



ANF RÉCIPROCS : 13 - 15 juin 2012, Carqueiranne

Agitation non-harmonique

Pascal ROUSSEL

*Unité de Catalyse et Chimie du Solide
CNRS UMR 8181, Univ. Lille Nord de France
Villeneuve d'Ascq, 59652 France*



Introduction

Les progrès réalisés ces dernières années dans le domaine de la diffraction sur monocristal (et sur poudre...) permettent d'obtenir des intensités de Bragg d'une très grande fiabilité. Il est théoriquement possible de détecter des détails de plus en plus précis au niveau de la densité de distribution électronique dans les matériaux cristallisés. Malheureusement les facteurs de diffusion atomique sphérique et les descriptions harmoniques des phénomènes d'agitation thermique, généralement considérés lors des déterminations structurales, ne sont pas adaptés pour de telles études.

Il y a encore quelques années, une structure était considérée comme connue lorsque les positions atomiques étaient déterminées. Les paramètres de déplacement atomiques (PDA, terme préféré au terme paramètres d'agitation thermique) étaient introduits uniquement pour rendre compte de la diminution des intensités de Bragg avec l'angle. Ceci permettait d'ajuster au mieux les intensités calculées avec celles observées. Ces dernières décennies, un intérêt grandissant a été porté aux amplitudes des déplacements quadratiques moyens des atomes. Les phénomènes d'agitation thermique, de liaisons chimiques et de désordre sont devenus des paramètres à part entière permettant de conclure à certaines tendances ou d'expliquer certains phénomènes.

Introduction

Cependant, le modèle harmonique "classique", est souvent trop simpliste et ne permet pas une étude approfondie des propriétés des matériaux. L'utilisation de modèles non-harmoniques (c'est-à-dire des modèles dans lesquels les fonctions de densité de probabilité atomiques ne sont plus des distributions normales) s'avère alors nécessaire. De tels modèles permettent par exemple de déterminer la nature de certains désordres structuraux ou de remonter aux phénomènes de diffusion d'ions dans des conducteurs ioniques (avec mise en évidence des chemins de conceptions).

Si la modélisation devient désormais possible et donne des résultats souvent très satisfaisants, une seule étude à température donnée ne suffit généralement pas pour connaître la nature du désordre observé, c'est-à-dire pour discriminer entre un désordre positionnel (comportement statique) et un phénomène anharmonique (comportement dynamique). Seule une étude non-harmonique en température permet de déterminer le type de désordre observé.

Mais avant tout, quelques rappels sur le modèle "classique", harmonique

Intensité diffusée par un cristal

Etude par DRX => Intensités diffractées mesurées aux vecteurs $\mathbf{H}$ du RR (repérés dans un système d'axes cartésiens). Les I sont ensuite converties en amplitude des facteurs de structure $|F(\mathbf{H})|$ puis comparées aux amplitudes calculées par la formule que tout le monde connaît:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{k=1}^n f_k T_k e^{2i\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}(k)} \quad (1)$$

La somme (1) est réalisée sur tous les atomes n de la maille unitaire. f_k est le facteur de forme de l'atome k repéré dans la maille par le vecteur $\mathbf{r}(k)$ (lui aussi dans système cartésien). Les vibrations du réseau cristallin sont prises en compte dans le facteur de déplacement atomique (ADP) T_k , communément appelé (mais de façon abusive...) facteur de température.

Intensité diffusée par un cristal

Mais quelle est *l'origine physique* de ce facteur de déplacement atomique ?

De la théorie sur les modes de vibration des réseaux cristallins (Willis & Prior 1975)

Soit un atome k , dans une maille cristalline l , repéré par le vecteur $\mathbf{r}(kl)$:

$$\mathbf{r}(kl) = \mathbf{r}(k) + \mathbf{n}(l) \quad (2)$$

Cet atome se déplace d'une quantité $\mathbf{u}(kl)$ autour de sa position d'équilibre. Si l'on considère qu'il vibre dans l'approximation **harmonique** (c-a-d avec des forces de rappel entre atomes proportionnelles aux déplacements relatifs des atomes entre eux), les équations de déplacement d'un atome kl sont données par la relation:

$$m(k) \ddot{\mathbf{u}}(kl, t) = - \sum_{k'l'} \Phi \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix} \mathbf{u}(k'l', t) \quad (3)$$

Intensité diffusée par un cristal

La relation (3) est la transcription de la loi décrivant l'accélération d'une particule de masse m sous l'action d'une force F :

$$\sum \mathbf{F} = m\mathbf{a}$$

En généralisant, lors du calcul des déplacements $\mathbf{u}(kl, t)$ toutes les forces de rappel de tous les autres atomes du cristal (k', l') doivent être prises en compte, d'où l'utilisation de la matrice des constantes de forces Φ à la place de F ...

Les éléments de la matrice Φ sont reliés à l'énergie potentielle du cristal V , par la relation:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{kl\alpha} \sum_{k'l'\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix} u_{\alpha}(kl) u_{\alpha'}(k'l') \quad (4)$$

avec $-\Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix} u_{\alpha'}(k'l')$ représentant la force exercée dans la direction α sur un atome kl lorsqu'un atome $k'l'$ se déplace d'une quantité $u_{\alpha'}(k'l')$ dans la direction α'

Les déplacements atomiques sont gouvernés par cette énergie potentielle.

En appliquant la théorie de Born-von Karman (1912-1913), sur la quantification des modes de vibration dans les réseaux, on peut (!) calculer le déplacement instantané d'un atome:

$$\mathbf{u}(kl, t) = (N.m(k))^{-1/2} \sum_{j\mathbf{q}} \left(\frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}(klj\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q}.\mathbf{r}(kl) - \omega_j(\mathbf{q})t)} \quad (5)$$

Le nombre de modes propres ($j\mathbf{q}$) de vibration est égal à $3nN$, avec n le nb d'atomes par maille et N le nb de maille dans le cristal. $E_j(\mathbf{q})$ est l'énergie moyenne d'un mode ($j\mathbf{q}$) de pulsation $\omega_j(\mathbf{q})$, $m(k)$ la masse de l'atome k et $\mathbf{e}(klj\mathbf{q})$ le vecteur de polarisation associé au mode de vibration ($j\mathbf{q}$) de l'atome k .

Les indices j ($j=1$ à $3n$) dénombrent les branches de dispersion des phonons et les vecteurs d'onde $\mathbf{q}$ décrivent les N vecteurs uniformément distribués dans la zone de Brillouin

Intensité diffusée par un cristal

Pour obtenir l'intensité diffusée par un cristal soumis à un rayonnement X, il est nécessaire de se placer dans l'approximation adiabatique, c'est à dire de considérer que les électrons suivent instantanément le déplacement des noyaux. L'intensité diffusée est alors obtenue à partir de la contribution de tous les atomes (kl) du cristal, repérés à un instant donné par le vecteur $\mathbf{r}(kl) + \mathbf{u}(kl,t)$ définis en (2) et (5). Cette intensité, pour un vecteur de diffusion donné ($\mathbf{Q}=\mathbf{k}-\mathbf{k}_0$), sera la valeur moyenne dans le temps du produit de l'amplitude diffusée par sa quantité conjuguée: (on n'observe que l'intensité)

$$I(\mathbf{Q}) = \langle Y(\mathbf{Q})^* Y(\mathbf{Q}) \rangle$$

avec

$$Y(\mathbf{Q}) = \sum_{kl} f_k(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}(kl) + \mathbf{u}(kl))}$$

position de l'atome à l'instant t

somme sur tous les atomes du cristal (6)

soit

$$I(\mathbf{Q}) = \sum_{kl} \sum_{k'l'} f_k(\mathbf{Q}) f_{k'}(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}(kl) - \mathbf{r}(k'l'))} \times \langle e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{u}(kl) - \mathbf{u}(k'l'))} \rangle \quad (7)$$

Intensité diffusée par un cristal

L'effet de l'agitation thermique est contenu dans la quantité entre crochet, quantité qui est appelée "facteur de Debye-Waller", et qui peut dans le cas de déplacements harmoniques s'écrire :

$$\exp \left[-\frac{1}{2} \left\langle |\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{u}(kl) - \mathbf{u}(k'l'))|^2 \right\rangle \right]$$

En remplaçant $\mathbf{u}(kl)$ par sa valeur (eq. 5) dans (7), on arrive, si on est bon et patient, au développement de l'intensité diffusée sous la forme :

$$I(\mathbf{Q}) = I_0 + I_1 + I_2 + \dots \quad (8)$$

L'intensité I_0 , localisée aux nœuds du RR, représente l'intensité diffractée de Bragg. Elle est non nulle uniquement lorsque $\mathbf{Q}$ est un vecteur du RR, soit $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H}$. Les termes supplémentaires correspondent à la diffusion diffuse d'origine thermique (Thermal Diffuse Scattering : TDS). Elle n'est pas localisée aux nœuds du RR et implique des phonons (1 pour le 1er ordre, 2 pour le deuxième, etc...). Elle est en général faible et négligée dans les expériences de diffraction X.

L'intensité totale diffusée par un cristal est donc de la forme

$$I(\mathbf{Q}) = I_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H}) + I_{\text{TDS}}(\mathbf{Q}) \quad (9)$$

Dans la suite, nous nous intéresserons uniquement à l'intensité diffractée de Bragg qui est égale à:

$$I_0 = \frac{(2\pi)^3}{v_a} N \sum_{\mathbf{H}} |F(\mathbf{H})|^2 \delta(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H}) \quad \text{où } v_a \text{ est le volume de la maille} \quad (10)$$

$$\text{avec } F(\mathbf{H}) = \sum_k f_k(\mathbf{H}) e^{-W_k(\mathbf{H})} e^{2i\pi\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}(k)} \quad (11)$$

$$\text{et } W_k(\mathbf{H}) = \frac{1}{2Nm(k)} \sum_{jk} |2\pi\mathbf{H} \cdot \mathbf{e}(k|j\mathbf{q})|^2 \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2} \quad (12)$$

Intensité diffusée par un cristal

En identifiant l'équation (1) et l'équation (11), le facteur de déplacement atomique dans le cas "simple" (harmonique) peut s'écrire:

$$T_k(\mathbf{H}) = \exp \left[- \frac{1}{2Nm(k)} \sum_{jk} |2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{e}(k|j\mathbf{q})|^2 \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2} \right]$$

Tout ça pour dire que c'est loin d'être simple et que l'on ne va pas aller beaucoup plus loin dans la physique de la chose car ça devient vite extrêmement compliqué !!!

Ceux qui sont intéressés peuvent lire Willis....

4.2. *Temperature factor of atom in cubic crystalline field*

If the displacement $\mathbf{u}_\kappa$ is such that the anharmonic terms in the potential (4.8) are small compared with $k_B T$, we can write

$$\begin{aligned} \exp [-V_\kappa(u_1 u_2 u_3)/k_B T] &= \exp [-V_0/k_B T] \\ &\times \exp [-\frac{1}{2}\alpha_\kappa(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)/k_B T] \\ &\times \left\{ 1 - \frac{\beta_\kappa}{k_B T} u_1 u_2 u_3 - \frac{\gamma_\kappa}{k_B T} (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{\delta_\kappa}{k_B T} (u_1^4 + u_2^4 + u_3^4 - \frac{3}{5}r^4) \right\}. \end{aligned}$$

Inserting this into the expression (4.1) for the temperature factor, and replacing $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_\kappa$ by $\frac{2\pi}{a_0} (h_1 u_1 + h_2 u_2 + h_3 u_3)$ where a_0 is the cubic lattice parameter, we obtain

$$\exp[-W_\kappa(\mathbf{Q})] = M/N$$

where

$$\begin{aligned} M = & \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\frac{1}{2}\alpha_\kappa(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)/k_B T] \\ & \times \exp\left[\frac{2\pi i}{a_0} (h_1 u_1 + h_2 u_2 + h_3 u_3)\right] du_1 du_2 du_3 \\ & - \frac{\beta_\kappa}{k_B T} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} u_1 u_2 u_3 \exp[-\frac{1}{2}\alpha_\kappa(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)/k_B T] \\ & \times \exp\left[\frac{2\pi i}{a_0} (h_1 u_1 + h_2 u_2 + h_3 u_3)\right] du_1 du_2 du_3 \\ & - \frac{(\gamma_\kappa - \frac{2}{3}\delta_\kappa)}{k_B T} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} (u_1^4 + u_2^4 + u_3^4) \\ & \times \exp[-\frac{1}{2}\alpha_\kappa(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)/k_B T] \\ & \times \exp\left[\frac{2\pi i}{a_0} (h_1 u_1 + h_2 u_2 + h_3 u_3)\right] du_1 du_2 du_3 \\ & - \frac{2(\gamma_\kappa + \frac{3}{5}\delta_\kappa)}{k_B T} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} (u_1^2 u_2^2 + u_2^2 u_3^2 + u_3^2 u_1^2) \\ & \times \exp[-\frac{1}{2}\alpha_\kappa(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)/k_B T] \\ & \times \exp\left[\frac{2\pi i}{a_0} (h_1 u_1 + h_2 u_2 + h_3 u_3)\right] du_1 du_2 du_3 \quad (4.9) \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} N = & \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\frac{1}{2}\alpha_\kappa(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)/k_B T] du_1 du_2 du_3 \\ & - \frac{\beta_\kappa}{k_B T} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} u_1 u_2 u_3 \exp[-\frac{1}{2}\alpha_\kappa \\ & \times (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)/k_B T] du_1 du_2 du_3 \\ & - \frac{(\gamma_\kappa + \frac{2}{3}\delta_\kappa)}{k_B T} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} (u_1^4 + u_2^4 + u_3^4) \\ & \times \exp[-\frac{1}{2}\alpha_\kappa(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)/k_B T] du_1 du_2 du_3 \\ & - \frac{2(\gamma_\kappa - \frac{3}{5}\delta_\kappa)}{k_B T} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} (u_1^2 u_2^2 + u_2^2 u_3^2 + u_3^2 u_1^2) \\ & \times \exp[-\frac{1}{2}\alpha_\kappa(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)/k_B T] du_1 du_2 du_3. \quad (4.10) \end{aligned}$$

