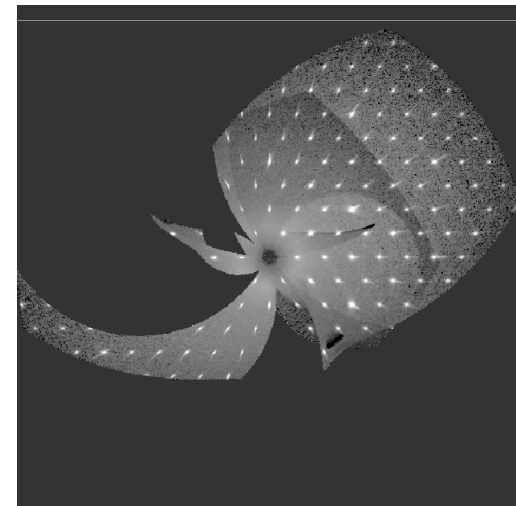
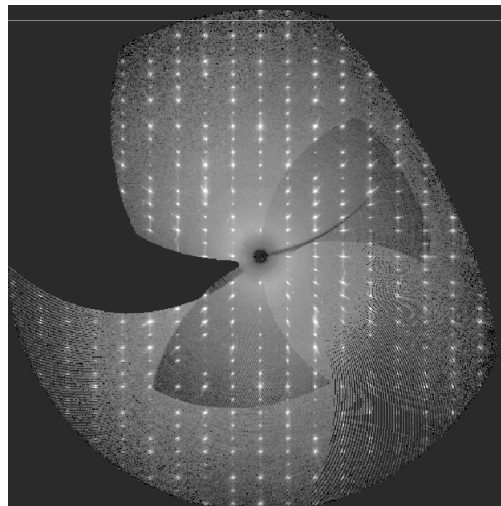
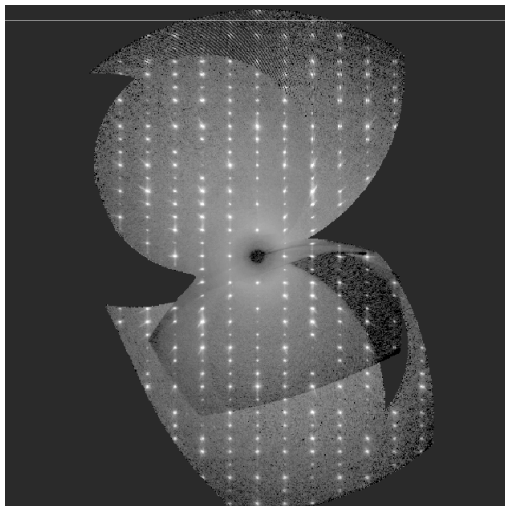


Du bon cristal et de son identification !

Ou “de l’importance du cristallographe !”

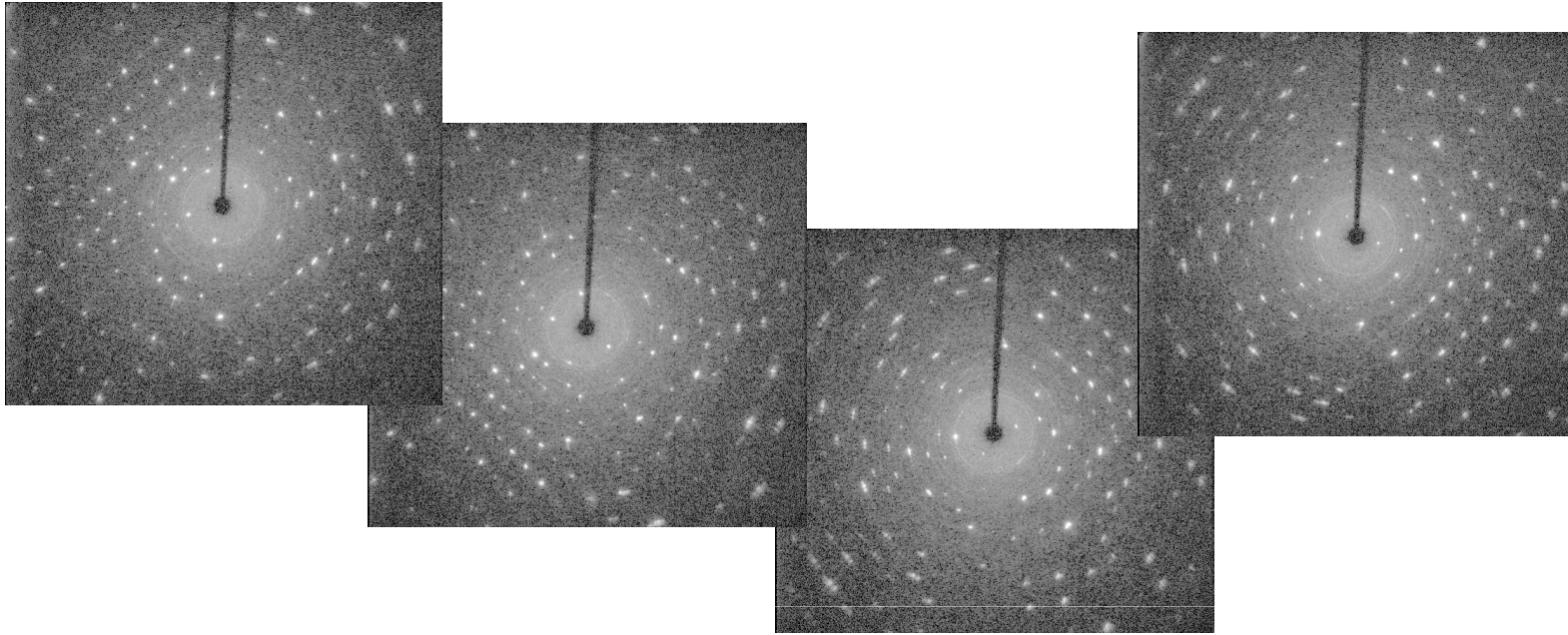


$$a=5.623\text{\AA} \quad b=5.624 \text{\AA} \quad c=10.291\text{\AA} \quad \gamma=120^\circ$$

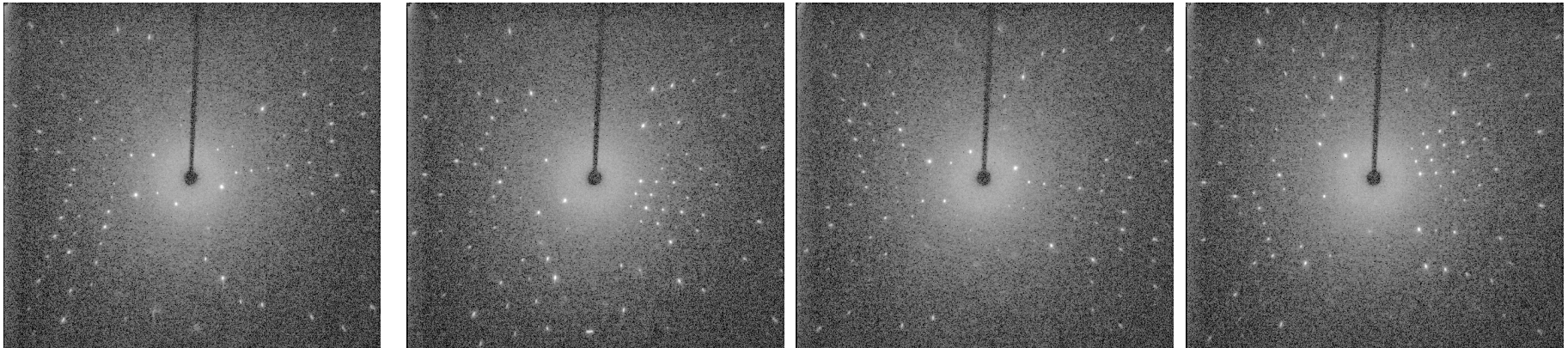


cristal classique
belle qualité de diffraction

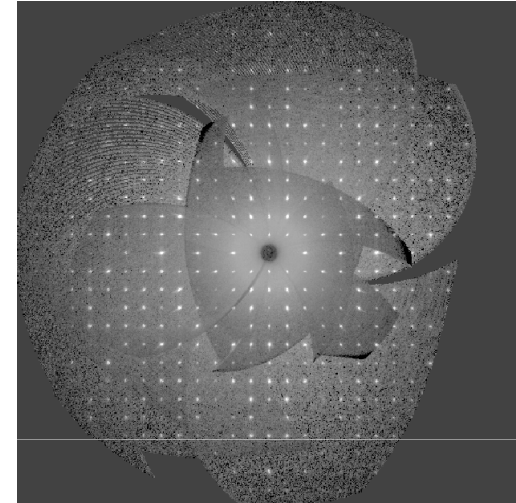
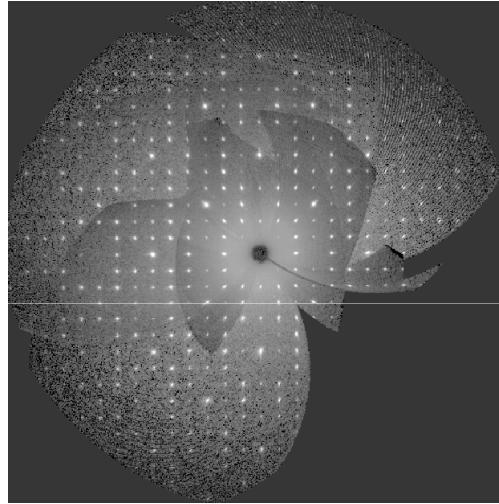
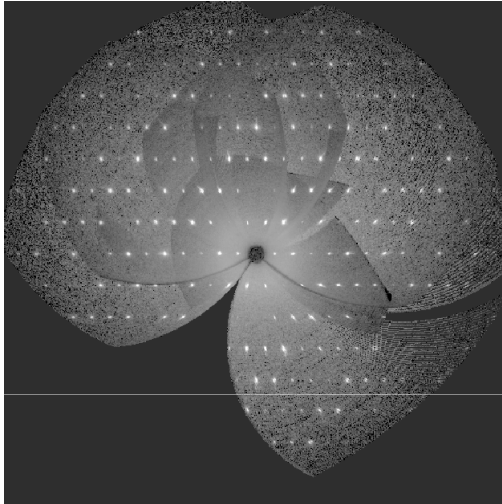
cristal mauvais présentant une mauvaise qualité cristalline



cristal issu du même bain avec une belle qualité cristalline



détermination aisée des paramètres de maille



$a=7.747\text{\AA}$ $b=7.608\text{\AA}$ $c=8.647\text{\AA}$ $\beta=105.9^\circ$

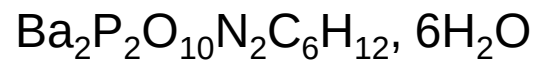
Le cas des macles ...

