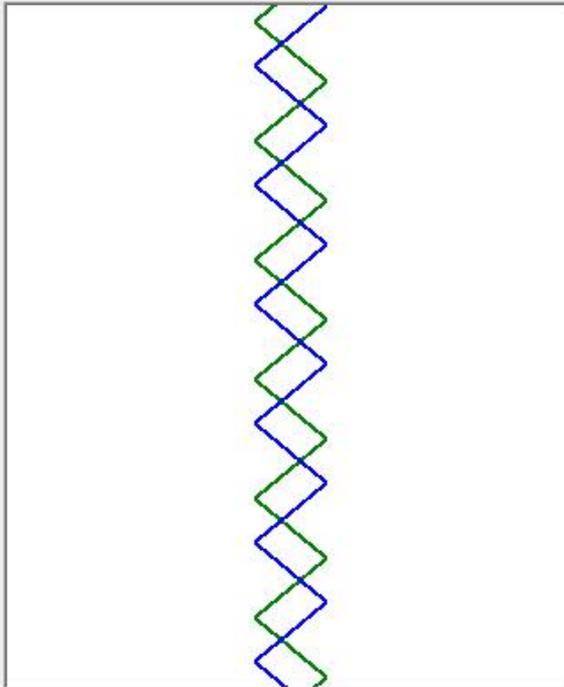


Etape 3

Espace direct

Espace réciproque

Cliché expérimental

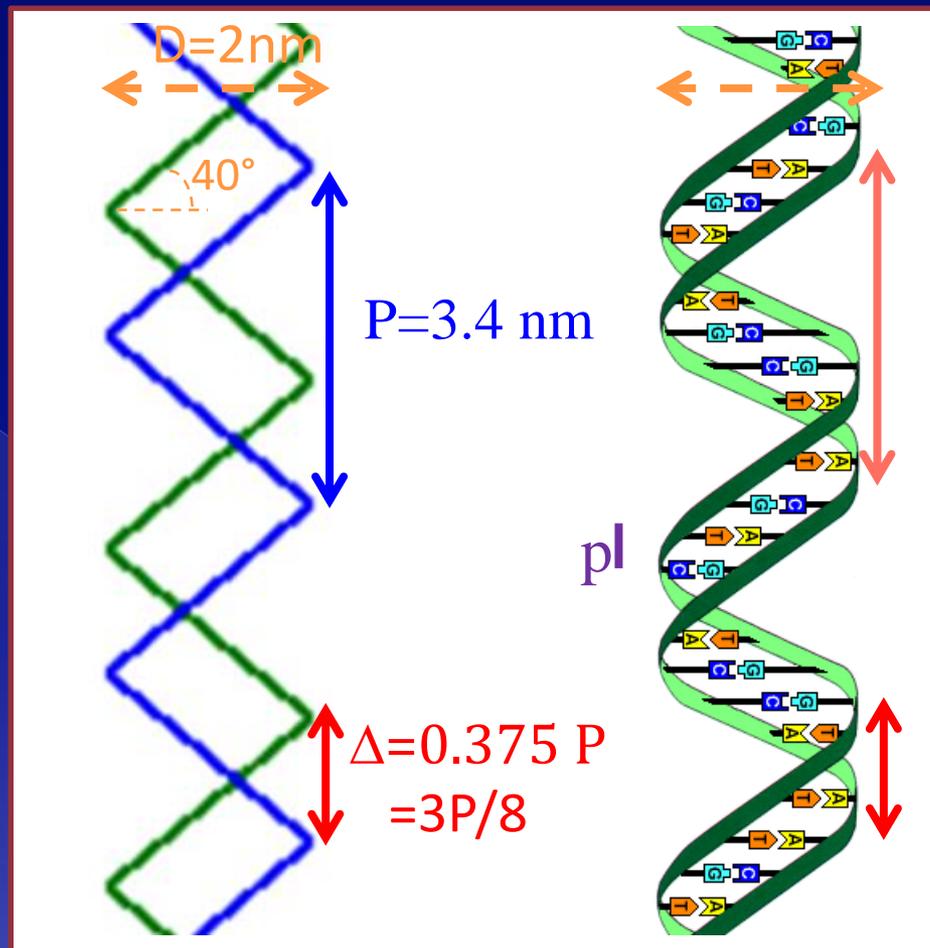
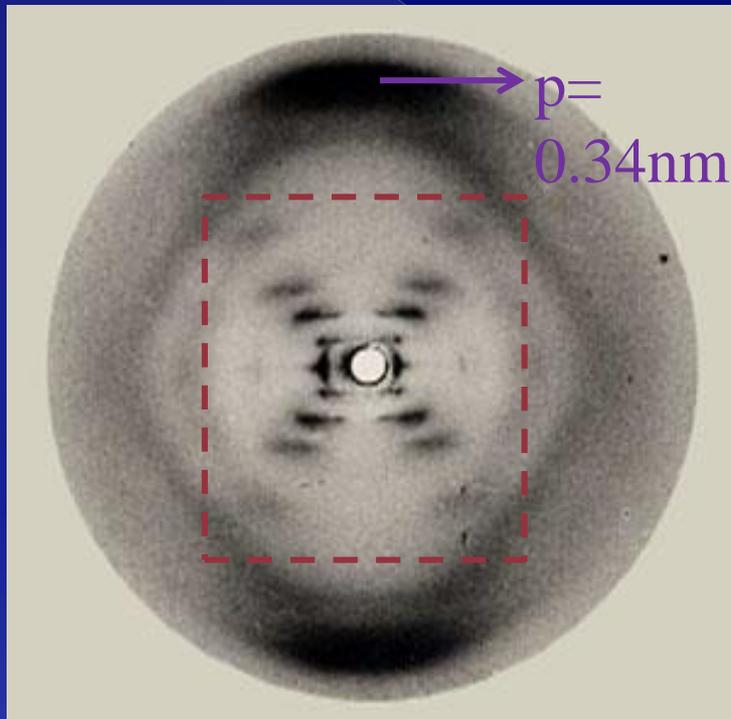