All the integrals in (4.9) and (4.10) can be evaluated using the standard relations:

$$\begin{aligned} & \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-A(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)] \\ & \times \exp[2iB(h_1 u_1 + h_2 u_2 + h_3 u_3)] du_1 du_2 du_3 = P, \\ & \int \int \int_{-\infty}^{\infty} u_1 u_2 u_3 \exp[-A(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)] \\ & \times \exp[2iB(h_1 u_1 + h_2 u_2 + h_3 u_3)] du_1 du_2 du_3 \\ & = -\frac{iB^3}{A^3} h_1 h_2 h_3 P, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \int \int \int_{-\infty}^{\infty} (u_1^4 + u_2^4 + u_3^4) \exp [-A(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)] \\ & \quad \times \exp [2iB(h_1u_1 + h_2u_2 + h_3u_3)] du_1 du_2 du_3 \\ &= \left[\frac{9}{4A^2} - \frac{3B^2}{A^3} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) + \frac{B^4}{A^4} (h_1^4 + h_2^4 + h_3^4) \right] P, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \int \int \int_{-\infty}^{\infty} (u_1^2 u_2^2 + u_2^2 u_3^2 + u_3^2 u_1^2) \exp [-A(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)] \\ & \quad \times \exp [2iB(h_1u_1 + h_2u_2 + h_3u_3)] du_1 du_2 du_3 \\ &= \left[\frac{3}{4A^2} - \frac{B^2}{A^3} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) \right. \\ & \quad \left. + \frac{B^4}{A^4} (h_1^2 h_2^2 + h_2^2 h_3^2 + h_3^2 h_1^2) \right] P, \end{aligned}$$

where

$$P = \left(\frac{\pi}{A} \right)^{3/2} \exp \left[- \left(\frac{B^2}{A} \right) (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) \right].$$

The final expression for the temperature factor works out as:

$$\begin{aligned} \exp [-W_{\kappa}(\mathbf{Q})] &= N_{\kappa} \exp \left[- \frac{Q^2 k_B T}{2\alpha_{\kappa}} \right] \\ & \times \left\{ 1 - 15k_B T \left(\frac{\gamma_{\kappa}}{\alpha_{\kappa}^2} \right) \right. \\ & + 10(k_B T)^2 \left(\frac{2\pi}{a_0} \right)^2 \left(\frac{\gamma_{\kappa}}{\alpha_{\kappa}^3} \right) (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) \\ & + i(k_B T)^2 \left(\frac{2\pi}{a_0} \right)^3 \left(\frac{\beta_{\kappa}}{\alpha_{\kappa}^3} \right) h_1 h_2 h_3 \\ & - (k_B T)^3 \left(\frac{2\pi}{a_0} \right)^4 \left(\frac{\gamma_{\kappa}}{\alpha_{\kappa}^4} \right) (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)^2 \\ & - (k_B T)^3 \left(\frac{2\pi}{a_0} \right)^4 \left(\frac{\delta_{\kappa}}{\alpha_{\kappa}^4} \right) (h_1^4 + h_2^4 + h_3^4) \\ & \left. - \frac{3}{5} [h_1^2 + h_2^2 + h_3^2]^2 \right\} \end{aligned} \quad (4.11)$$

with

$$N_{\kappa} = \left[1 - 15k_B T \left(\frac{\gamma_{\kappa}}{\alpha_{\kappa}^2} \right) \right]^{-1}.$$

Facteur de déplacement atomique et fonction de densité de probabilité (ADP et PDF)

On a vu (eq. 6) que, pour $\mathbf{Q}=2\pi\mathbf{H}$, (c.a.d en position de Bragg) le facteur de déplacement atomique est la moyenne dans le temps de la quantité $\exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}(k))$. En approximation harmonique, ce facteur de déplacement peut être réécrit sous forme d'une fonction gaussienne:

$$T_k(\mathbf{Q}) = \langle \exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}(k)) \rangle = \exp\left[-\frac{1}{2}\langle \mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}(k) \rangle^2\right] \quad (14)$$

où $\mathbf{u}(k)$ est le déplacement global de l'atome k généré par tous les modes de vibration

Une quantité *étroitement* liée au ADP est la **fonction de densité de probabilité** (FDP ou PDF en anglais) $p_k(\mathbf{u})$ d'un atome. Elle est définie comme la *probabilité* de trouver un atome dans un élément de volume d^3u en un point défini par le vecteur $\mathbf{u}$ par rapport à la position d'équilibre de l'atome.

Elle doit, par définition, vérifier la condition de normalisation $\int p_k(\mathbf{u})d^3u = 1$

Si $\rho_0(\mathbf{u})$ correspond à la *densité électronique* d'un atome immobile, en présence de vibration d'origine thermique, la densité électronique $\rho(\mathbf{u})$ s'obtient en effectuant le *produit de convolution* de $\rho_0(\mathbf{u})$ et de $p(\mathbf{u})$:

$$\rho(\mathbf{u}) = \rho_0(\mathbf{u}) \otimes p(\mathbf{u}) \quad (15)$$

Si on fait la transformée de Fourier de (15), on obtient

$$\text{TF}[\rho(\mathbf{u})] = \text{TF}[\rho_0(\mathbf{u})] \times \text{TF}[p(\mathbf{u})] \quad (16)$$

Or, la transformée de Fourier de la densité électronique d'un atome au repos n'est autre que le facteur de forme f_k de cet atome. ($\text{TF}[\rho_0(\mathbf{u})] = f_k(\mathbf{Q})$) (17)

D'autre part, la TF de ρ_k n'est autre que le facteur de diffusion effectif de l'atome en mouvement, $f_k T_k$ ($\text{TF}[\rho_k(\mathbf{u})] = f_k(\mathbf{Q}) \cdot T_k(\mathbf{Q})$) (18)

En identifiant (17), (18) avec (16), on arrive à la conclusion que **le facteur de déplacement atomique est égal à la transformée de Fourier de la fonction de densité de probabilité et inversement (la fdp est égale à la TF inverse de pda)**

$$\text{ADP} = \text{TF}[\text{PDF}]$$

Soit, encore quelques formules:

$$T_k(\mathbf{Q}) = \text{TF}[p_k(\mathbf{u})] = \int p_k(\mathbf{u}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}) d^3u$$

et

$$p_k(\mathbf{u}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int T_k(\mathbf{Q}) e^{(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u})} d^3u$$

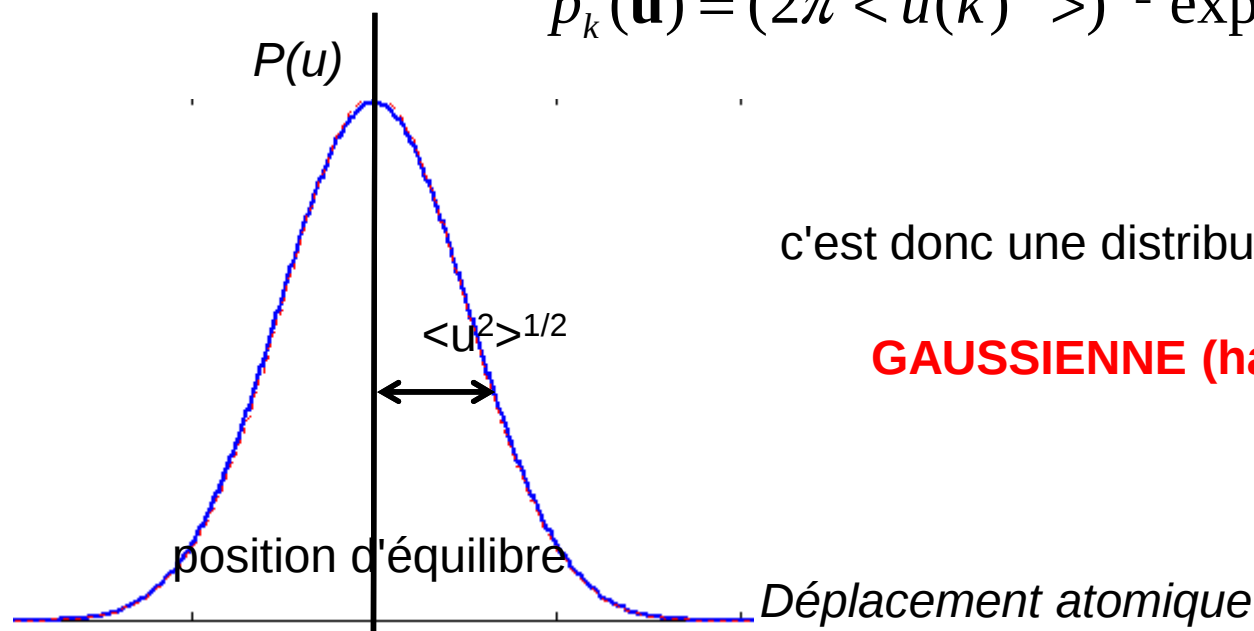
La fonction de densité de probabilité est la fonction caractéristique du facteur de déplacement, à savoir la quantité de l'espace réel correspondant au facteur de déplacement de l'espace réciproque.

Si l'atome k vibre de façon *isotrope*, c-a-d ses déplacements quadratiques moyens $\langle u(k)^2 \rangle$ sont les mêmes dans toutes les directions, alors le facteur de déplacement atomique (eq. 14) s'écrit:

$$T_k(\mathbf{Q}) \equiv T_k(Q) = \exp\left(-\frac{1}{2} Q^2 \langle u(k)^2 \rangle\right)$$

et la *fdp* isotrope s'écrit :

$$p_k(\mathbf{u}) = (2\pi \langle u(k)^2 \rangle)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{u}^2}{2 \langle u(k)^2 \rangle}\right)$$



c'est donc une distribution *normale* ou

GAUSSIENNE (harmonique)

En général, les *déplacements* dus à l'agitation thermique ne sont *pas isotropes* et n'ont pas de raisons d'être dirigés suivant des directions en relation avec les axes cristallographiques. On définit donc la matrice $\langle \mathbf{u} \mathbf{u}^T \rangle$ telle que:

$$\langle \mathbf{u} \mathbf{u}^T \rangle = \mathbf{D}(k) = \begin{pmatrix} \langle u_1^2 \rangle & \langle u_1 u_2 \rangle & \langle u_1 u_3 \rangle \\ \langle u_1 u_2 \rangle & \langle u_2^2 \rangle & \langle u_2 u_3 \rangle \\ \langle u_1 u_3 \rangle & \langle u_2 u_3 \rangle & \langle u_3^2 \rangle \end{pmatrix}$$

où les éléments $\langle u_i u_j \rangle$ représentent la *valeur moyenne* du produit des déplacements de l'atome k le long de l'axe cartésien i par les déplacements le long de l'axe j . On l'appelle aussi la matrice des *déplacements quadratiques moyens*.

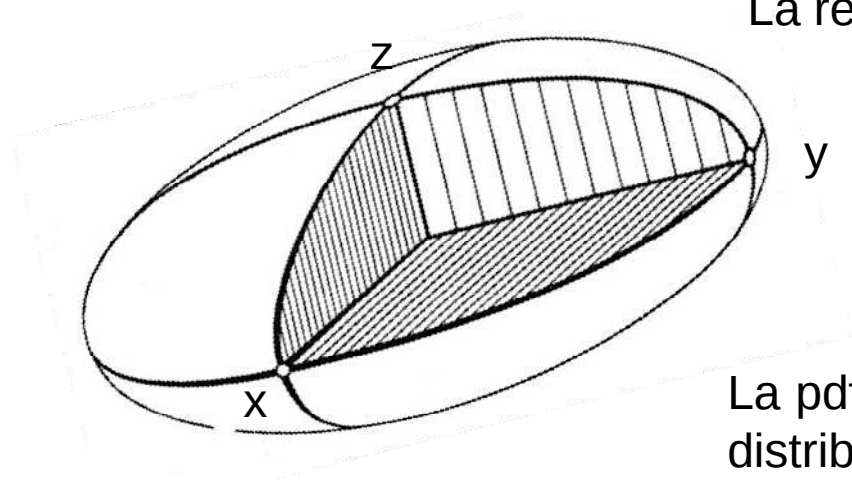
On arrive à: $T_k(\mathbf{H}) = \exp[-2\pi^2 \mathbf{H}^T \mathbf{D}(k) \mathbf{H}]$

et $p_k(\mathbf{u}) = \left(\frac{\det \mathbf{D}^{-1}}{8\pi^3} \right) \exp\left[-\frac{1}{2} \mathbf{u}^T \mathbf{D}^{-1} \mathbf{u}\right]$

Ellipsoïde d'agitation Thermique

L'ellipsoïde d'agitation thermique est défini comme: $\mathbf{u}^T \mathbf{D}^{-1} \mathbf{u} = 1$

La direction des vecteurs propres de la matrice $\mathbf{D}$ nous renseigne sur la forme et l'orientation de l'ellipsoïde de vibration dans l'espace. La *direction* des vecteurs propres nous donne l'*orientation* des grands axes et les *racines carrées* des valeurs propres les demi-longueurs des axes de l'ellipsoïde.