Un maclage survient quand deux individus ou plus de la même phase coexistent dans un échantillon. Les individus sont reliés par une loi de macle.

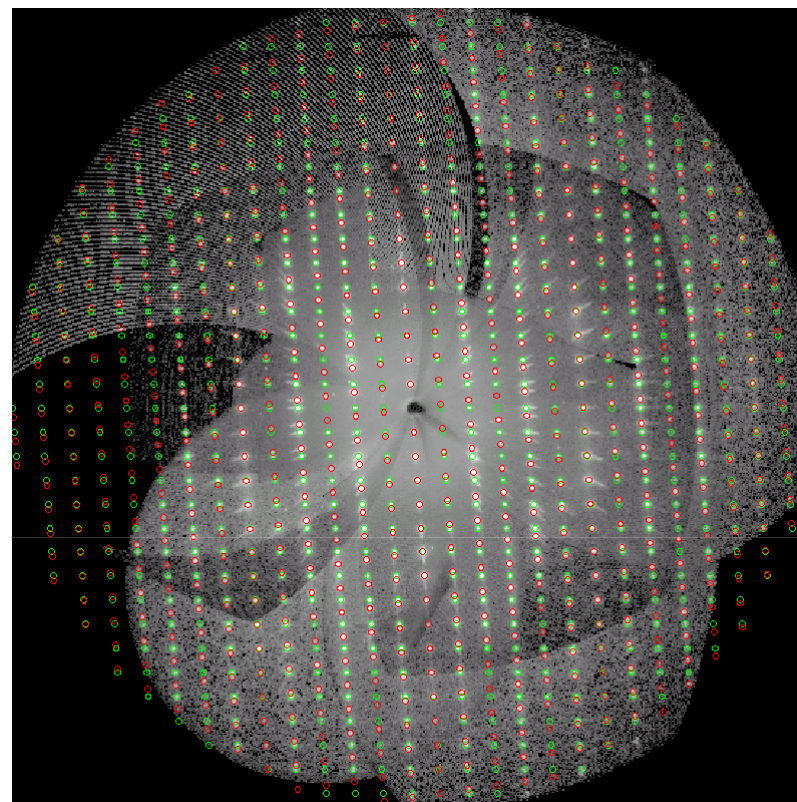
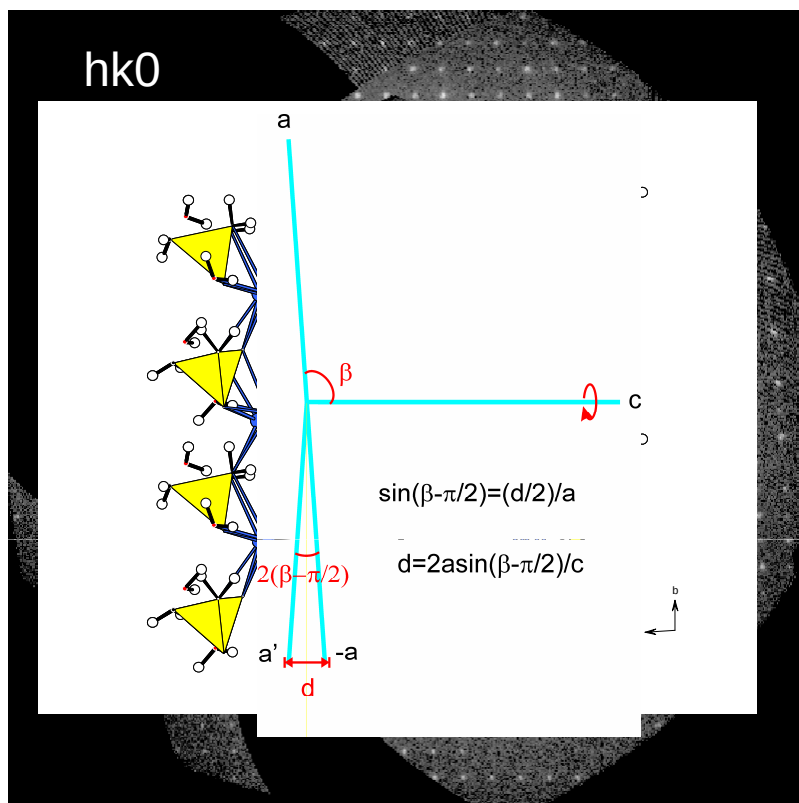
La macle nécessite une intercroissance orientée d'individus.

Classification des macles (voir exposé d'Isabelle GAUTIER-LUNEAU –précédente édition RECIPROCS / site <http://www.lcm3b.uhp-nancy.fr/mathcryst/twins.htm>) :

- maclage par mérohédrie
- maclage par pseudo-mérohédrie
- maclage par mérohédrie réticulaire
- maclage par pseudo-mérohédrie réticulaire



macle par pseudo mérohédrrie réticulaire

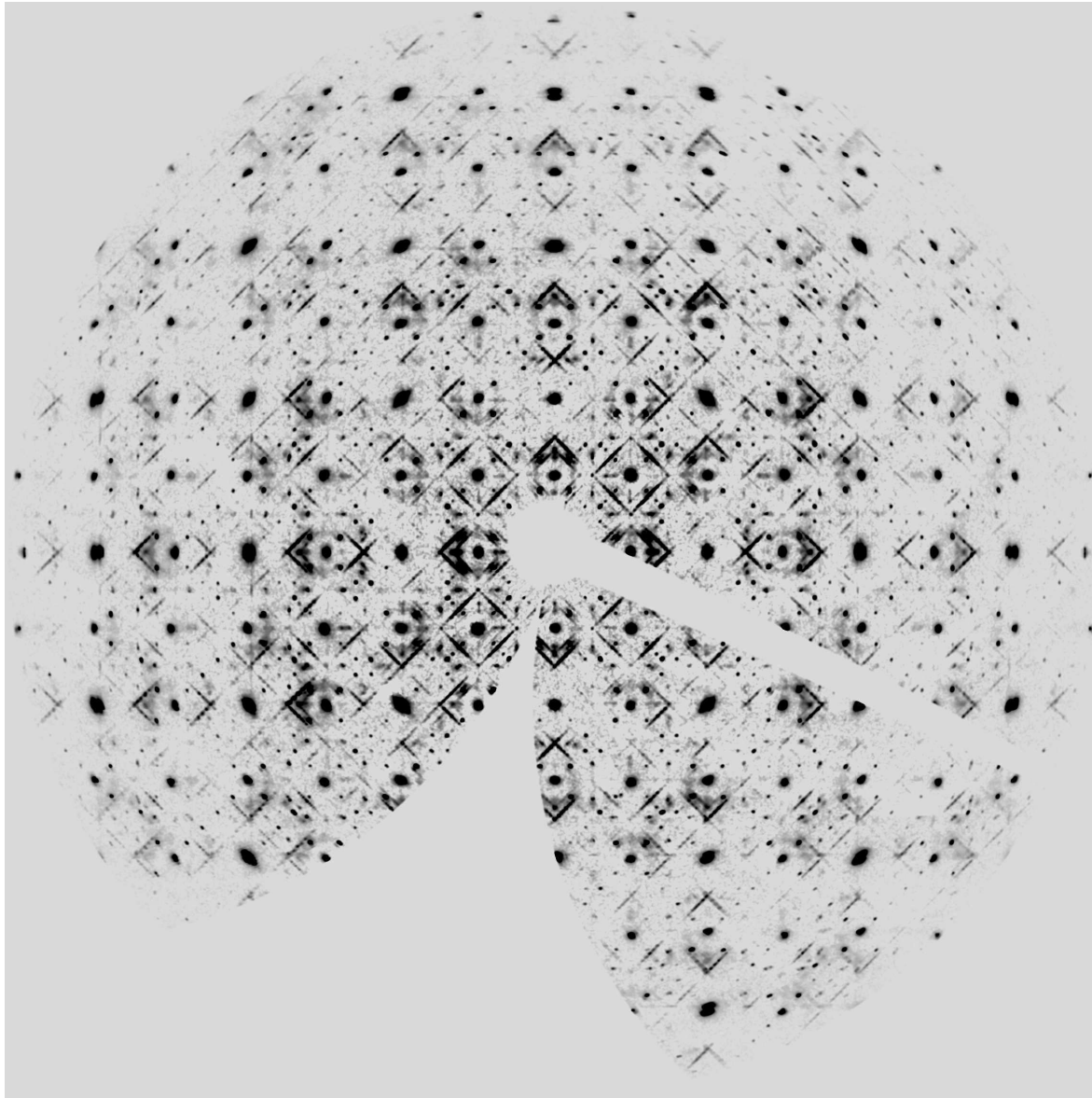


Rangée de réflexions avec une périodicité claire
 $a=8.7275$ $b=9.4649$ $c=10.2933$ $\alpha=93.766$ $\beta=93.964$ $\gamma=93.773$
 avec plusieurs périodicités