Inclinaison : 40°

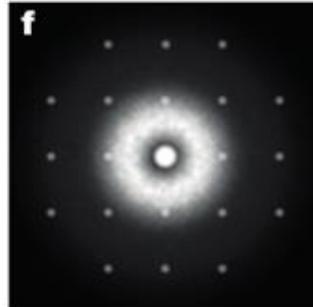
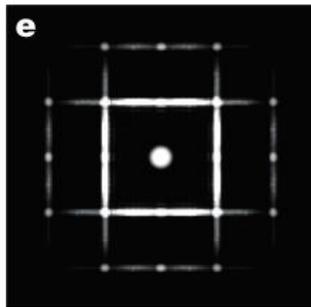
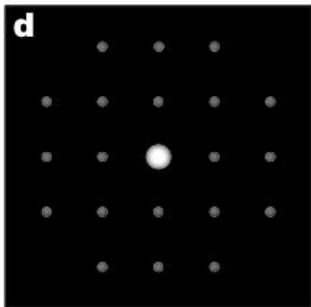
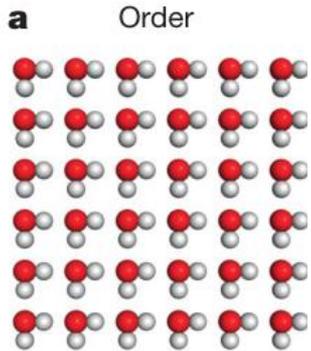
Période : 3.4 nm

Déphasage : 0.37 x Période





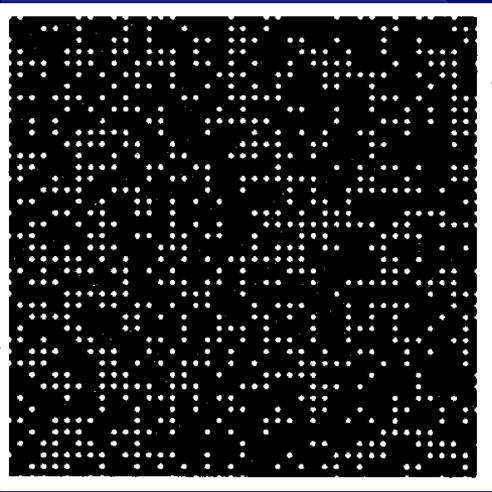
Exemple 4 : la glace sur un réseau



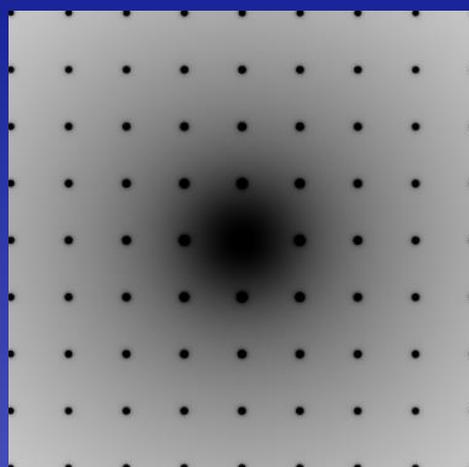
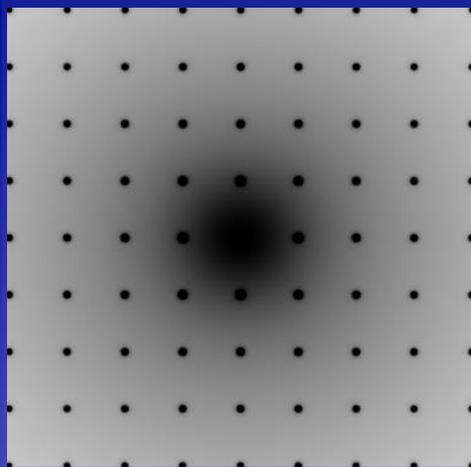
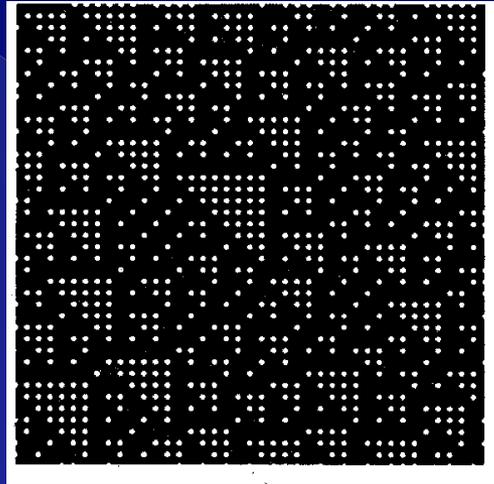
*The crystallography of
correlated disorder,*
D.A. Keen and A.L. Goodwin,
Nature 521, 303 (2015)

Un cas d'école étonnant

(a)



(b)



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, Quarterly 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