La relation $\mathbf{u}^T \mathbf{D}^{-1} \mathbf{u} = c^2$ définit des équations quadratiques correspondant à des surfaces d'isodensité de probabilité. Pour $c=1.5382$, l'ellipsoïde est appelé "ellipsoïde à 50% de probabilité" car l'atome a 50% de chance de se trouver à l'intérieur

La pdf d'un atome **anisotrope** est cette fois-ci une distribution tri-normale, mais reste une fonction **Gaussienne**

Le potentiel de site à une particule

A $T=0K$, un atome est habituellement *figé* dans sa *position d'équilibre*. Il commence à *vibrer* autour de cette position lorsque la *température augmente* et les fréquences de vibrations dépendent alors des *interactions* avec les *autres* atomes du cristal qui ont tendance à *ramener* l'atome sur sa position d'équilibre. Il est possible de rendre compte des *interactions* entre *un* atome k isolé et tous les *autres* atomes d'un *cristal* en utilisant une NRJ *potentielle* de *site*, qui détermine alors la *probabilité* de déplacement de l'atome k . On appelle cette NRJ, potentiel de site à une particule (OPP: One Particle Potential) ou potentiel de site isolé (IAP : Isolated Atome Potential).

Il existe une relation (thermodynamique statistique de Boltzman) entre la fdp d'un atome et ce potentiel de site à une particule

$$\begin{aligned} V_k(\mathbf{u}) &= -k_B T \ln(p_k(\mathbf{u}) / p_k \text{ max}) \\ &= V_0 - k_B T \ln(p_k(\mathbf{u})) \end{aligned}$$

Le potentiel de site à une particule

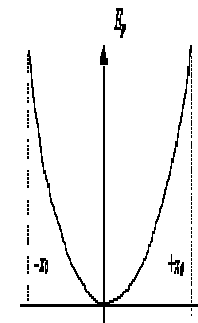
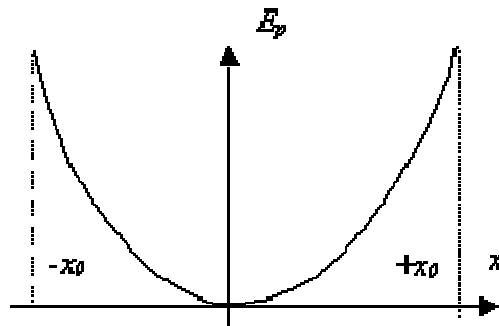
Donc, quand l'atome vibre de façon isotrope, sa *fdp* est de la forme:

$$p_k(\mathbf{u}) = (2\pi \langle u(k)^2 \rangle)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{u}^2}{2 \langle u(k)^2 \rangle}\right)$$

et le potentiel de site devient alors:

$$V_k(\mathbf{u}) = k_B T \frac{\mathbf{u}^2}{2 \langle u(k)^2 \rangle}$$

Dans toutes les directions de l'espace, la même variation parabolique du potentiel de site en fonction du déplacement est observée. Si l'atome vibre de façon anisotrope, la forme du potentiel dépend alors de la direction de l'espace considérée, mais son profil reste **parabolique**, ce qui traduit son caractère **harmonique**



Développement non-harmonique

Rappel : *harmonique* signifie que les forces de rappel entre atomes sont *proportionnelles* aux déplacements atomiques...

Ceci implique que les fonctions de densité de probabilité atomique sont des distributions *Gaussiennes* (à 3 variables pour agitations anisotropes).

Cependant, il n'est pas rares d'observer des distributions *anormales* (ou non Gaussiennes) pour les FDP. Par exemple la *mobilité* des ions Ag^+ dans AgI conduit à de vrais cas d'anharmonicité. Des phénomènes de *désordres* cristallins peuvent aussi donner des comportements *semblables*. Dans ces structures cristallines désordonnées, le contenu de certaines mailles diffère de celui des autres mailles. Les données de diffraction ne reflètent alors que la *moyennes* des contenus de toutes les mailles du cristal. Les *fdp* atomiques observées (c-a-d les moyennes spatiales des *fdp* des différents atomes du cristal) peuvent alors présenter des *allures non-Gaussiennes*, nécessitant un modèle non-harmonique (terme général pour une *fdp* non Gaussienne) .

Un autre phénomène qui peut conduire à des allures non gaussienne de la pdf est une contribution importante des *électrons de liaison*. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser un développement *multipolaire* du facteur de forme, mais peuvent aussi être modélisée par un développement non-harmonique.

On a vu que le ADP n'est autre que la TF du PDF... Ceci est vrai même si la PDF n'est pas une Gaussienne.

De la même façon, la relation entre PDF et Potentiel de site reste vraie (avec des formules plus complexes, mais le principe reste identique...)

On va donc, pour calculer le facteur de structure, introduire des paramètres supplémentaires affinables dans le modèle considéré, de façon à calculer le facteur de déplacement atomique non-harmonique.

La mise en équation du formalisme est obtenue par un développement en série de Taylor de la fonction PDF gaussienne. La PDF, n'ayant plus une allure Gaussienne, peut être représentée par les dérivée partielles successives de la PDF harmonique:

$$p_{nharm}(\mathbf{u}) = \left\{ 1 - c_i D_i + \frac{1}{2!} c^{ij} D_i D_j - \frac{1}{3!} c^{ijk} D_i D_j D_k + \frac{1}{4!} c^{ijkl} D_i D_j D_k D_l + \dots \right\} p_{harm}(\mathbf{u})$$

D_i , D_j , etc sont des opérateurs différentiels (style polynômes d'Hermite) permettant une expression analytique de la PDF.

Développement de Gram-Charlier

Deux développements mathématiques possibles : Edgeworth ou Gram-Charlier, qui sont identiques aux limites

Le deuxième, plus adaptée pour ce qui nous concerne (de la cristallographie, pas des maths), présente l'avantage d'avoir une transformée de Fourier connue analytiquement (et donc une PDF calculable analytiquement)

On arrive, finalement, après quelques dizaines de pages de calcul à :

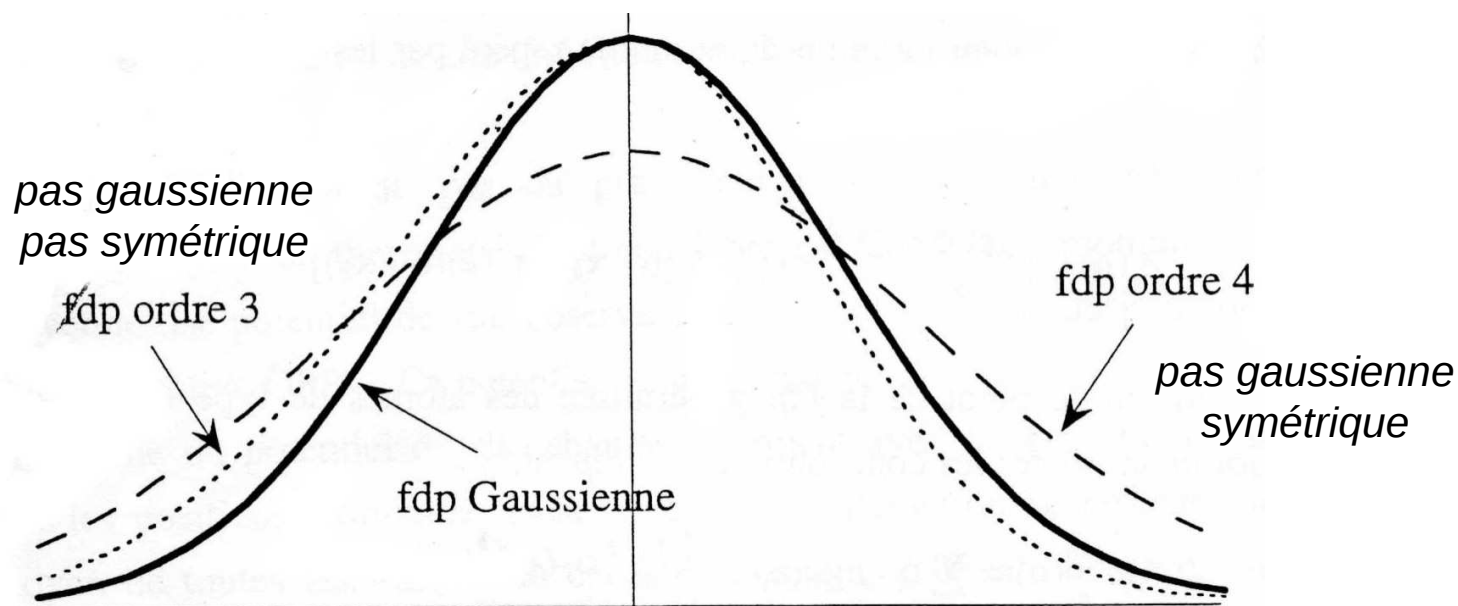
$$T(\mathbf{h}) = T_{\text{harm}}(\mathbf{h}) \left\{ 1 - \frac{4}{3} \pi^3 \mathbf{C}^{ijk} h_i h_j h_k + \frac{2}{3} \pi^4 \mathbf{D}^{ijkl} h_i h_j h_k h_l + \dots \right\}$$

$$p(\mathbf{u}) = p_{\text{harm}}(\mathbf{u}) \left\{ 1 + \frac{1}{3!} \mathbf{C}^{ijk} H_{ijk}(\mathbf{u}) + \frac{1}{4!} \mathbf{D}^{ijkl} H_{ijkl}(\mathbf{u}) + \dots \right\}$$

$\mathbf{C}^{ijk}$ et $\mathbf{D}^{ijkl}$ étant les tenseurs d'ordre 3 et 4, et H^{ijk} et H^{ijkl} les polynômes d'Hermite des 3 et 4èmes ordres

Développement de Gram-Charlier

Le FDA (ADP) anharmonique n'est donc qu'une "perturbation" du déplacement harmonique par introduction de termes d'ordres supérieurs. Lorsqu'un atome est sur une position spéciale, il est nécessaire de définir des restrictions entre les différents paramètres des tenseurs (10 paramètres sont affinables pour le tenseur **C** et 15 pour le tenseur **D**). Les coefficients d'ordres impairs permettent une déformation antisymétrique de la PDF Gaussienne alors que les termes d'ordres pairs provoquent une déformation symétrique.



Lorsque les racines carrées des déplacement quadratiques moyens deviennent de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, il est nécessaire d'introduire la notion de *fdp* généralisée (generalized probability function) ou conjuguée (joint probability function – JPDF), fonction qui permet de prendre en compte le recouvrement des différentes PDF. Comme pour les *fdp* généralisée, les *fdp* simples ne doivent pas comporter de régions négatives (on tolère cependant quelques % de la probabilité maximale).

Désordre ou Anharmonicité

Quelle est *l'origine* de la déformation d'une *fdp* dans une structure cristalline ? Est-ce un composé *ordonné* (au sens de la cristallographie) dans lequel certains atomes vibrent de façon *anharmonique* ou bien une structure *désordonnée* dans laquelle un désordre de position existe ?

A partir *d'une seule* expérience de diffraction, il n'est *pas possible* de conclure. Par contre, en effectuant des études en fonction de la température et en étudiant *l'évolution* du potentiel de site avec la température (OPP), on peut y répondre. Si ce *potentiel* n'évolue *pas* ou pratiquement pas, le phénomène est uniquement dû à l'agitation thermique: l'atome vibre de façon *anharmonique* autour de sa position moyenne (cas classique des conducteurs ioniques où le potentiel permet de calculer des énergies d'activation et donc des chemins de diffusion possibles). Si la *forme* du potentiel *change* nettement avec la *température*, il existe un *désordre* sur les positions atomiques, la diffraction ne reflétant que le contenu moyen de toutes les mailles du cristal. Le potentiel de site observé, du fait de la moyenne spatiale, n'est qu'un pseudo-potentiel plus large que le potentiel effectif de chaque site. Un développement non-harmonique est utilisable, plutôt qu'un modèle avec dédoublement des positions (moins de corrélations), mais n'aura pas de signification physique en terme de potentiel de site.