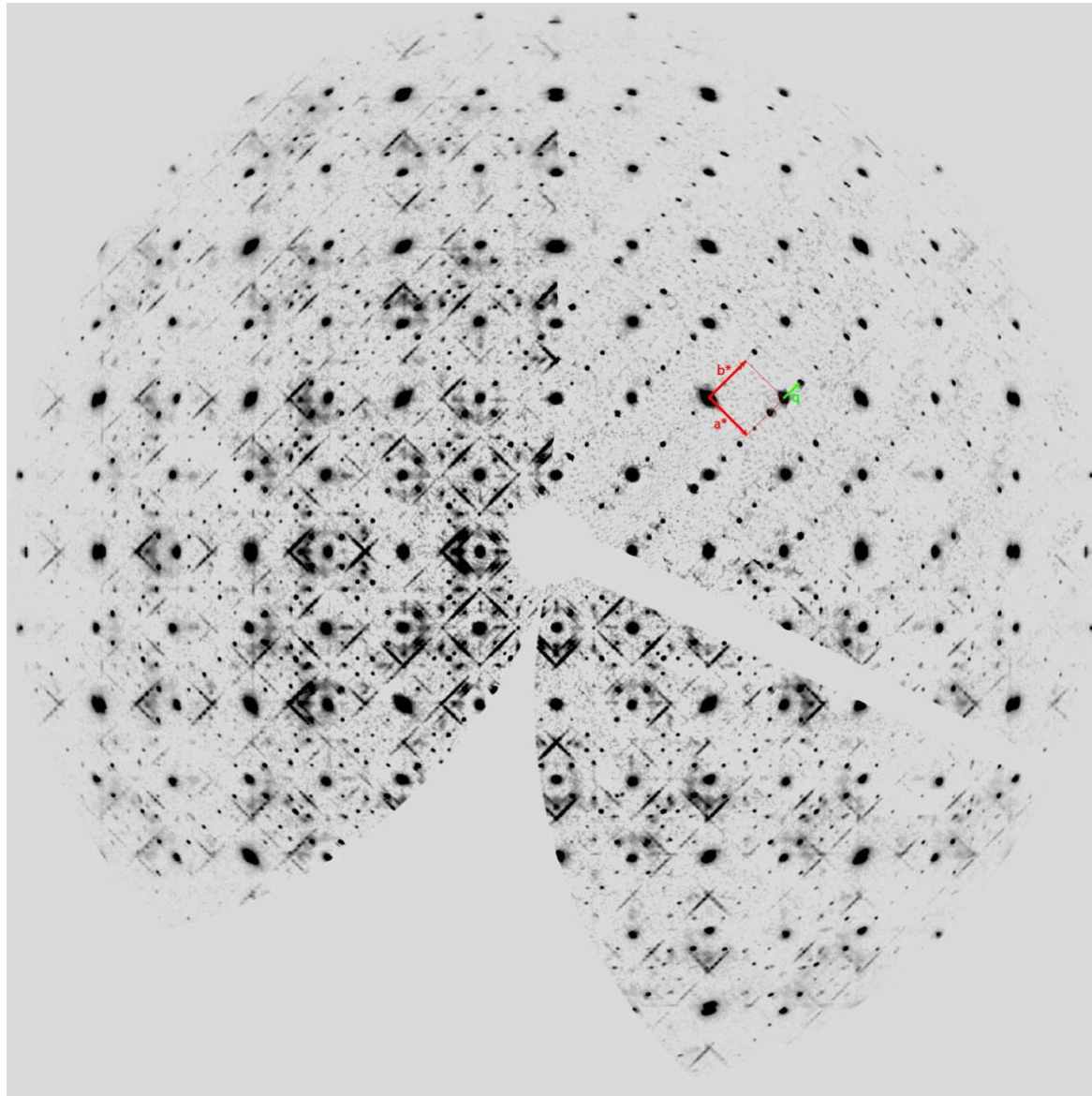
Loi de macle : axe 2 parallèle à c

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ -0.117 & -0.12 & 1 \end{pmatrix}$$

Un exemple horrible : NaLuF_4 , Cmmm, surstructure d'ordre 5, sous structure pseudocubique



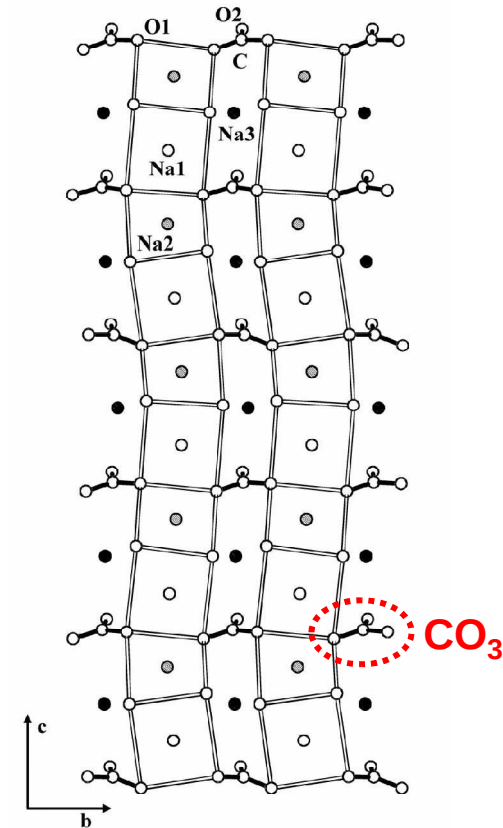
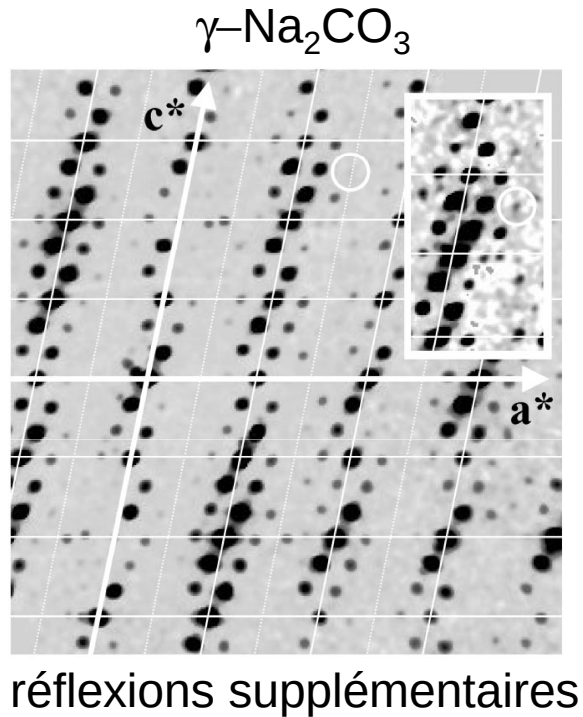
Un exemple horrible : NaLuF_4 , Cmmm, surstructure d'ordre 5, sous structure pseudocubique



Affinement de macles avec “éclatements” de réflexions : quelques clefs

1. Utilisation des réflexions d'un seul domaine
(cas avec peu de réflexions superposées)
2. Utilisation des réflexions d'un seul domaine + loi de macle
(remise à l'échelle des réflexions superposées)
3. Utilisation des réflexions de tous les domaines + loi de macle +
quelques critères pour décrire les superpositions (limites angulaires
dans Jana2006)
4. Utilisation des réflexions de tous les domaines + données au format
HKLF5