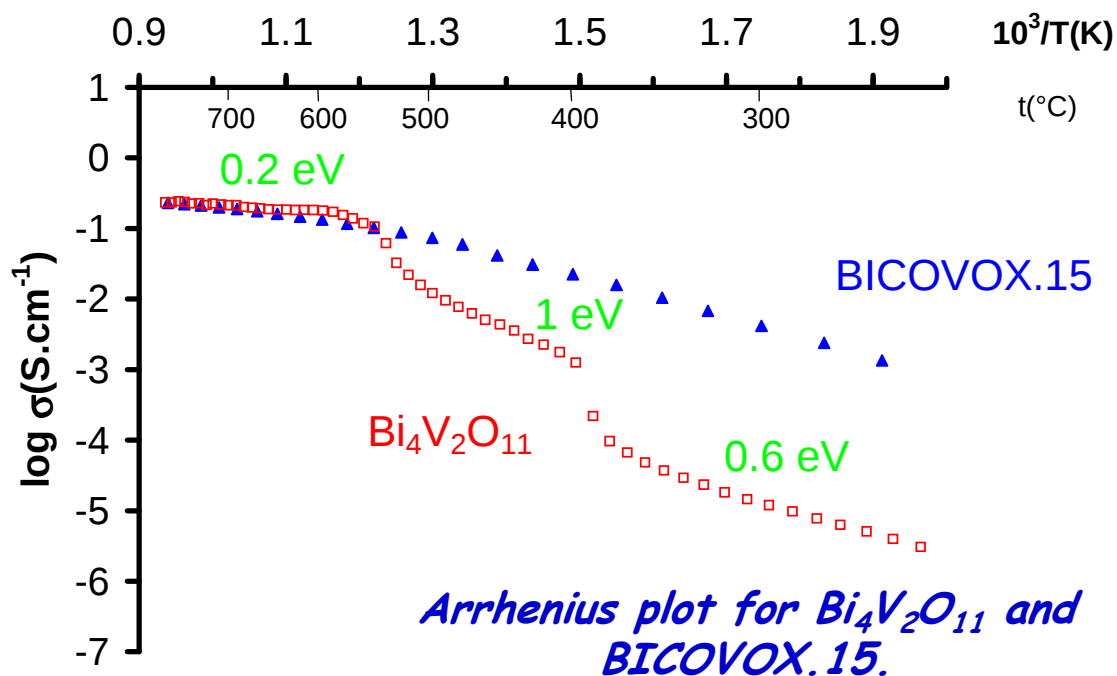
Remerciements

Michel EVAIN, IMN Nantes, pour m'être inspiré très fortement de son cours de DEA sur les modèles non-harmoniques

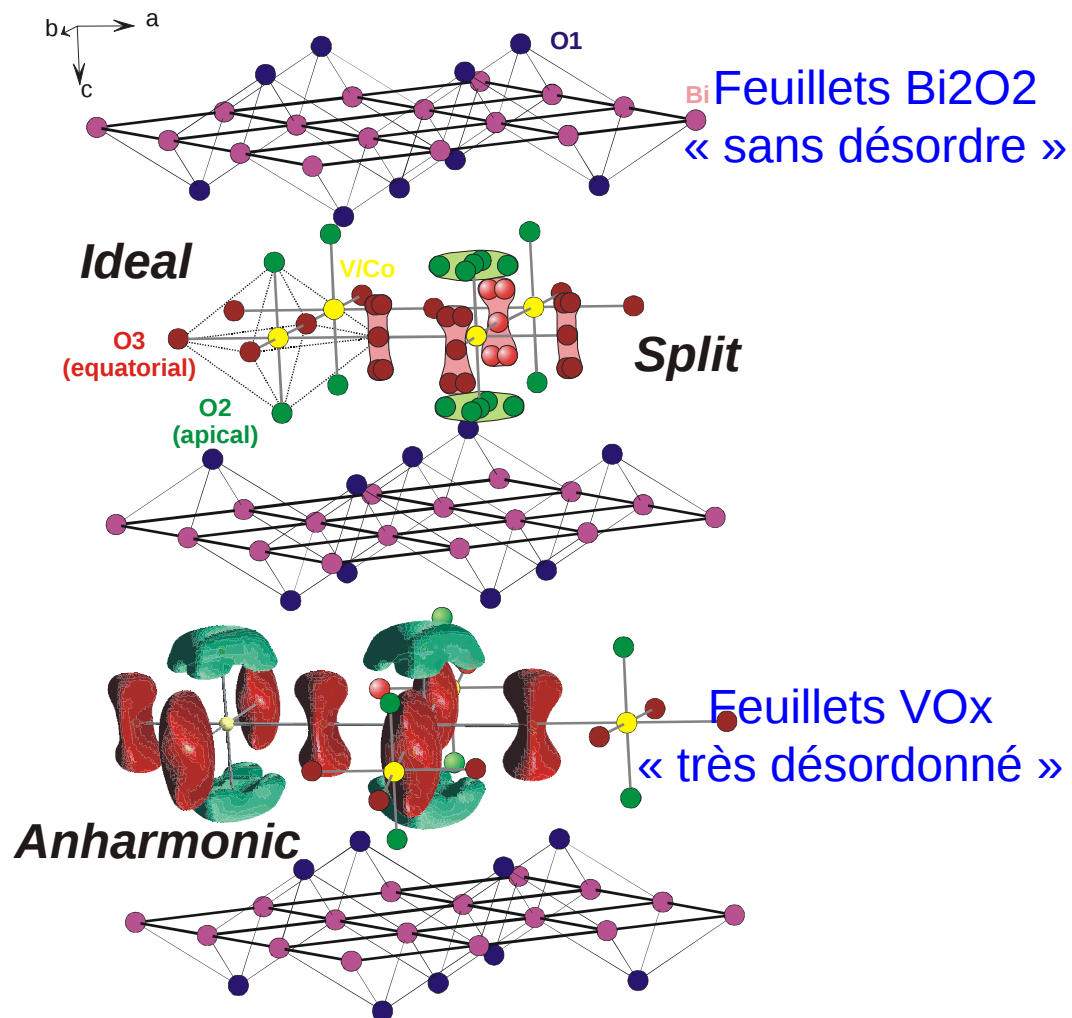
Vaclav PETRICEK et Michal DUSEK, Institut de Physique de l'Académie des Sciences de Prague, pour l'autorisation d'utiliser le "cookbook" de JANA2006 sur l'anharmonicité

Olivier PEREZ pour l'invitation à donner ce cours...

BIMEVOXes materials are well known for their high oxide ion conduction. They derive from the parent compound $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ and are obtained by partial substitution for vanadium with another metal in order to stabilize, at room temperature, the high temperature $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorph which is highly conductive.



Terme n=1 d'Aurivillius



The structure of this prototype is built upon well ordered Aurivillius-type Bi₂O₂ layers in between oxygen deficient perovskite-type V-O sheets. Because of the high oxygen disorder in these materials due to the high mobility of the oxide anions, a "classical" structure resolution of such compounds compels to use numerous split-sites to take into account the large atomic displacements generated by the diffusion of oxide anions in the γ -Bi₄V₂O₁₁ form or by the statistical disorder of the V-substituted site and its associated oxygen surrounding in doped BIMEVOXes.

This concept was applied to the high temperature $\text{g-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ form and to a BICOVOX.15 composition, from powder neutron diffraction data collected at 670°C and single crystal neutron diffraction data collected at room temperature, respectively.

The experimental data can be analyzed following, basically, two ways :

- (i) models where the nuclear density is described by a number of non-regular sites for the mobile ions with a simple approximation for the thermal parameters (the so-called "split-site" model)
- (ii) models expressing the distribution in terms of regular sites combined with highly anharmonic temperature factors

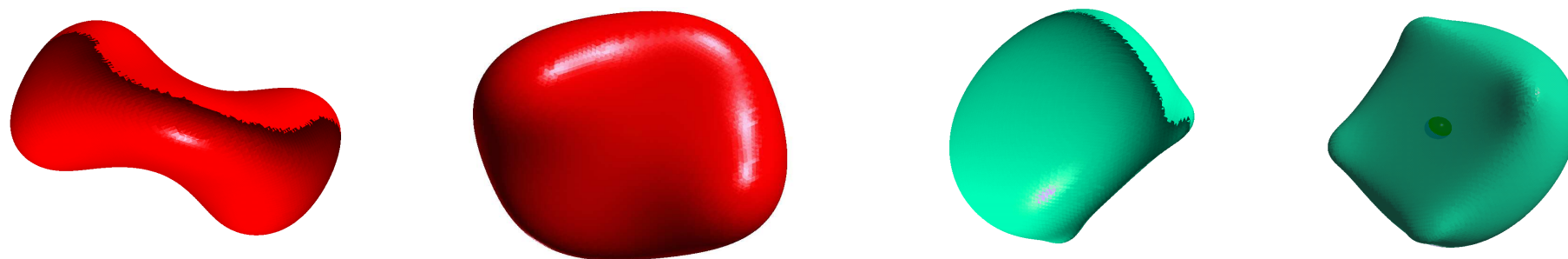
Comparaison des différents modèles

	Number of parameters	R _{obs} , wR _{obs}	R _p , wR _p , g.o.f.
Ideal model	12	5.02, 4.44	2.21, 3.17, 0.58
Split model with 2 O positions	20	1.94, 1.53	1.83, 2.50, 0.45
Split model with 4 O positions	24	1.80, 1.53	1.84, 2.51, 0.46
Anharmonic 3 rd order	14	3.95, 3.27	2.02, 2.75, 0.50
Anharmonic 4 th order	24	2.27, 1.72	1.86, 2.52, 0.46

	Number of parameters	R _{obs} , wR _{obs}
Ideal model	15	11.04, 11.32
Split model with 2 O positions	21	6.49, 5.79
Split model with 4 O positions	28	4.96, 4.04
Anharmonic 3 rd order	17	9.45, 9.54
Anharmonic 4 th order	27	5.92, 5.20

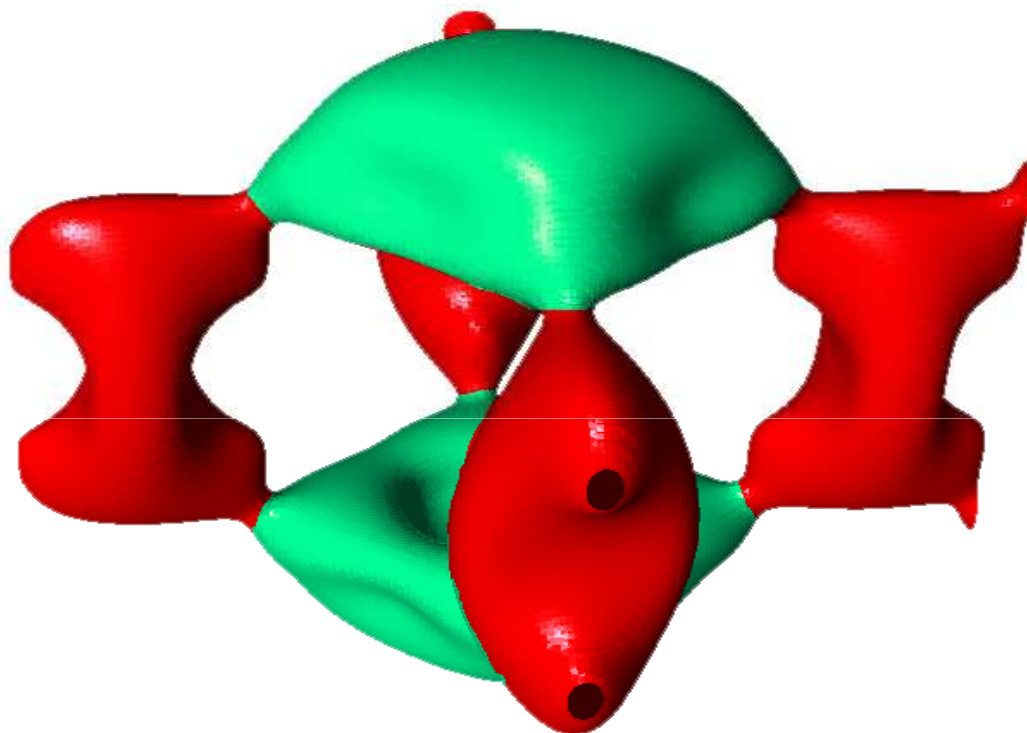
Reliability factors for the different models for γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (up) and BICOVOX.15 (down)

From the refined anharmonic parameters, the probability density function (p.d.f.) and the joint probability density function (j.p.d.f.) can be deduced. They correspond to the Fourier transform of the temperature parameters. From the p.d.f., the effective one-particle potential can thus be evaluated, using the formula $V(r) = V_0 - k^*T^*/\ln[p.d.f.(r)]$, where k is the Boltzmann constant and T the absolute temperature. Finally, analysis of these potentials gives information about the height of the barrier energy between lattice sites and allows to visualize possible diffusion pathways within the cationic framework.

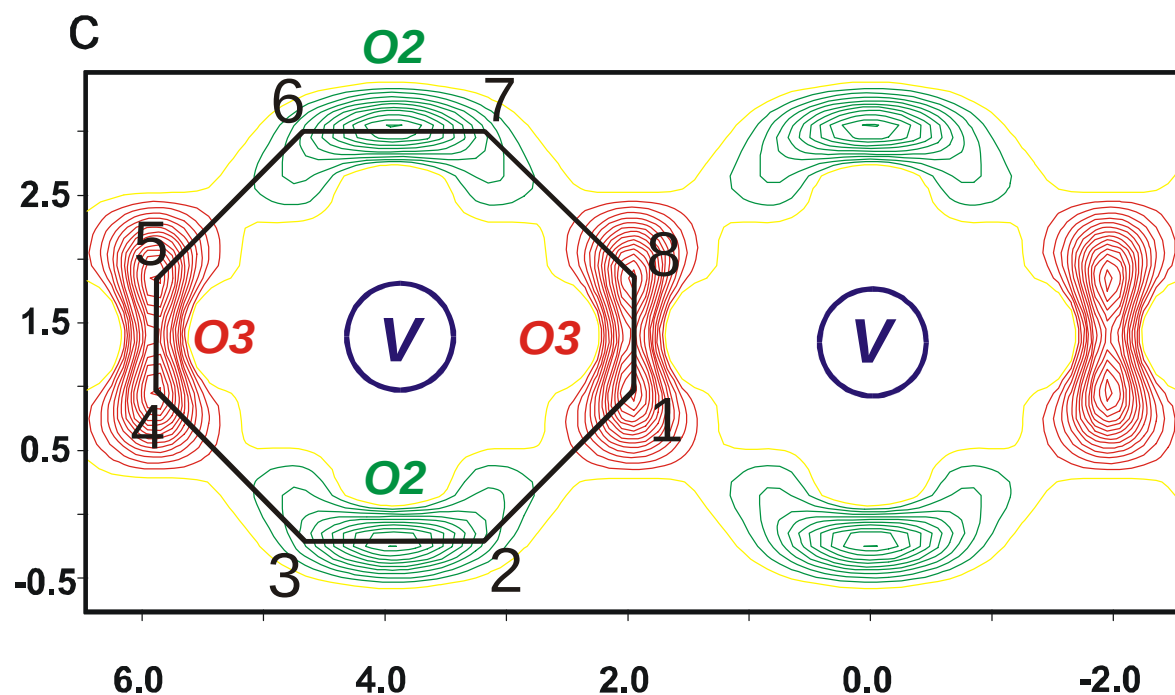


3D plot of the p.d.f. in γ -Bi₄V₂O₁₁

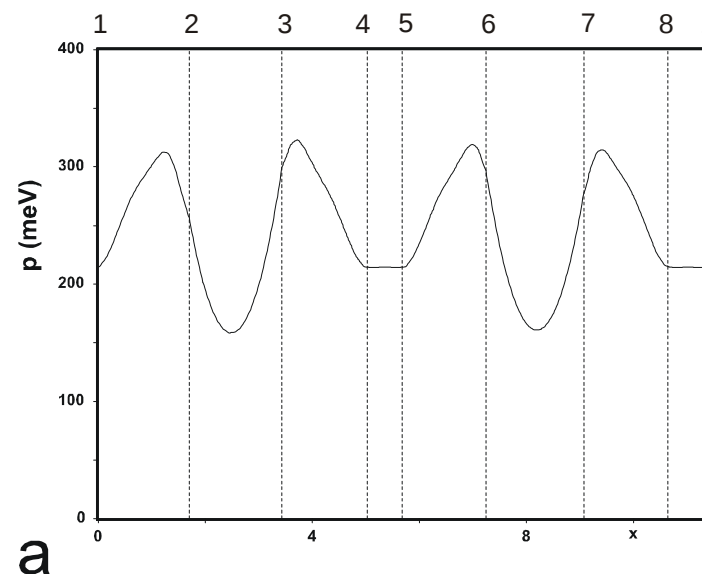
O2 in green and O3 in red



Three-dimensional representation of a joint probability density isosurface for BICOVOX.15 showing oxygen diffusion paths around the V atom