Structure aperiodic – structure modulée



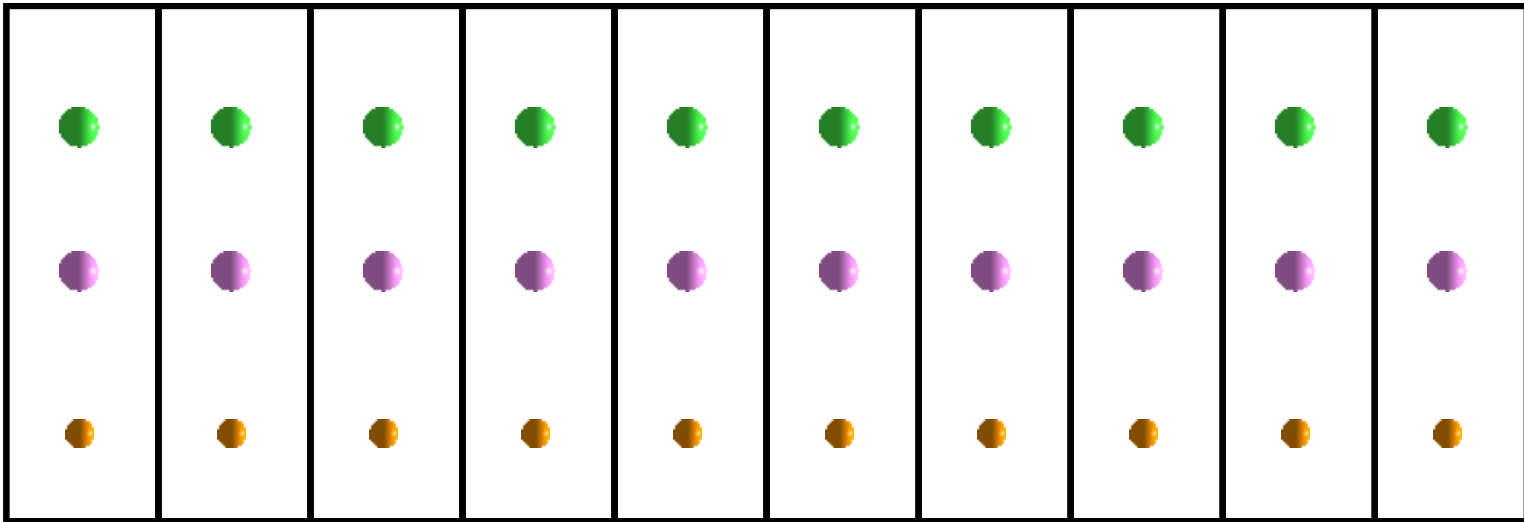
➡ perte de la périodicité 3d

➡ ordre à grande distance

Un cristal est défini par un ordre à grande distance

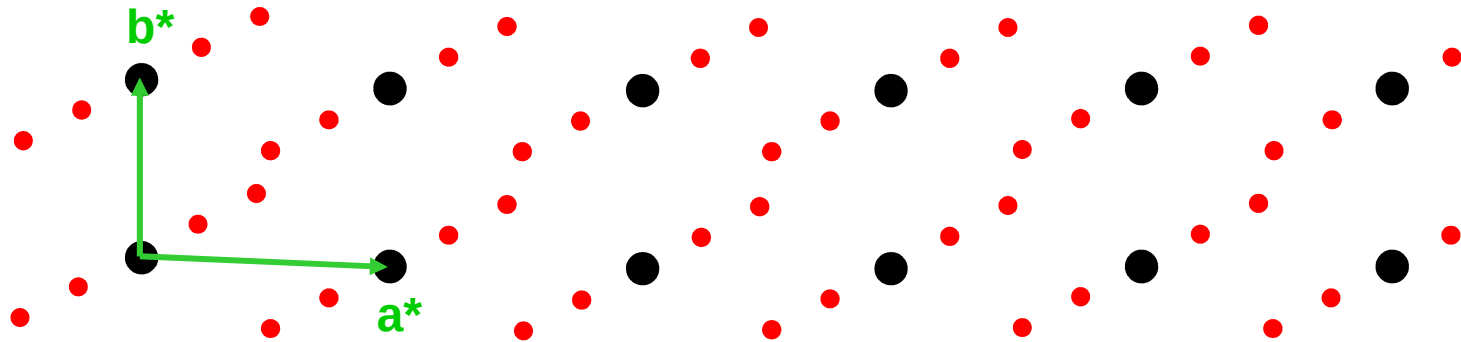
structure cristalline

réseau direct



perturbation périodique de la structure

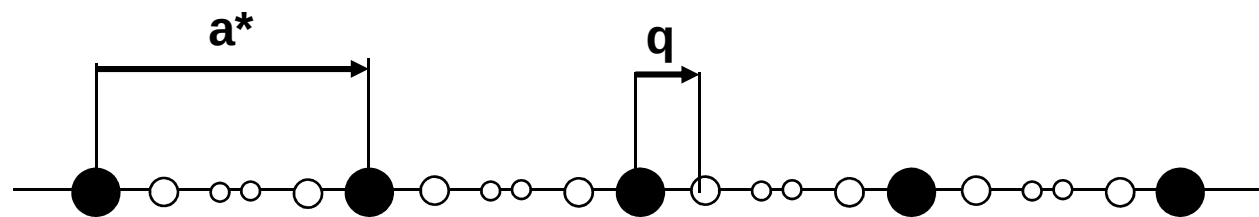
réseau réciproque



réflexions additionnelles = satellites

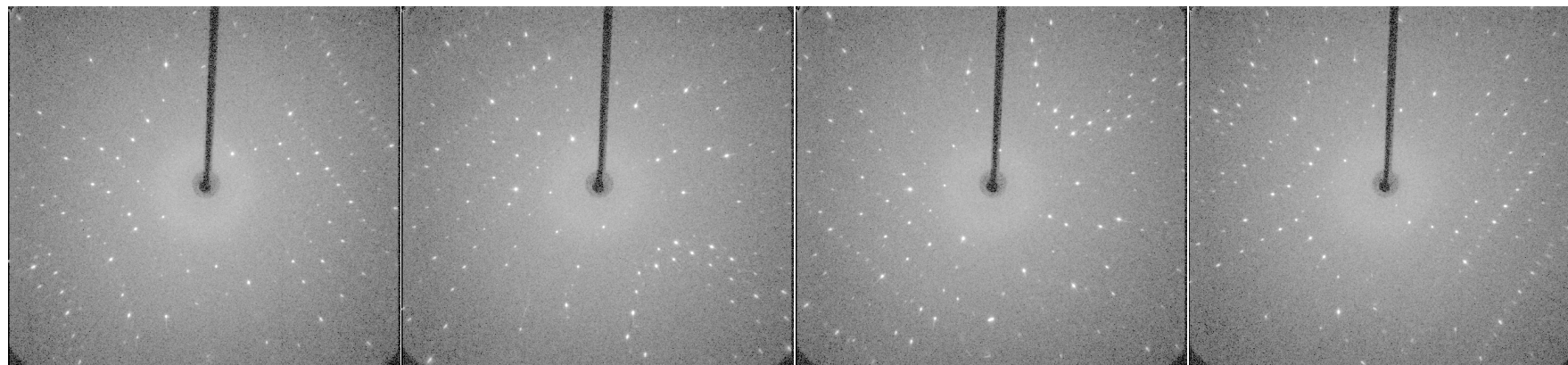
réseau non périodique

mais pas sans périodicité

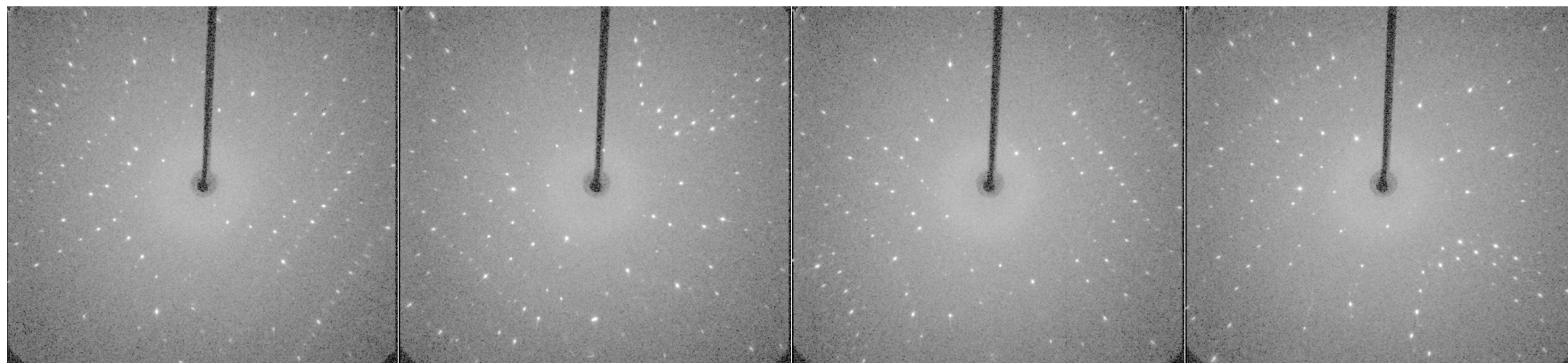


superposition de multiples périodicités

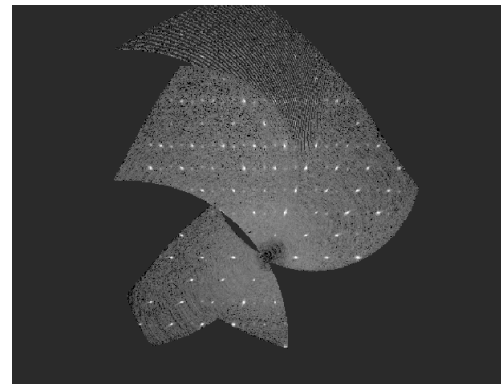
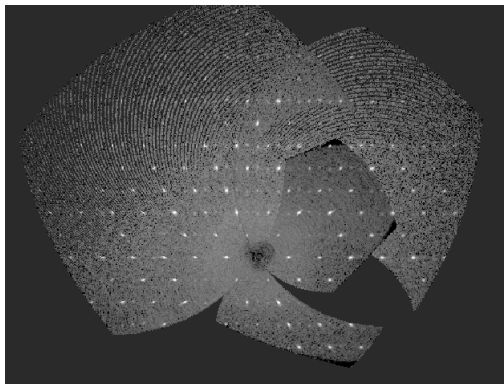
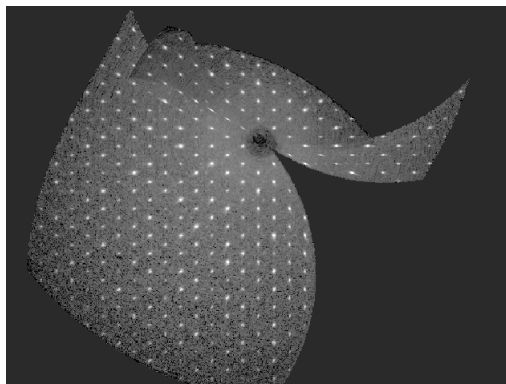
Temps de collecte « classique »



Temps de collecte « long »

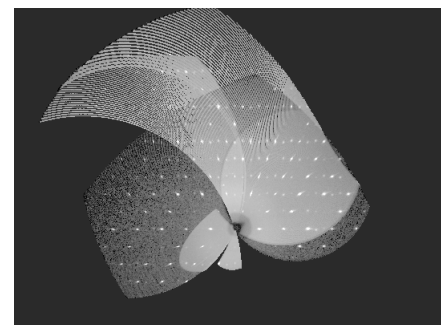
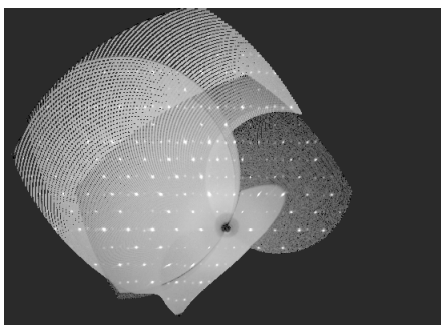
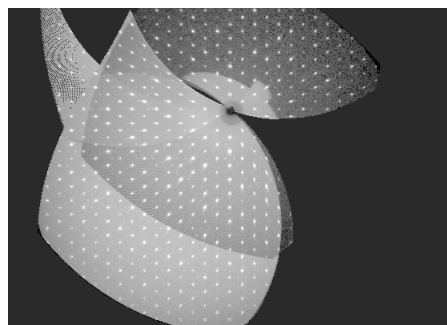


Temps de collecte « classique »



$$a=17.3641 \quad b=17.3766 \quad c=6.9856 \quad \gamma=119.98^\circ$$

Temps de collecte « long »

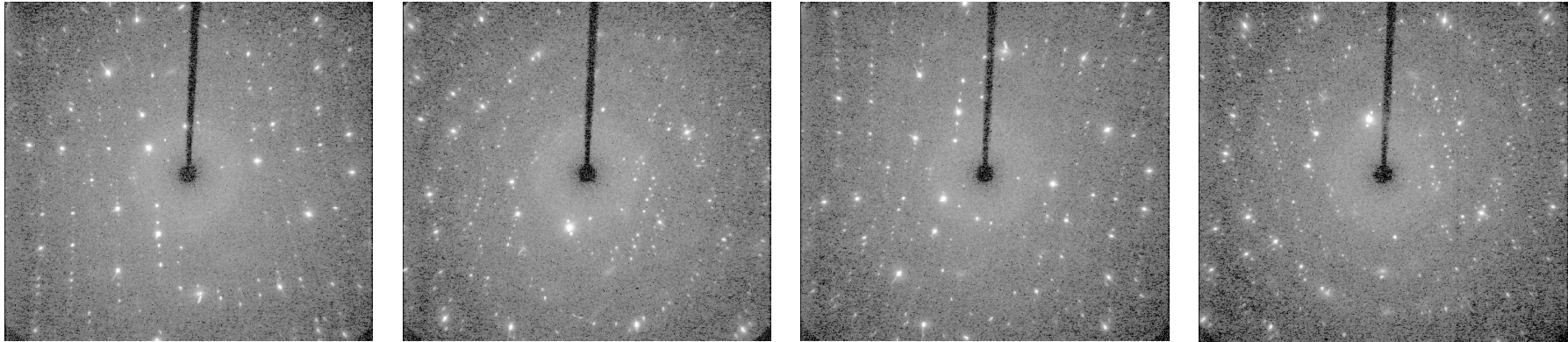


$$a=17.3641 \quad b=17.3766 \quad c=6.9856 \quad \gamma=119.98^\circ$$

$$q = b^* + 0.045c^*$$

Structure modulée

réflexions ponctuelles mais schéma de diffraction complexe

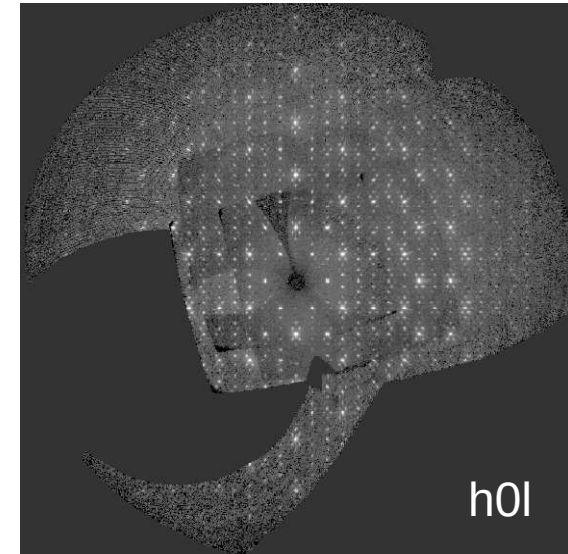
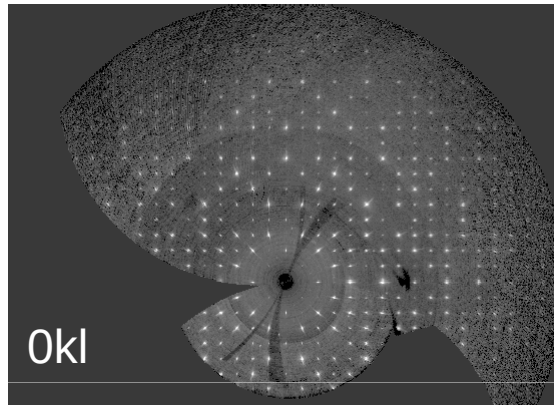


Arrangement des réflexions n'est cependant pas aléatoire ...

différentes propositions de maille (paramètres de + en + grds)

laquel choisir ?