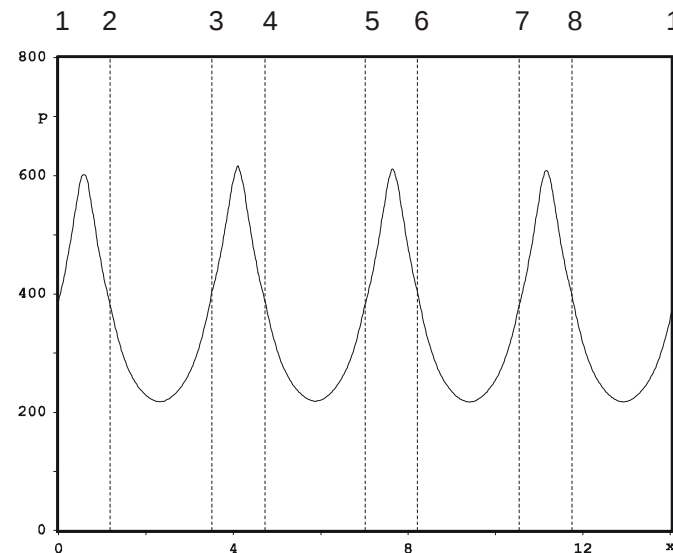
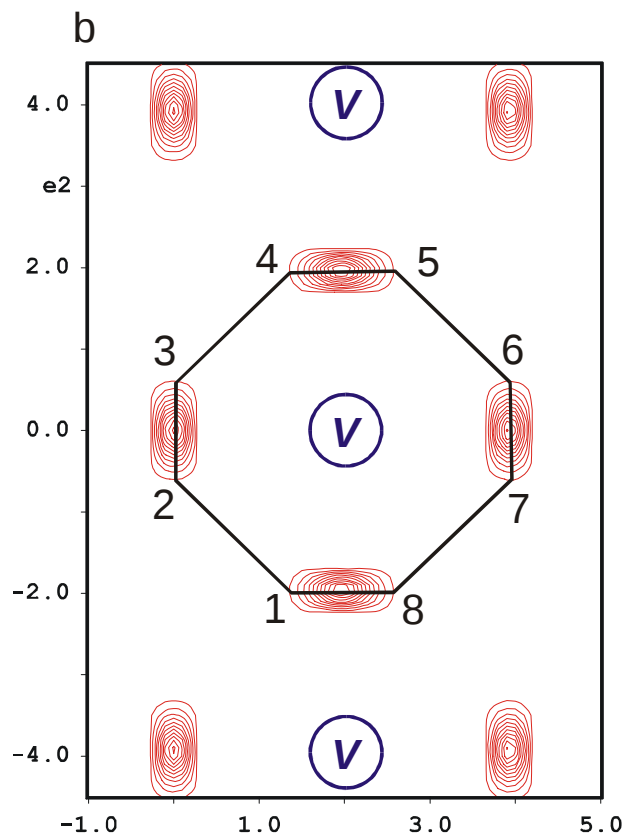


j.p.d.f. map (levels 0.05) of oxygen for $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ at 943 K. The section is defined by O2 (in green), V and O3 (red) mean positions



Pseudo potentials within the oxygen diffusion paths in $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. 1 to 8 refer to the sites indicated on the corresponding j.p.d.f. map

Pseudo-potentiels dans le plan perpendiculaire

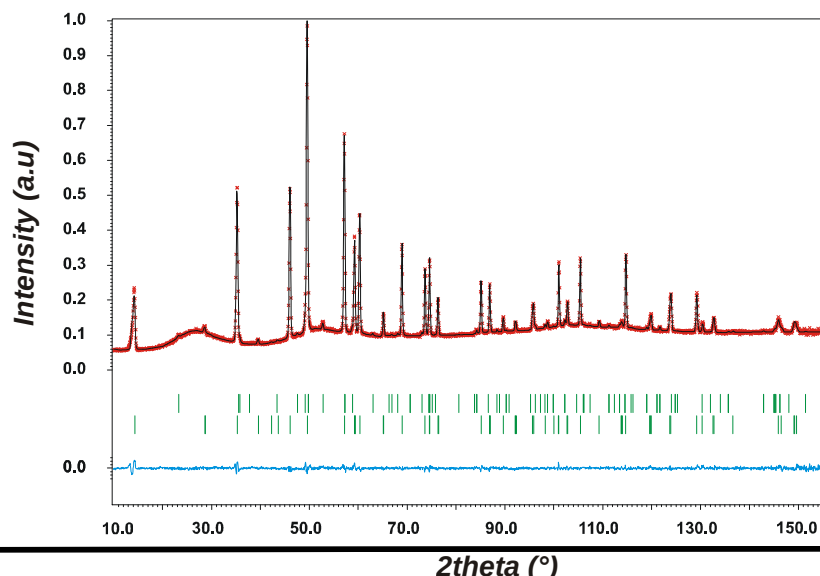


j.p.d.f. map of oxygen for $g\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (section defined by the V-O equatorial plane). The corresponding pseudo potential clearly show that this path is not very likely, compared to the O2-O3 one (0.4 eV comparé à 0.2 eV), du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation

Single crystal or powder sample ? Neutrons or X-ray radiation?

These two compounds are good candidates for such studies since the site symmetry of the involved ions is sufficiently high to keep the number of anharmonic parameters low.

Generally, single crystals (case of BICOVOX) studies give the best results, however neutron powder diffraction work (case of $g\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) has been shown to give significant answers. Indeed, in the case of neutron radiation, the nuclear form factor is constant, leading to a straightforward separation of atomic form factors and Debye-Waller ones.



Neutrons Rietveld refinement of $g\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ using the anharmonic formalism (ILL D1A diffractometer)

Autre cas : the minerals of the pearceite–polybasite group

The minerals of the pearceite–polybasite group, general formula $(\text{Ag,Cu})_{16}\text{M}_2\text{S}_{11}$ with $\text{M} = \text{Sb, As}$, have been recently structurally characterized. On the whole, all the structures can be described as a regular succession of two module layers stacked along the c axis: a first module layer (labeled A), with general composition $(\text{Ag,Cu})_6(\text{As,Sb})_2\text{S}_7]^{2-}$, and a second module layer (labeled B), with general composition $[\text{Ag}_9\text{CuS}_4]^{2+}$

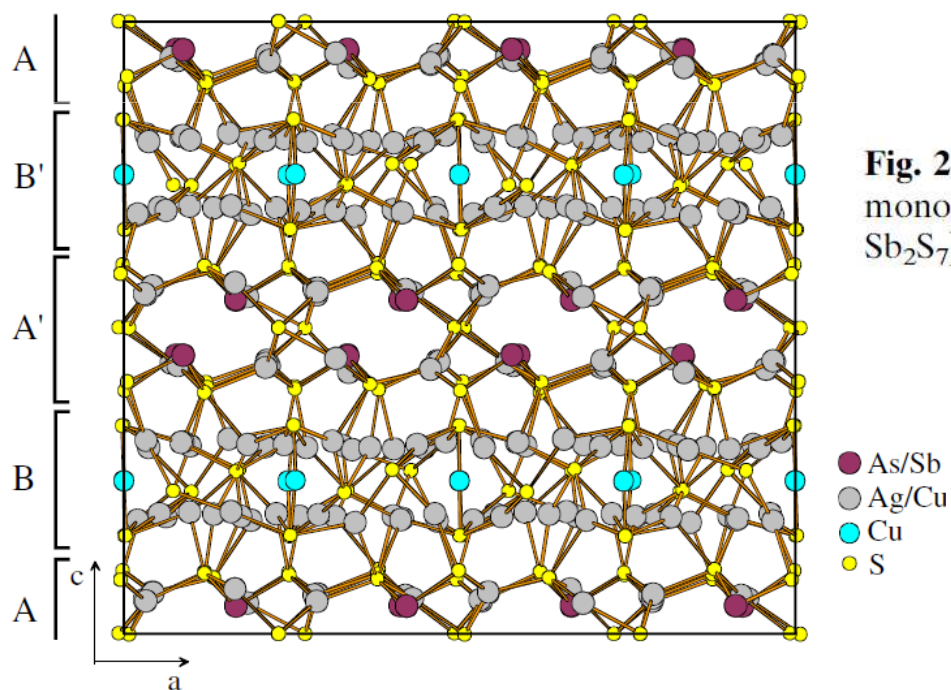


Fig. 2 Projection of the 222-polybasite structure along the monoclinic b axis, emphasizing the succession of the $[(\text{Ag,Cu})_6\text{Sb}_2\text{S}_7]^{2-}$ A (A') and $[\text{Ag}_9\text{CuS}_4]^{2+}$ B (B') module layers

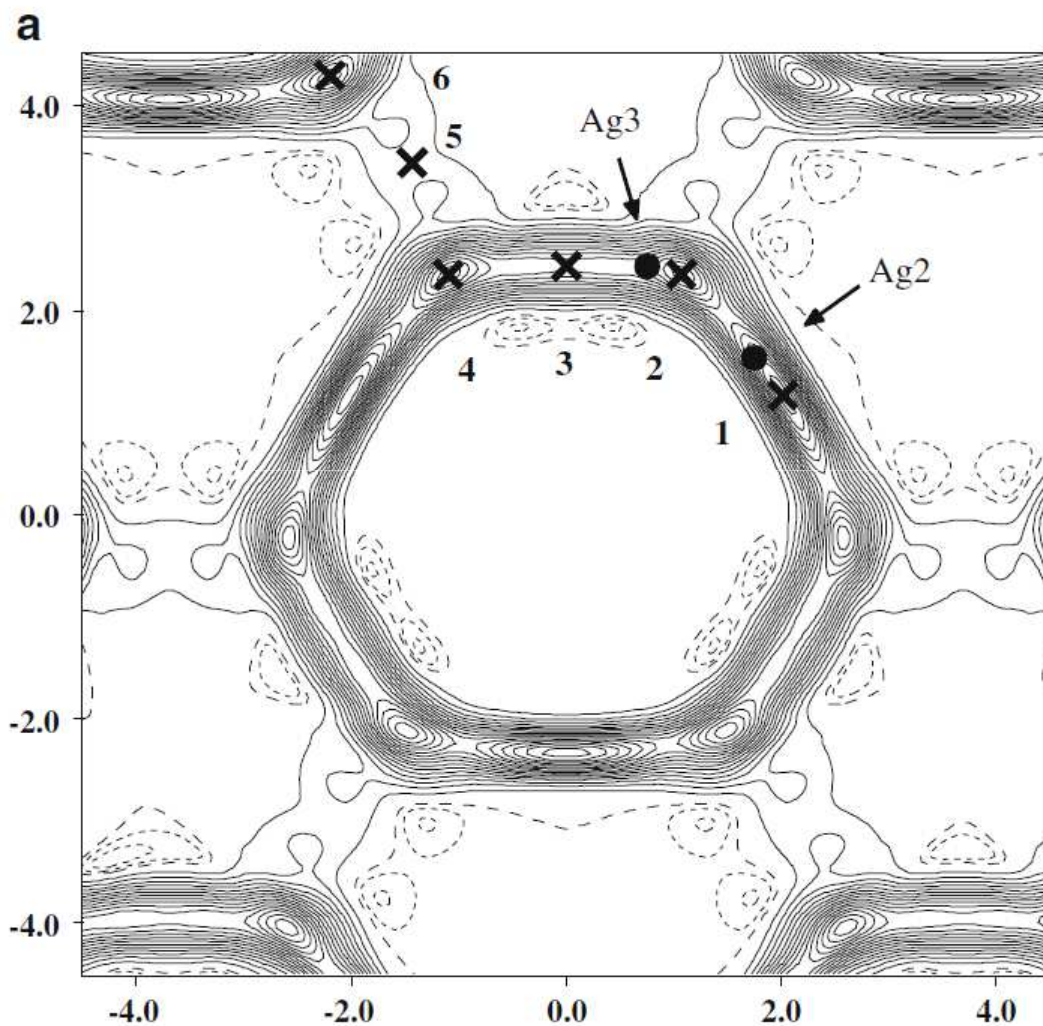
Fast ion conduction character and ionic phase-transitions in disordered crystals: the complex case of the minerals of the pearceite–polybasite group

L. Bindi · M. Evain · A. Pradel · S. Albert · M. Ribes · S. Menchetti

Phys Chem Minerals (2006) 33:677–690

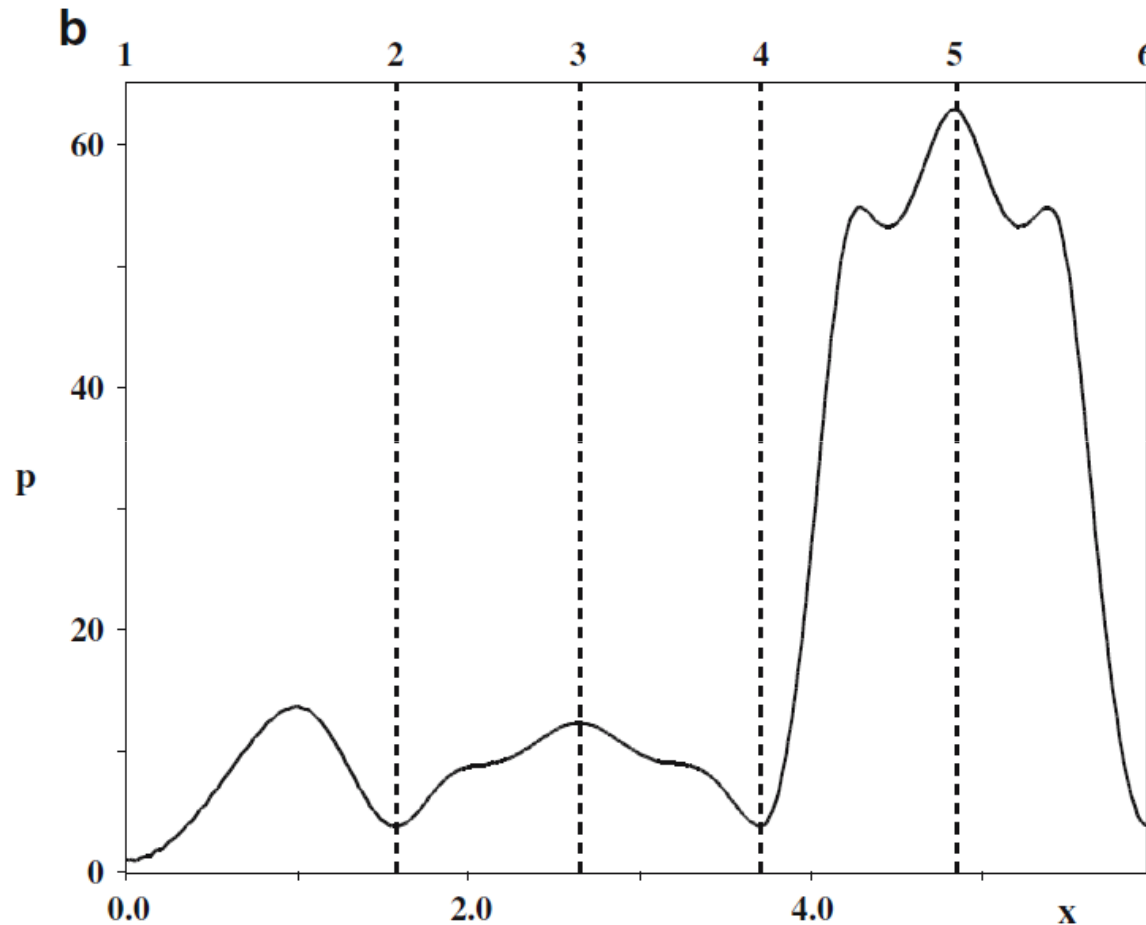
DOI 10.1007/s00269-006-0117-7

JPDF avec 2 atomes anharmoniques



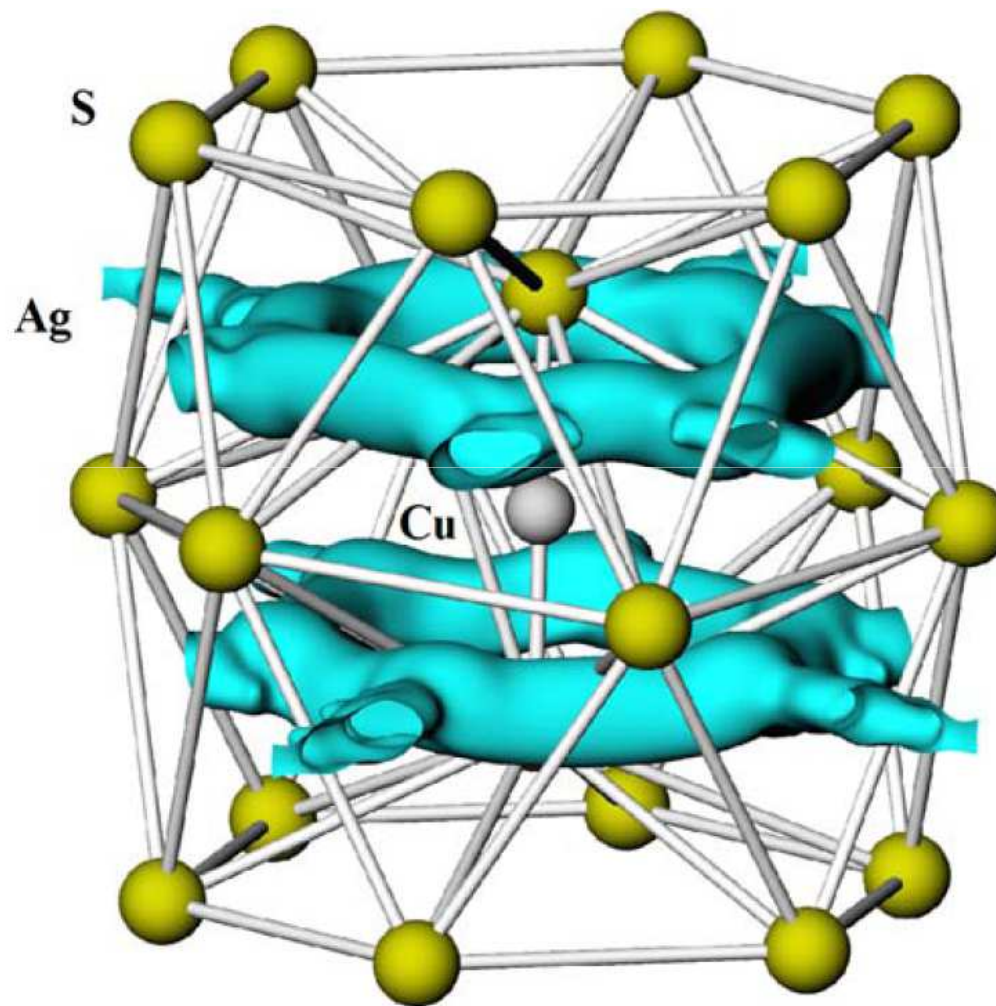
Non-harmonic joint probability density function map for pearceite at 300 K. Map in $\text{\AA}^2$, centred at $(0,0,0.12)$ and summed over $\Delta z = 2 \text{ \AA}$. Contour lines in intervals of $0.02 \text{ \AA}^{-3}$ for positive values (continuous lines) and in intervals of $0.005 \text{ \AA}^{-3}$ for negative values (dashed lines), in absolute value lower than 4% of maximum. Refined positions indicated by filled circle and special points used in (b) by cross.

OPP et chemin de diffusion



One particle potential (OPP, in meV) calculated along the diffusion path for pearceite at 300 K. Selected point taken from a

Représentation 3D de la JPDF



Structure BT (ordonnée) vs HT

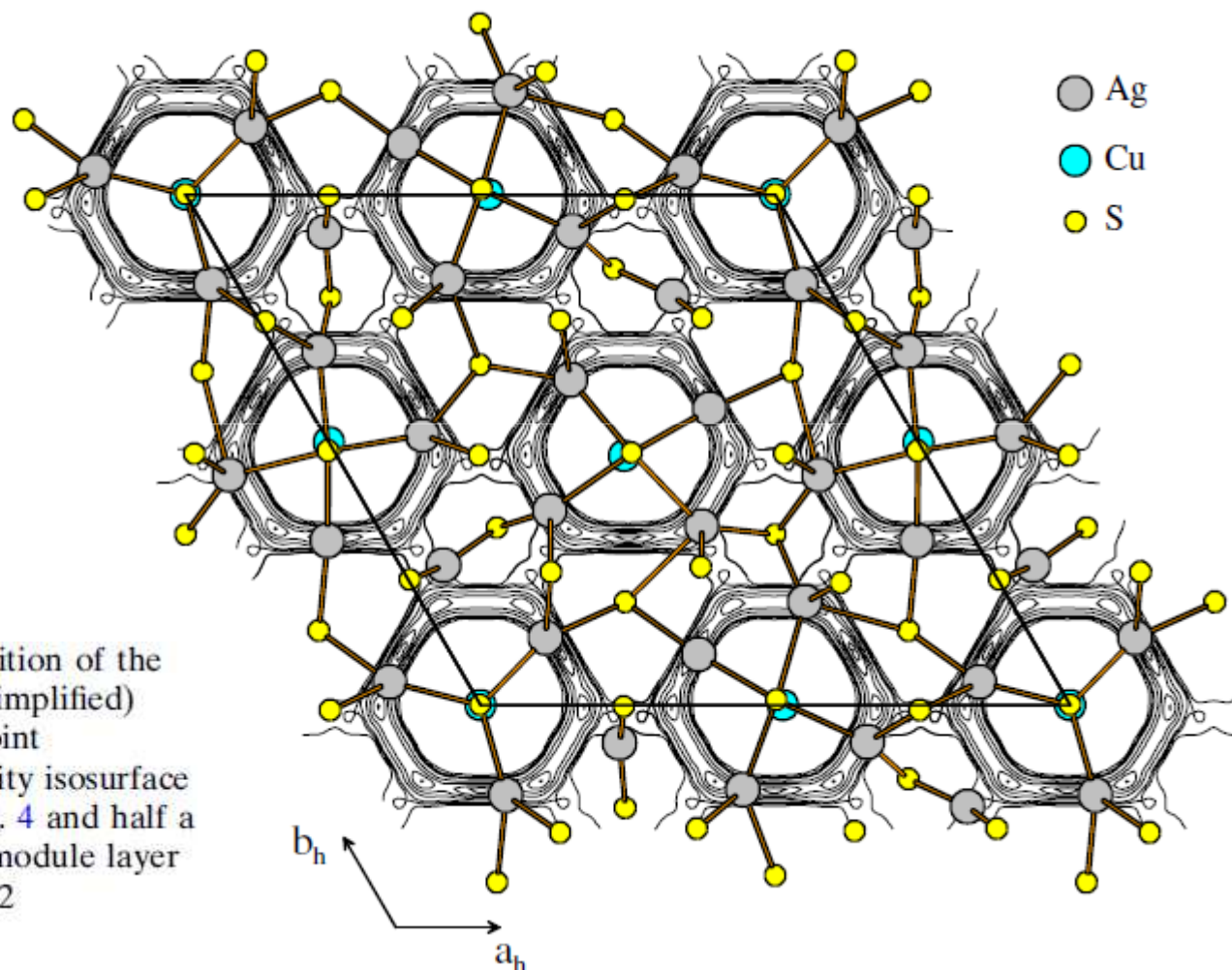


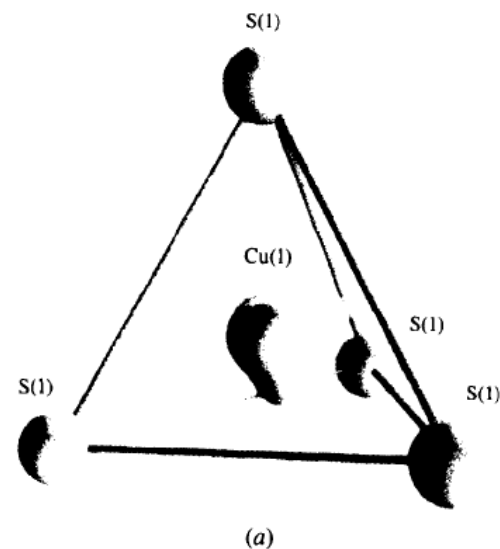
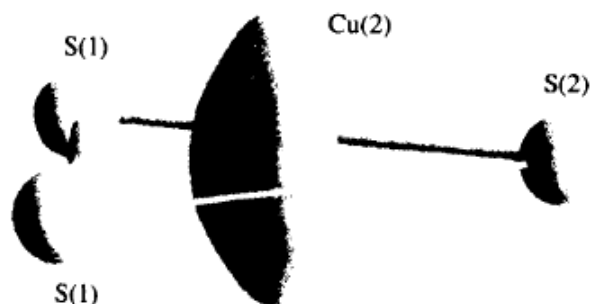
Fig. 6 Superposition of the extended (and simplified) non-harmonic joint probability density isosurface presented in Fig. 4 and half a $[\text{Ag}_9\text{CuS}_4]^{2+}$ B module layer of polybasite-222