Maille moyenne : 5.57 9.10 9.55 90 90 90

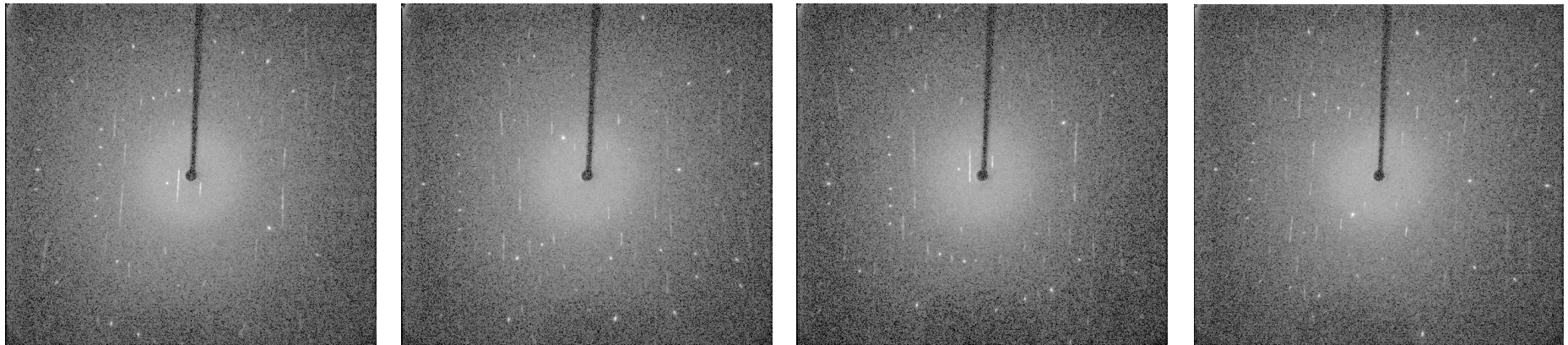


3 Vecteurs de modulations

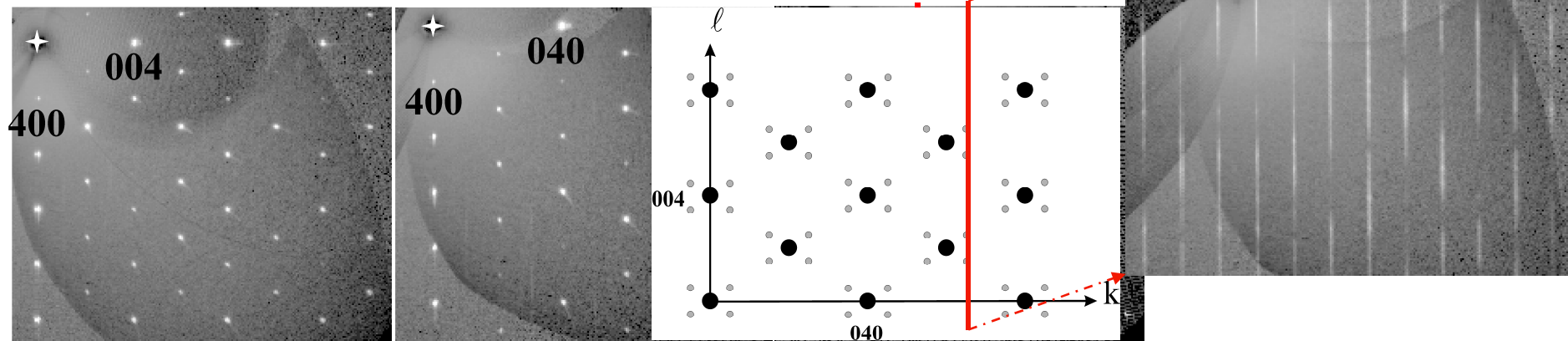
$$\mathbf{q}_1 = 1/5\mathbf{c}^*$$

$$\mathbf{q}_2 = 1/5\mathbf{b}^* + 1/5\mathbf{c}^*$$

$$\mathbf{q}_3 = -1/5\mathbf{b}^* + 1/5\mathbf{c}^*$$

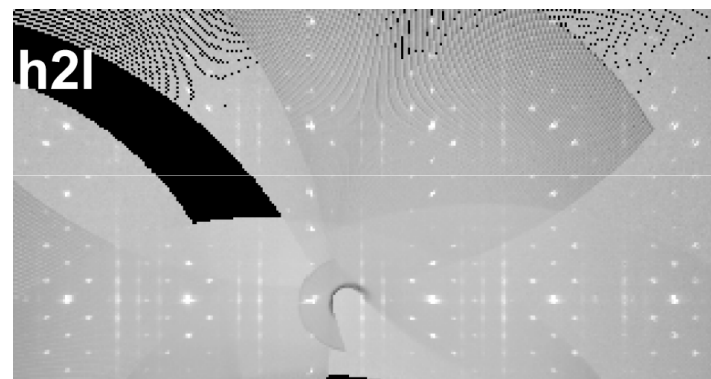
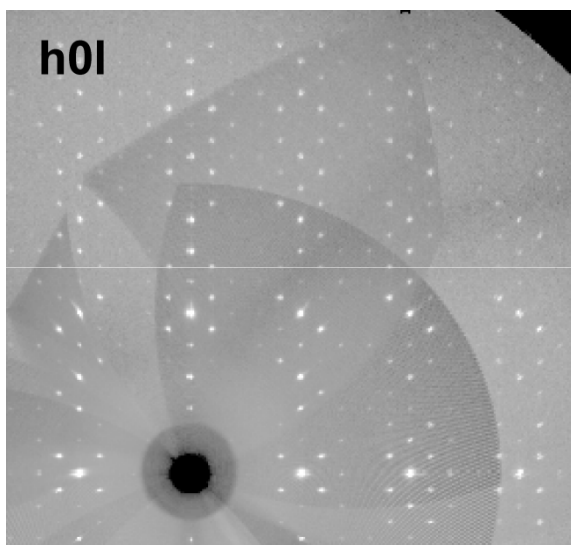


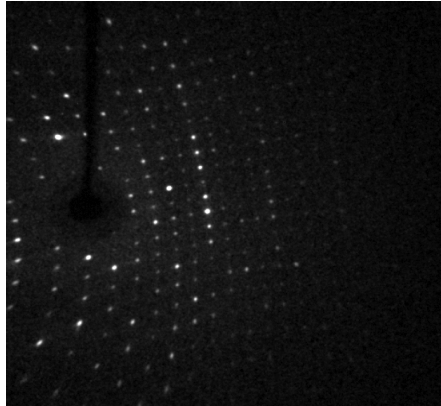
$a=17.15\text{\AA}$, $b=7.43\text{\AA}$, $c=10.05\text{\AA}$, S.G. : Fddd



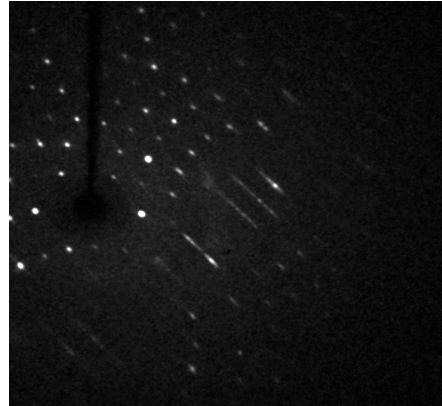
diffusion diffuse
le long de a^*

Autre cas ...

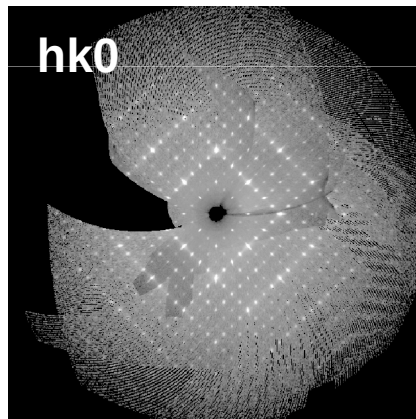
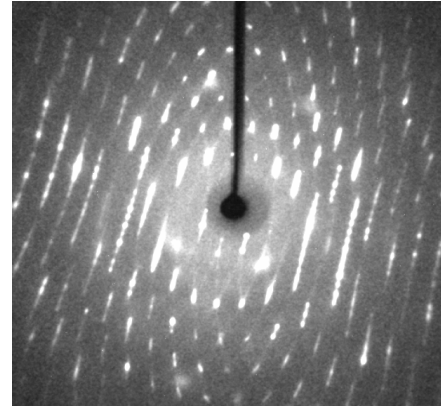




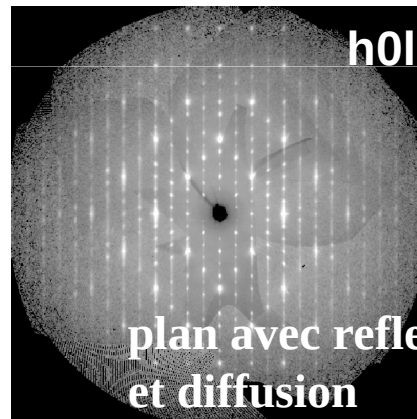
belles réflexions



mais aussi de la diffusion diffuse !

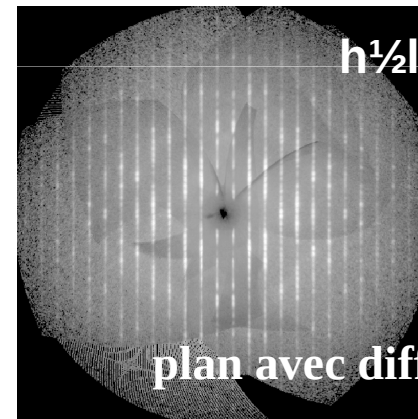


hk0



h0l

**plan avec réflexions
et diffusion**



h½l

plan avec diffusion

**Quid des paramètres déterminés $a=16.189\text{\AA}$, $b=16.139\text{\AA}$,
 $c=22.33\text{\AA}$, $\beta=111.1^\circ$ S.G. : C2/m ?**

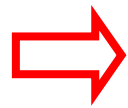
Quelques trucs et astuces ...