Acta Cryst. (1997). **B53**, 337–345

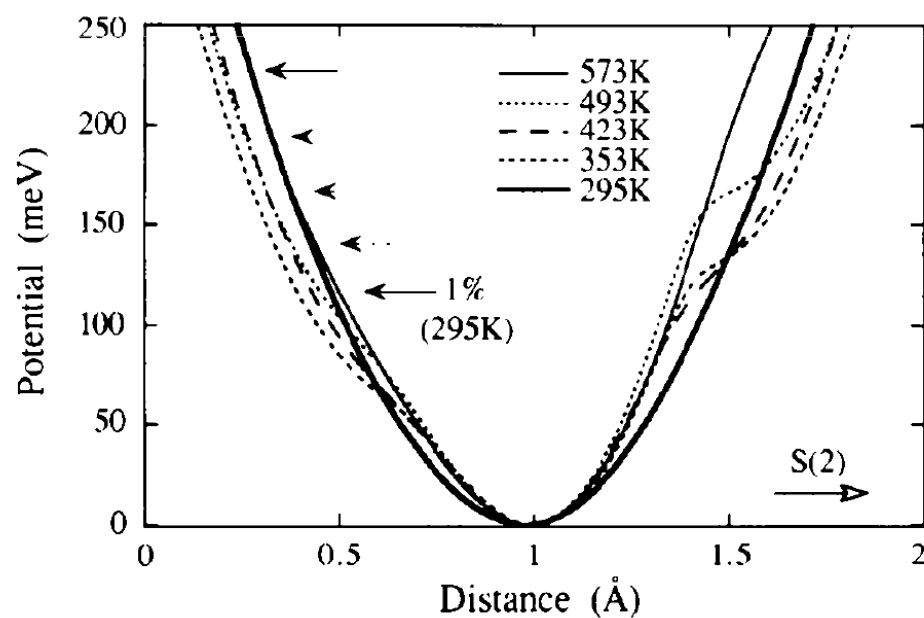
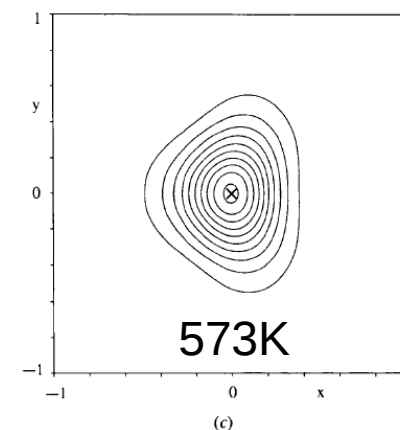
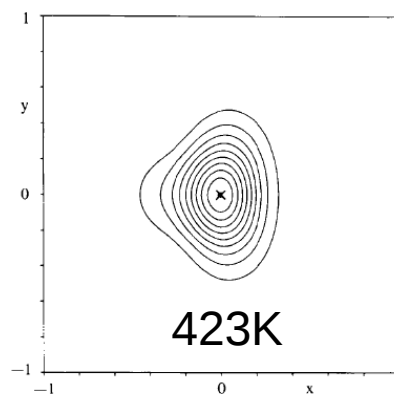
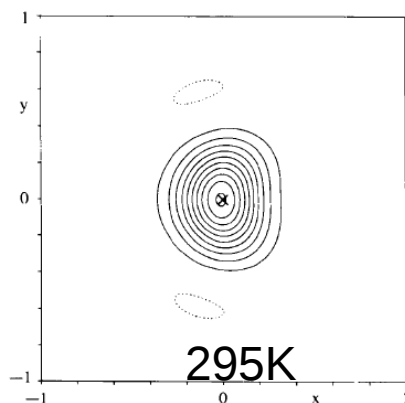
Cu₁₂Sb₄S₁₃: A Temperature-Dependent Structure Investigation

A. PFITZNER,^{a*} M. EVAIN^b AND V. PETRICEK^c

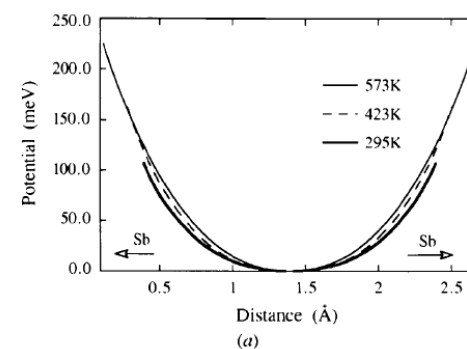
Cas où il y a dans le même composé à la fois du désordre positionnel et de l'anharmonicité, la différence pouvant être levée en étudiant en fonction de T l'évolution du OPP



Evolution avec la température



Changement de courbure => désordre



Une autre grande famille de conducteurs ioniques : les Argyrodites

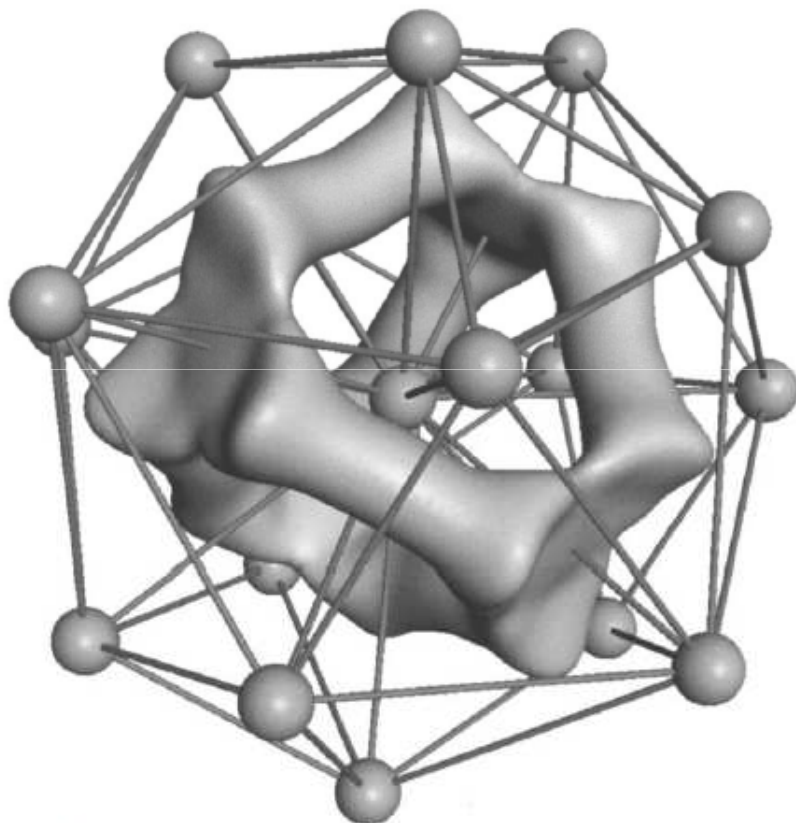


Fig. 2. Three-dimensional representation of a joint probability density isosurface (at the $90 \text{ \AA}^{-3}$ level) for $\gamma\text{-Ag}_7\text{PSe}_6$ at 473 K, showing silver diffusion paths within a cluster centred on Se3. Se atoms are represented as spheres of arbitrary size.

Structures and Phase Transitions of the $A_7\text{PSe}_6$ ($A = \text{Ag, Cu}$) Argyrodite-Type Ionic Conductors.

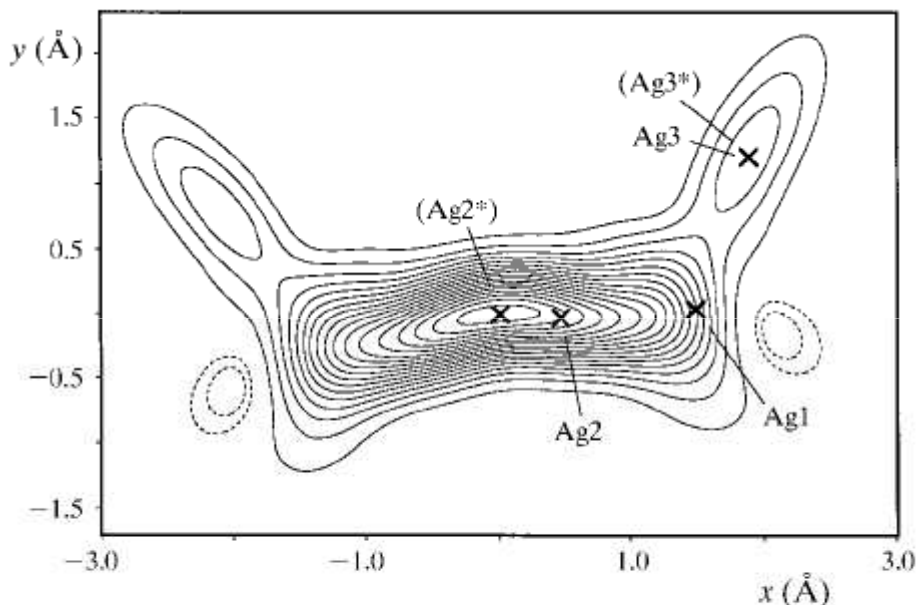


Fig. 3. Non-harmonic j.p.d.f. map ($\text{\AA}$) of silver for $\gamma\text{-Ag}_7\text{PSe}_6$ (473 K); section defined by the Ag1, Ag2 and Ag3 mean positions (indicated by $\times$); contour lines for -20 and $-10 \text{ \AA}^{-3}$ (dashed lines) and from 50 to $850 \text{ \AA}^{-3}$ in intervals of $50 \text{ \AA}^{-3}$ (continuous lines).

M. EVAIN,^{a*} E. GAUDIN,^a F. BOUCHER,^a V. PETRICEK^b AND F. TAULELLE^c
Acta Cryst. (1998). B54, 376–383

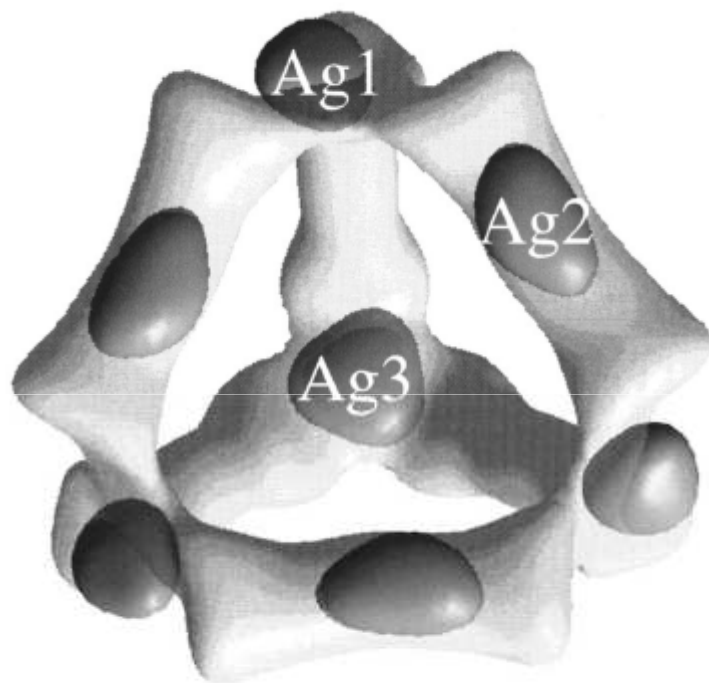
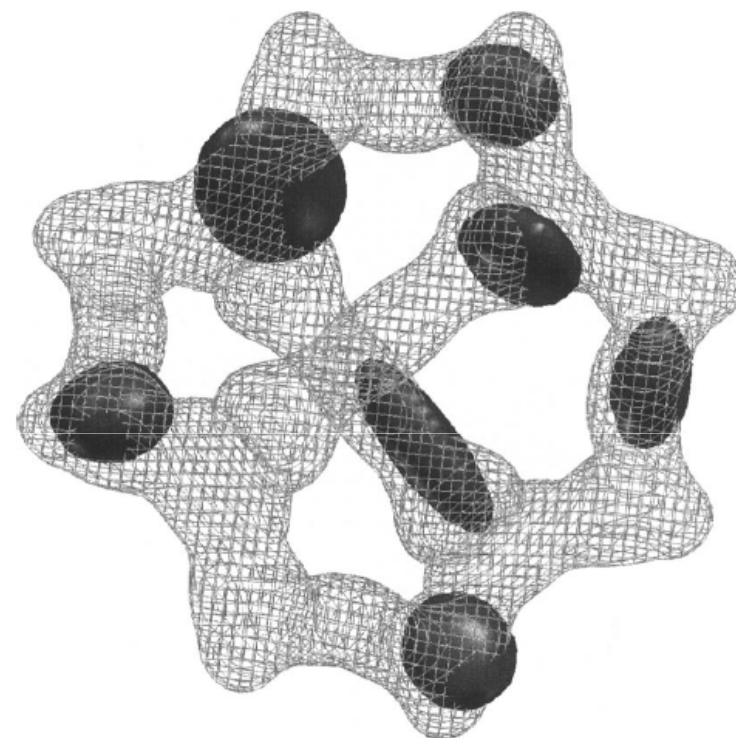


Fig. 5. Superposition of the joint probability density isosurfaces calculated for γ -Ag₇PSe₆ at 473 K (transparent, at the 110 Å⁻³ level) and for β -Ag₇PSe₆ at 293 K (opaque, at the 500 Å⁻³ level).

β Ag (293K) et γ (473K)



Superposition of the joint probability density isosurfaces calculated for γ -Cu₇PSe₆ at 353 K (frame, at the 0.2 Å⁻³ level) and for α -Cu₇PSe₆ at 213 K (opaque, at the 0.2 Å⁻³ level). Notice that the previously reported density levels for γ -Ag₇PSe₆, γ -Cu₇PSe₆, β -Ag₇PSe₆ and β -Cu₇PSe₆ were in fact in arbitrary units, because of a scaling problem in JANA96 and JANA98.

α Cu (213K) et γ (353K)

Les brownmillerites $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

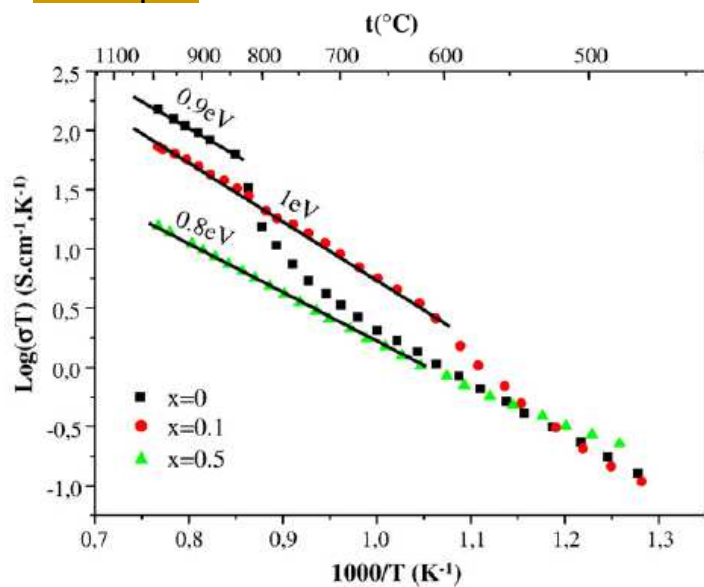
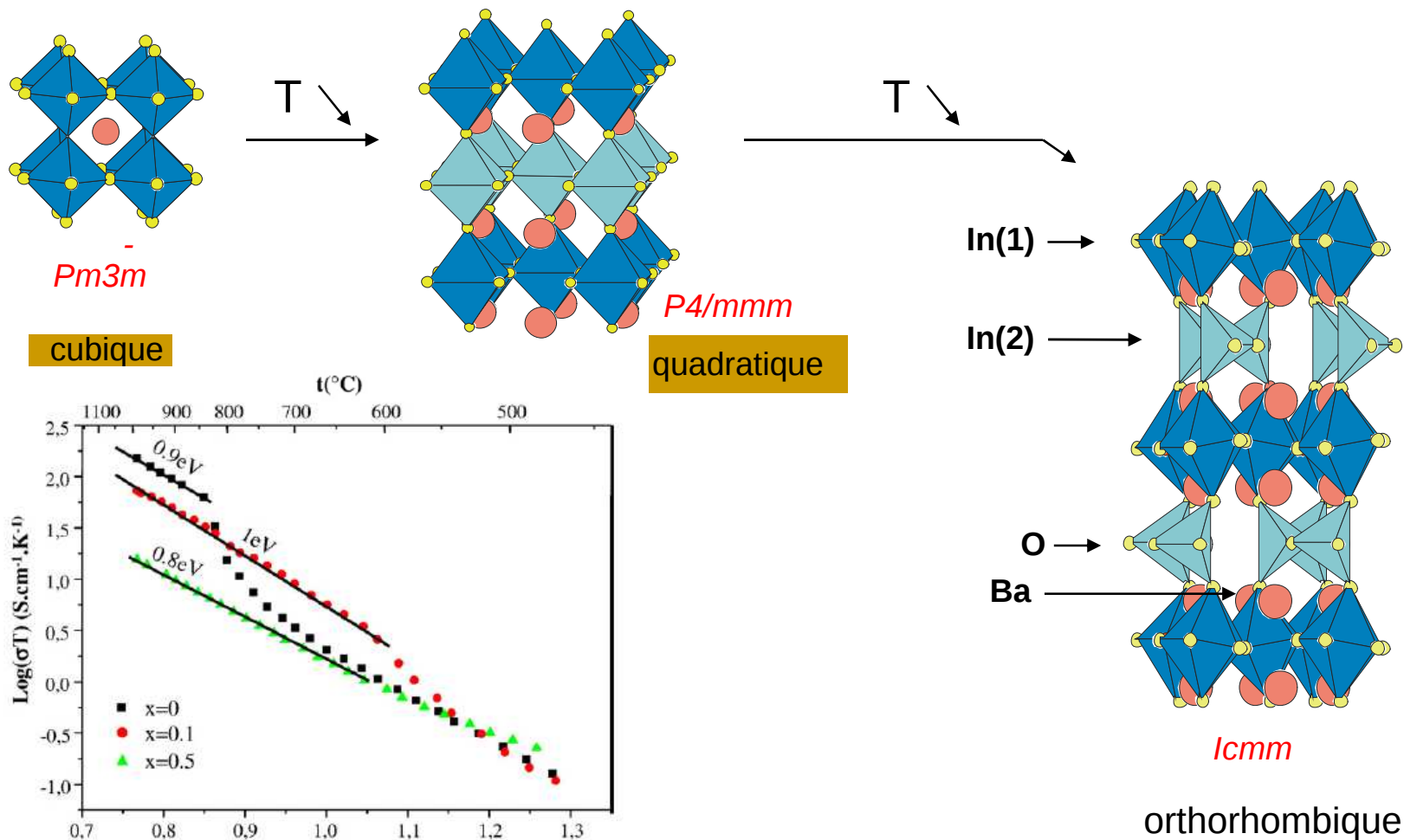
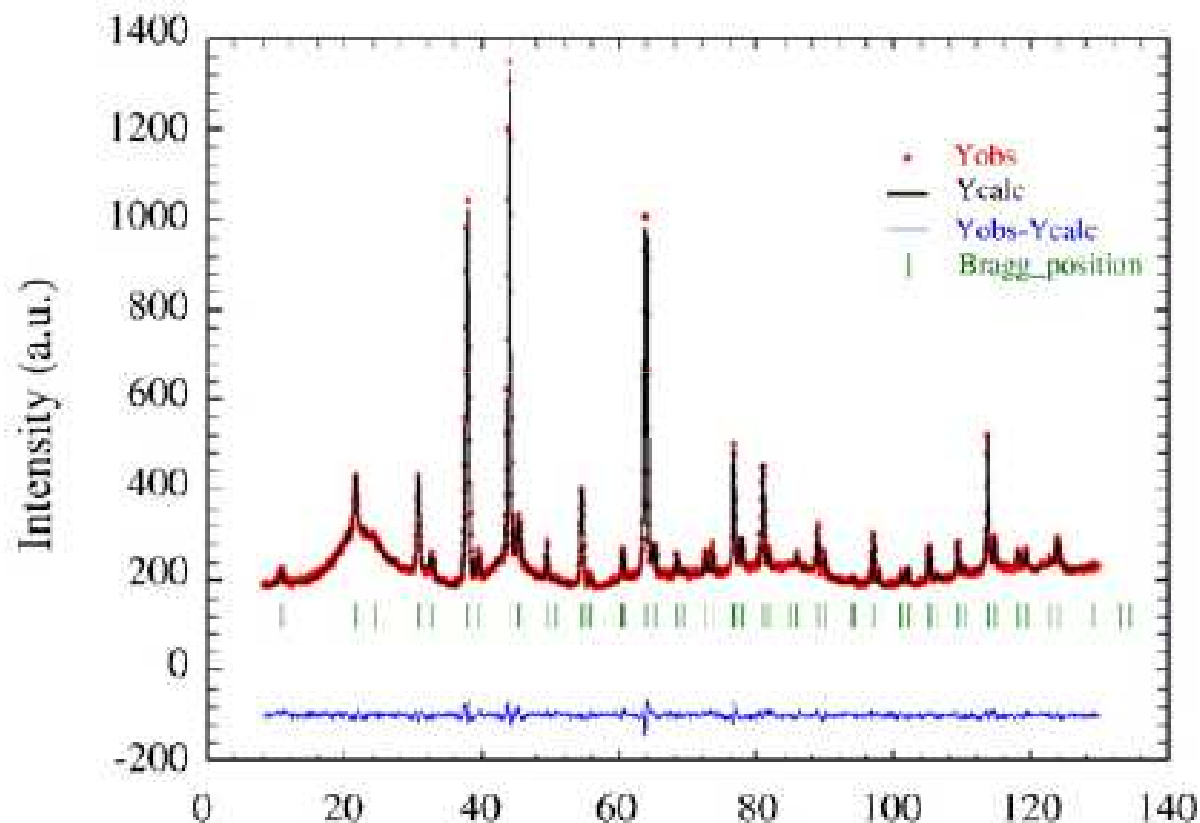


Fig. 1. Arrhenius plot of $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5+3x/2}$ with $x=0, 0.1, 0.5$.

200 t (°C)



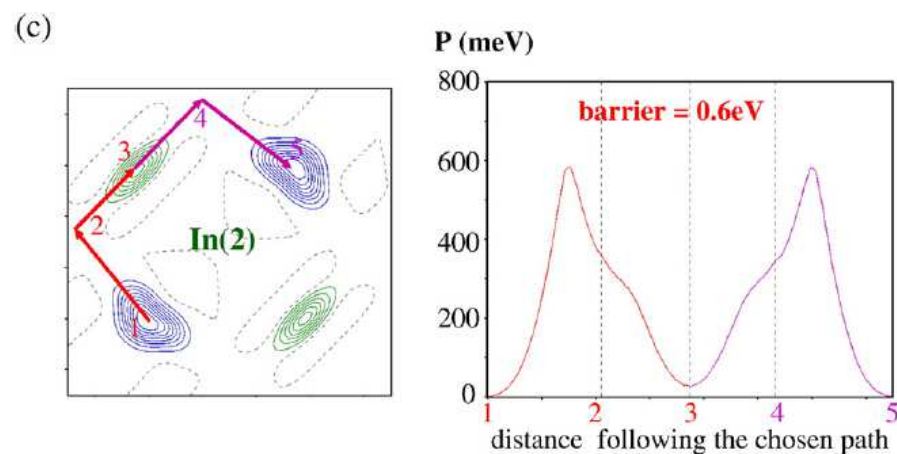
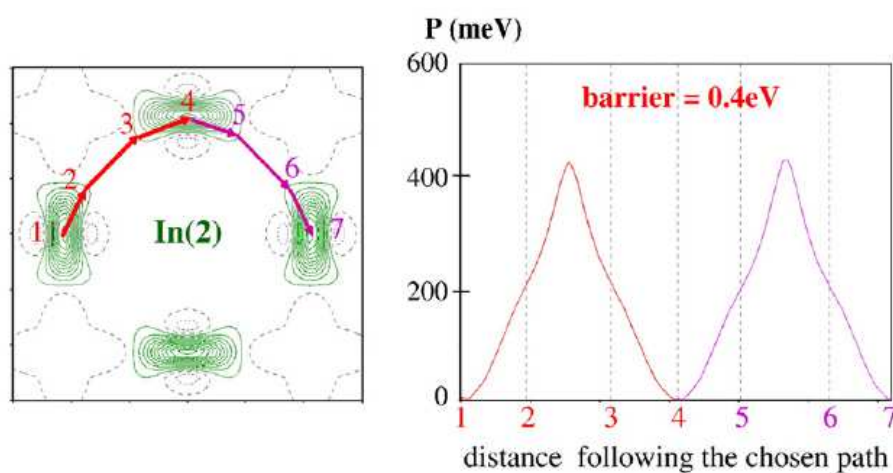
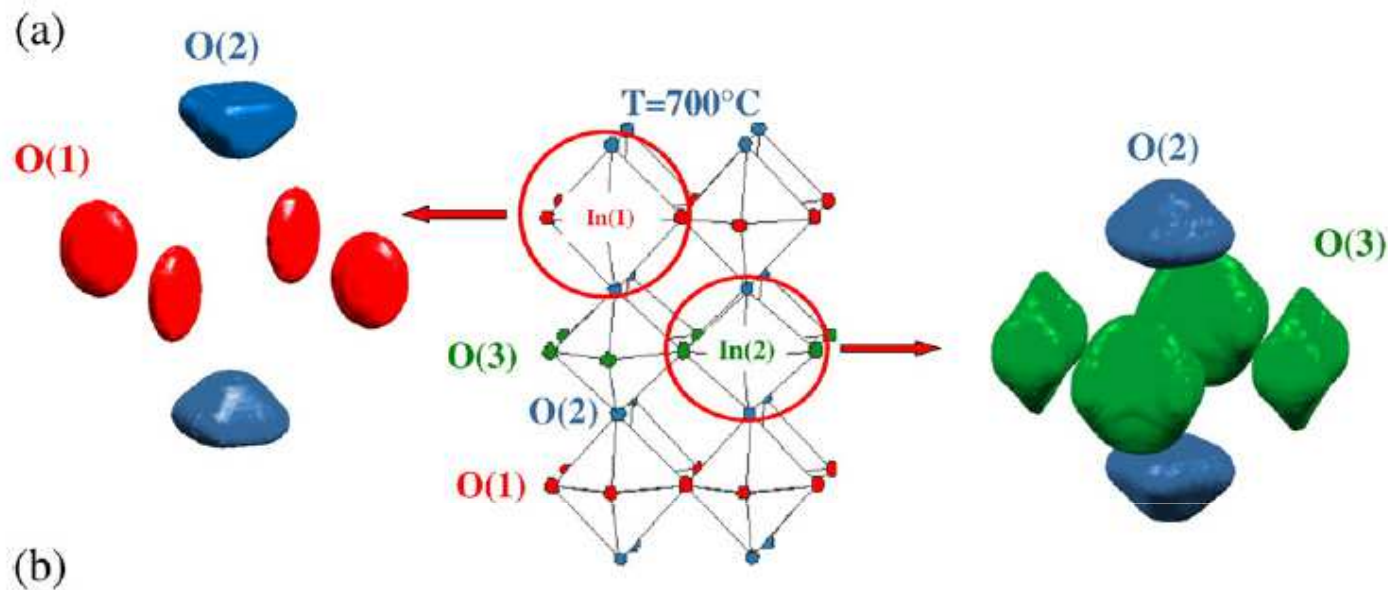
Le bruit de fond modulé est déjà bon signe..

A neutron diffraction study of the oxygen diffusion in molybdenum doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

Aurélien Rolle ^{a,*}, Pascal Roussel ^a, Nambi Venkatesan Giridharan ^a,
Emmanuelle Suard ^b, Rose-Noëlle Vannier ^a

Solid State Ionics 179 (2008) 1986–1995

Plusieurs chemins de diffusion possibles



Merci de
votre
attention !!!