Les structures modulées

Observations de réflexions ponctuelles

Observation de différentes périodicités mais incohérentes entre elles

Détermination de multiples mailles (de + en plus grdes)



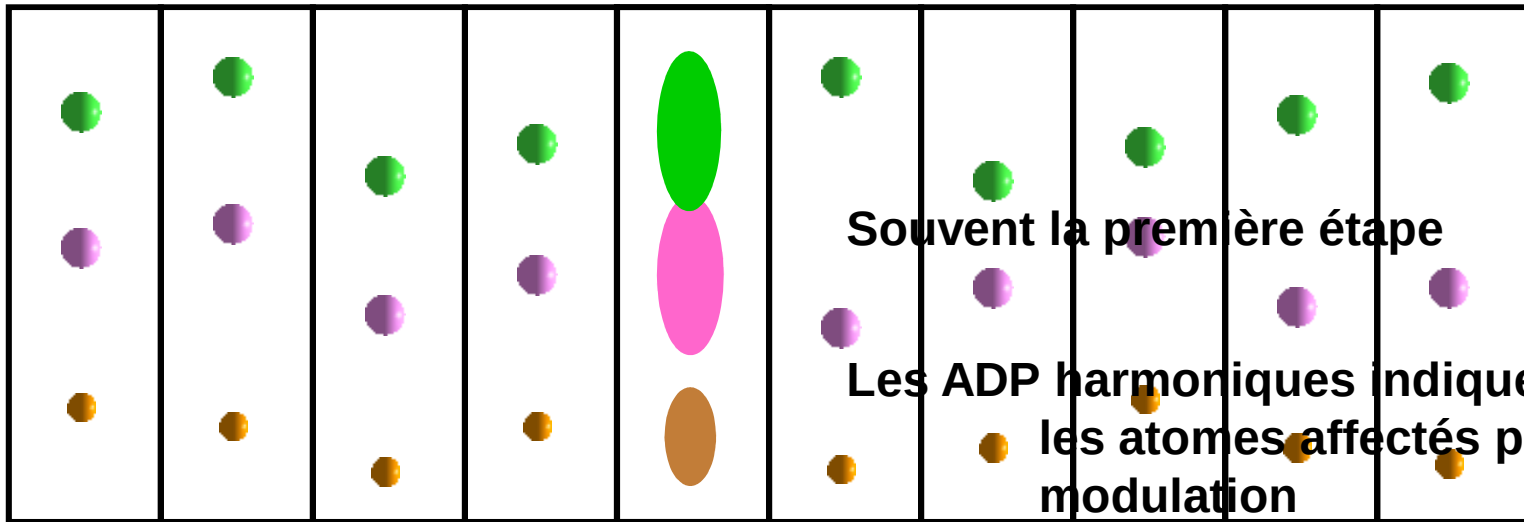
Difficile d'indexer un diagramme de diffraction aperiodique avec seulement 3 vecteurs

-  Rechercher la maille en ne gardant que les réflexions les plus intenses
-  Faire un enregistrement et reconstruire des plans orientés
-  Comprendre la symétrie du système
-  Déterminer les vecteurs de modulation
-  Affiner la maille avec les vecteurs dans Jana2006



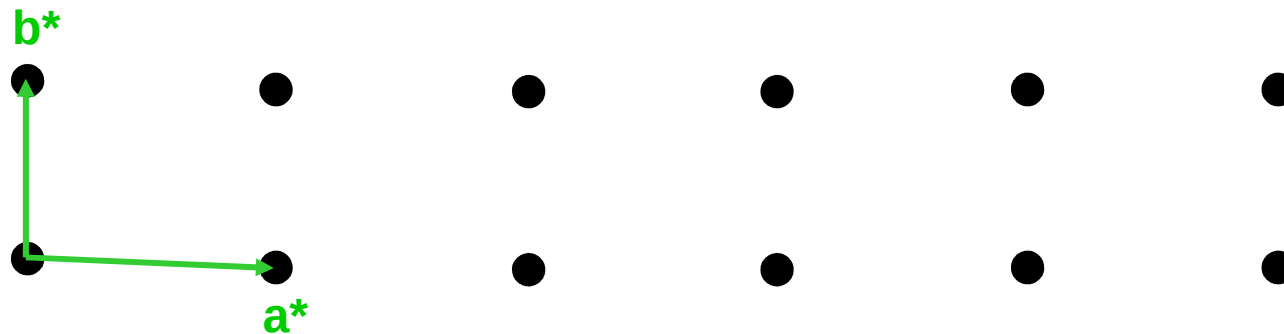
réseau direct

structure moyenne



l'amplitude de la modulation

réseau réciproque



réflexions principales

 Si le vecteur de modulation a une composante irrationnelle

formalisme des super espaces indispensable

 Si le vecteur de modulation a une composante rationnelle

formalisme des super espaces recommandé

 Peu de réflexions satellites et beaucoup de paramètres à affiner

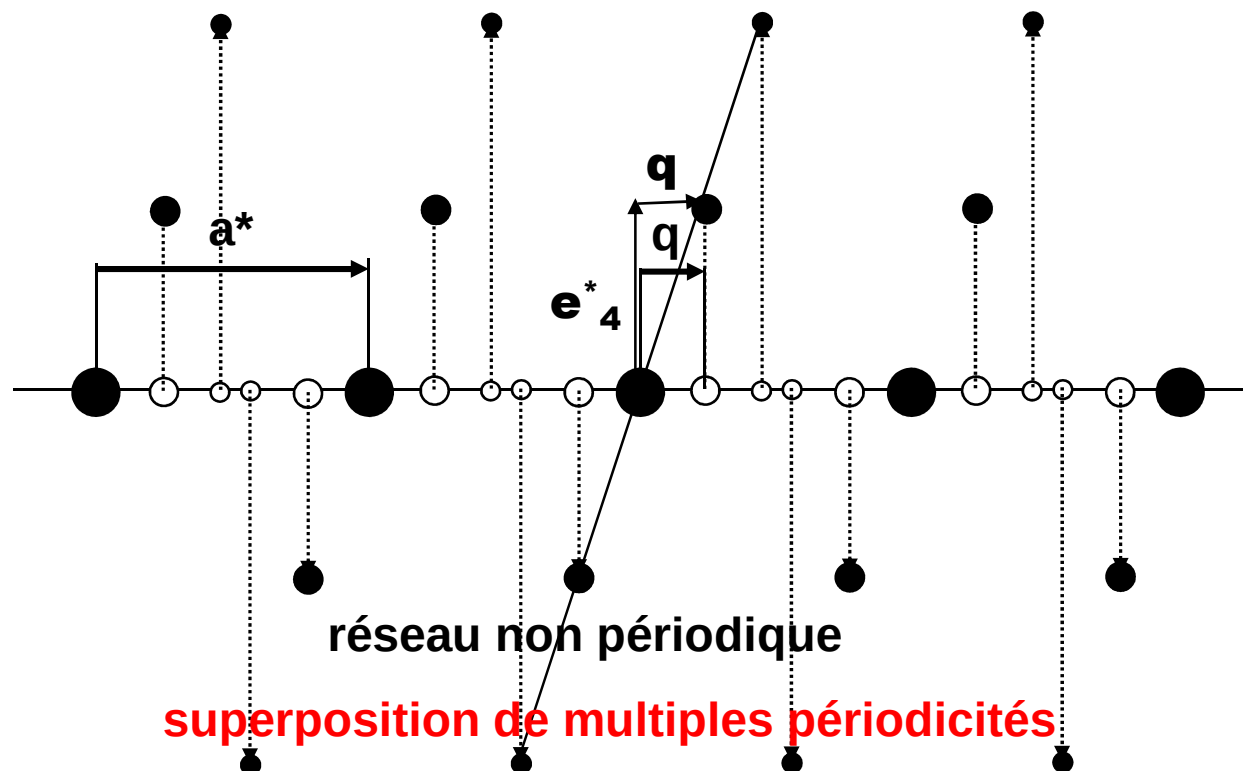
 différents atomes de l'espace physique seront décrits dans l'espace à $(3+n)d$ par les mêmes domaines atomiques

 réduction du nombre de paramètres et diminution des corrélations (meilleure convergence)

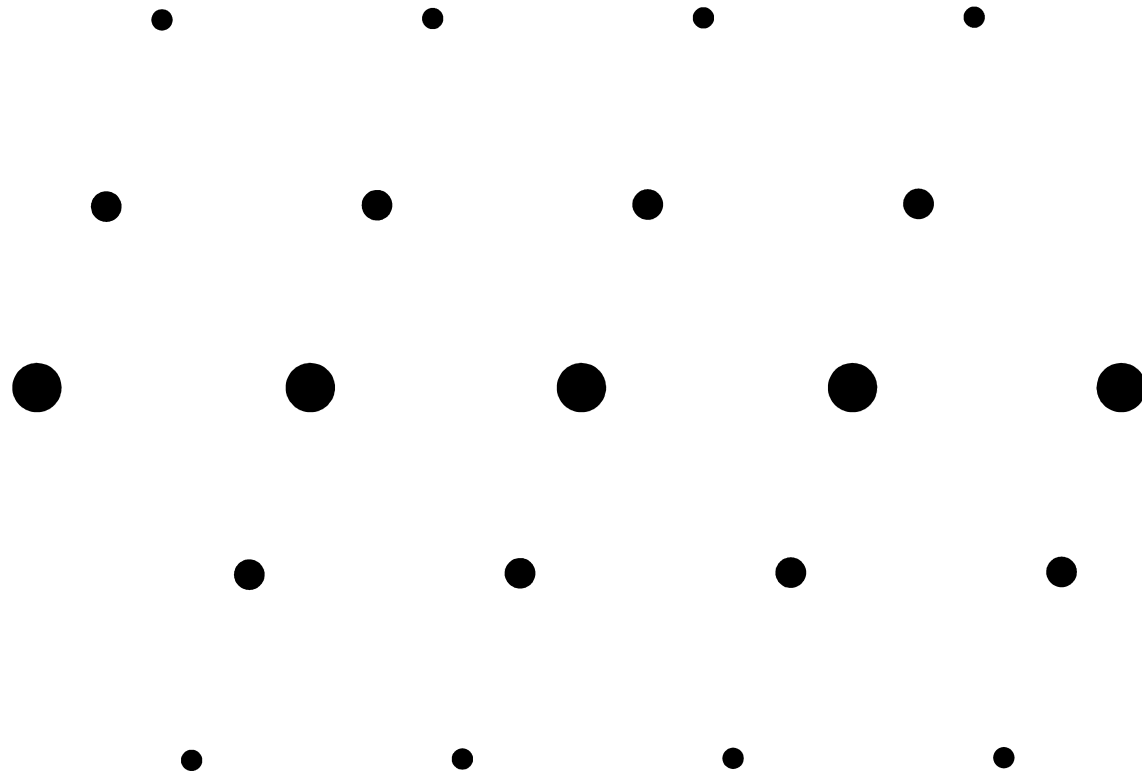
Formalisme des super espaces : rappels



idée : découpler les périodicités en introduisant une dimension supplémentaire

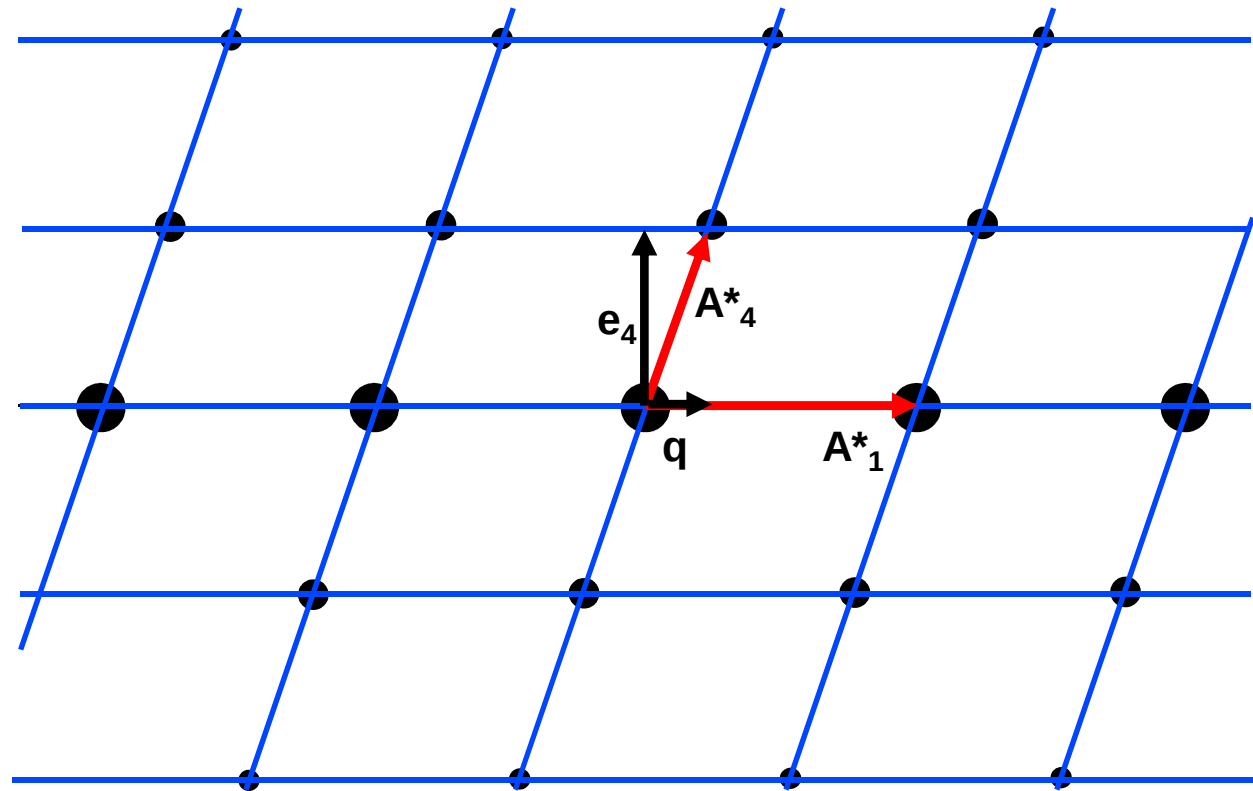


vers un réseau périodique ...



réseau périodique
à $(3+1)d$

vers un réseau périodique ...

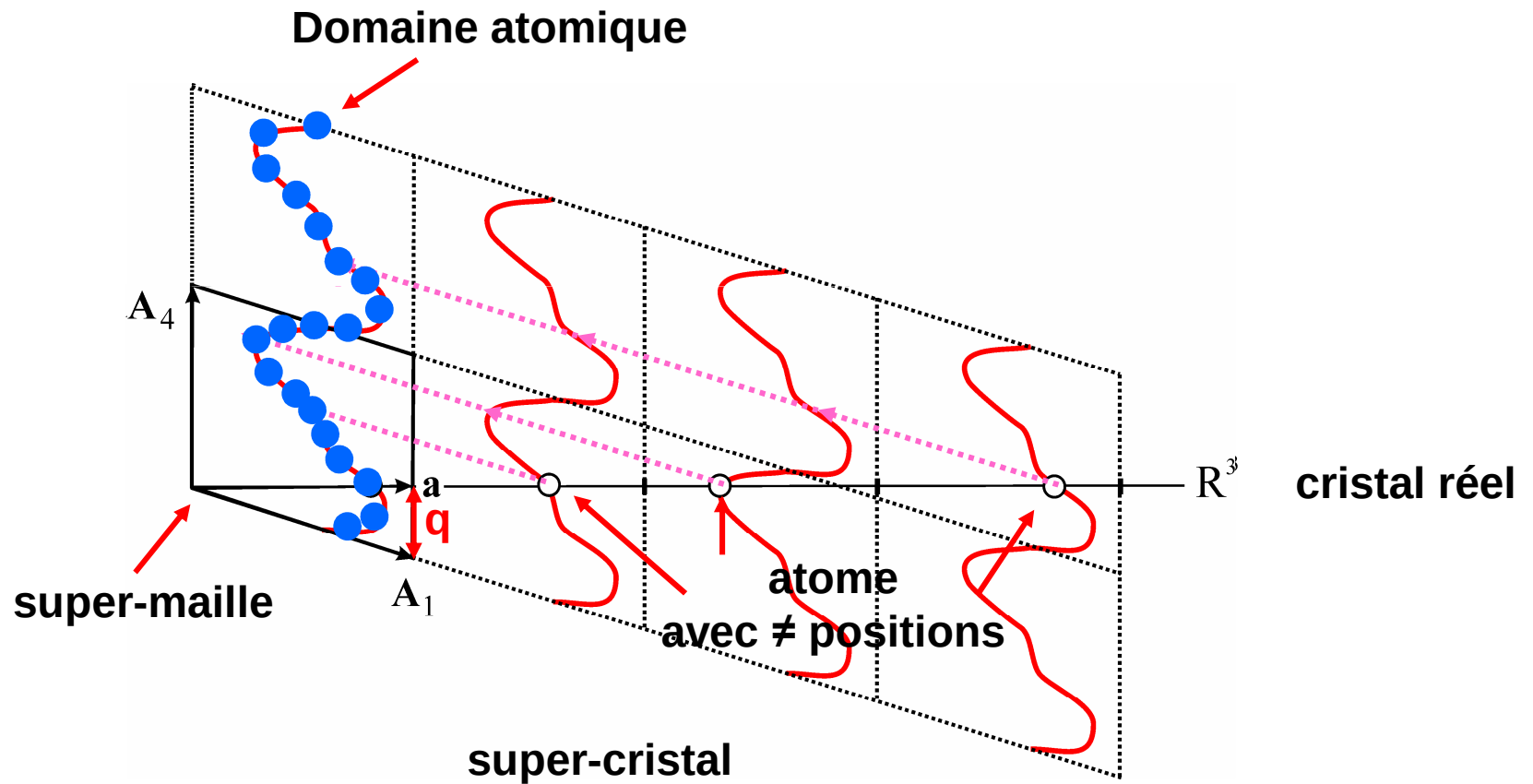


réseau périodique à (3+1)d

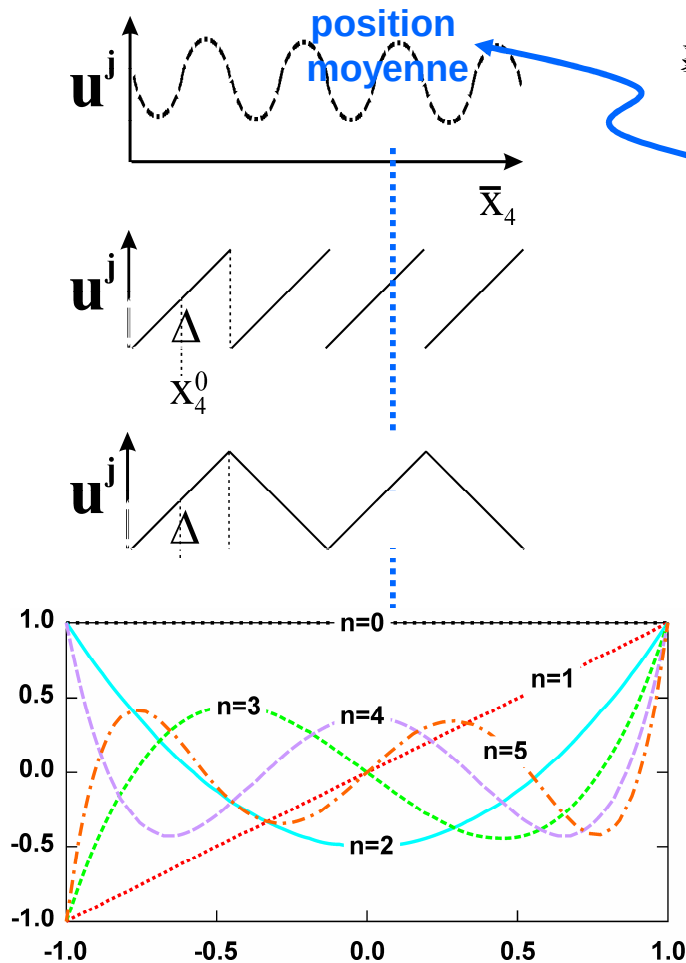
maille réciproque $(A_1^*, A_2^*, A_3^*, A_4^*)$

dans le réseau direct ...

$$(\mathbf{a}_i^* | \mathbf{A}_j) = \delta_{ij} \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}_1^* \\ \mathbf{A}_1 = \mathbf{a}_1 - \alpha \mathbf{A}_4 \\ \mathbf{A}_4 = \mathbf{e}_4 \end{array} \right.$$



description du domaine atomique



la position du domaine atomique

x_1, x_2, x_3, x_4

$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{u}(x_4) \rightarrow$ déplacement atomique

$u^j(x_4) ?$

arsenal de fonctions périodiques



développement en série de Fourier

$$u^j(x_4) = \sum_n A_n^j \sin(2n\pi i x_4) + B_n^j \cos(2n\pi i x_4)$$



fonctions en dents de scie



fonctions en zigzag



polynômes de Legendre



l'occupation du super-atome

$$P(x_4) = P_0 + \sum_n A_n^j \sin(2n\pi i x_4) + B_n^j \cos(2n\pi i x_4)$$

description du domaine atomique $P(x_4) / x_1, x_2, x_3, x_4$

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{u}(x_4)$$

déplacement
atomique

⇒ Arsenal de fonctions périodiques pour
décrire la position

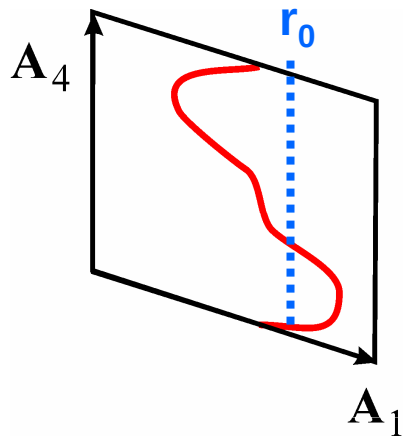
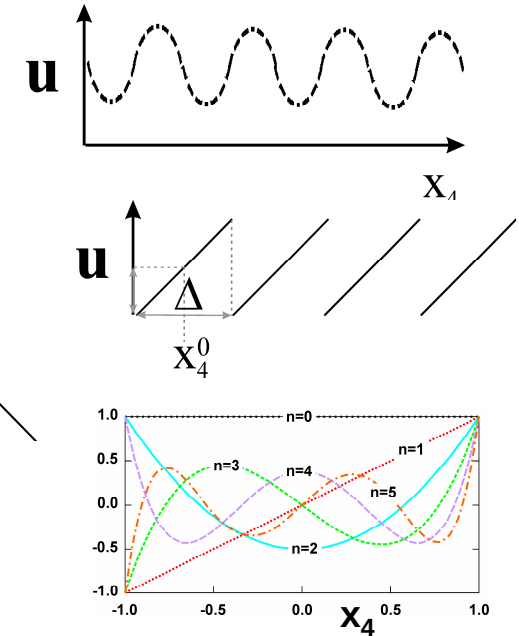
🔑 développement en série de Fourier

$$u^j(x_4) = \sum_n A_n^j \sin(2n\pi i x_4) + B_n^j \cos(2n\pi i x_4)$$

🔑 fonctions en dents de scie

🔑 fonctions zigzag

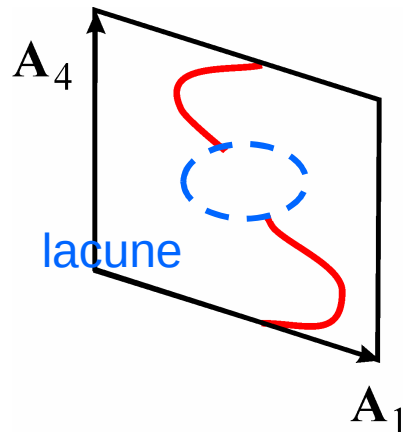
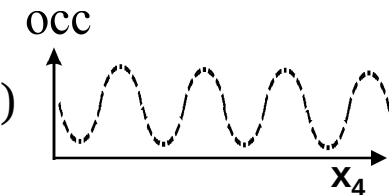
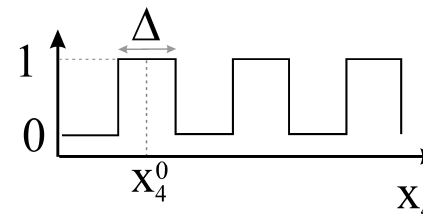
🔑 Polynomes de Legendre



Mais aussi l'occupation

🔑 $P(x_4) = P_0 + \sum_n A_n^j \sin(2n\pi i x_4) + B_n^j \cos(2n\pi i x_4)$

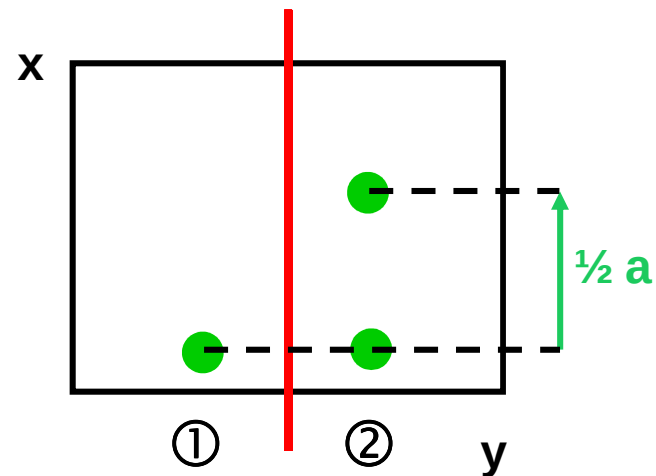
🔑 fonctions créneaux



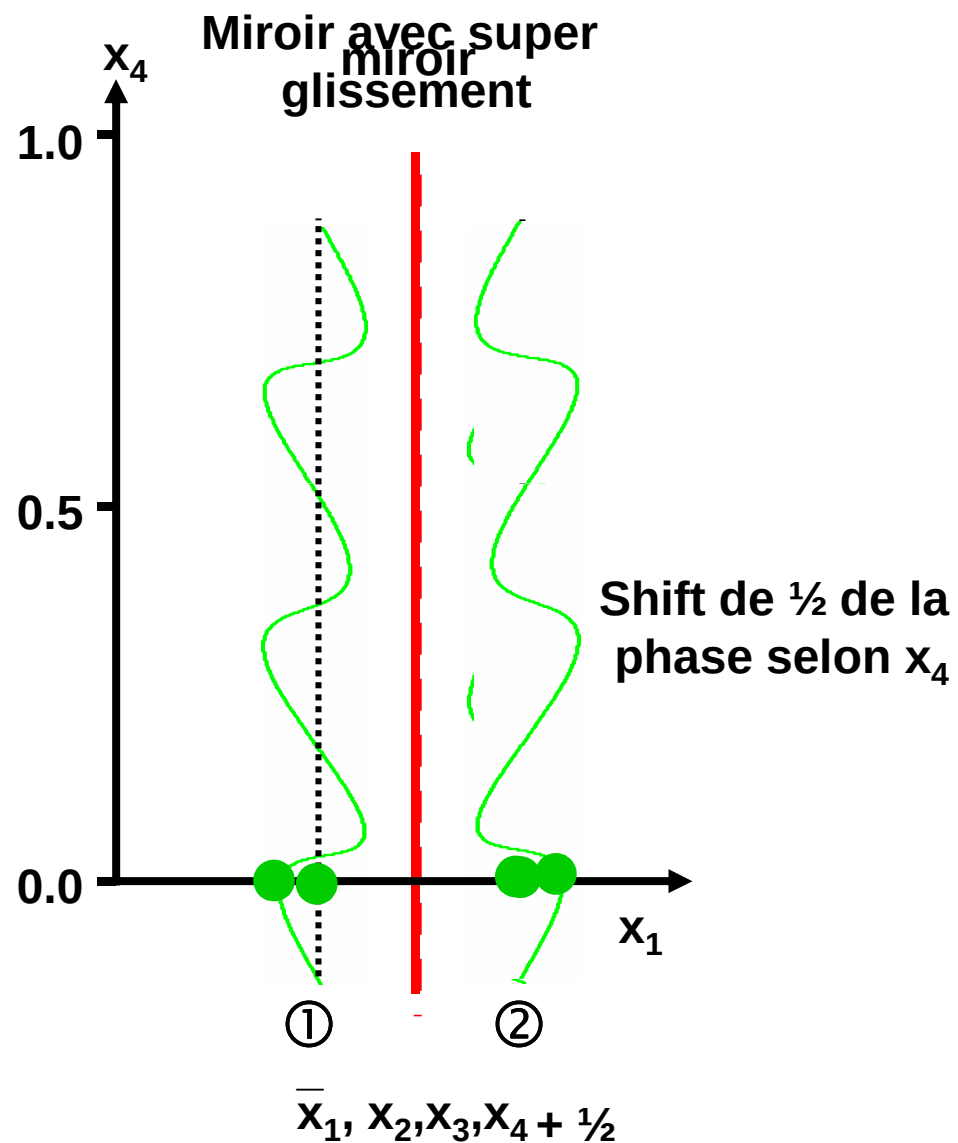
Super-symétrie : sensibilisation

Dans l'espace physique ...

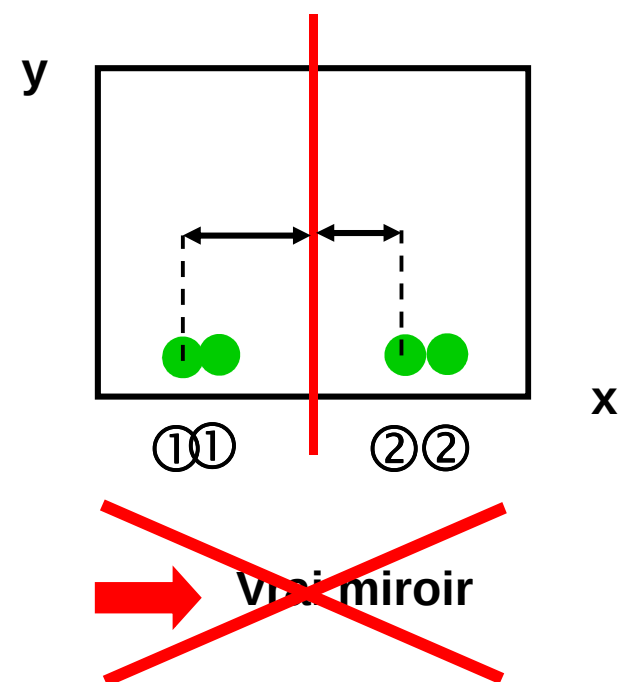
avec glissement
miroir



Espace à 4d



Espace physique



Formalisme des super espaces

=

Généralisation de la cristallographie classique

En terme de	symétrie
	groupe d'espace
	atomes
	de facteur de structure
	liaisons ...

Si le problème est bien identifié

Avec les données *ad hoc*

Avec les logiciels *ad hoc*



Plus de difficulté !

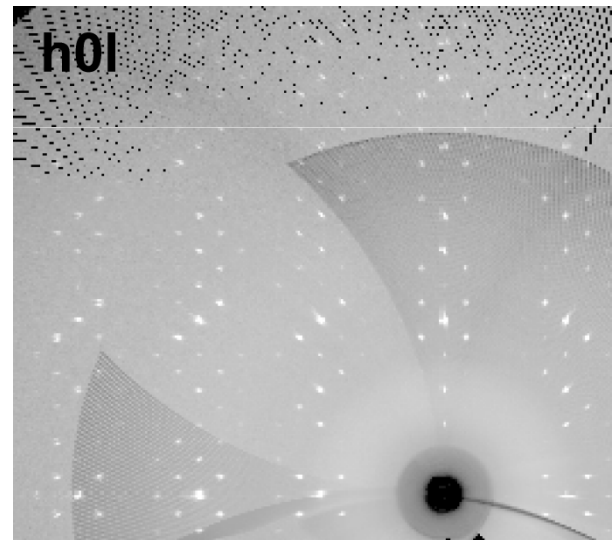
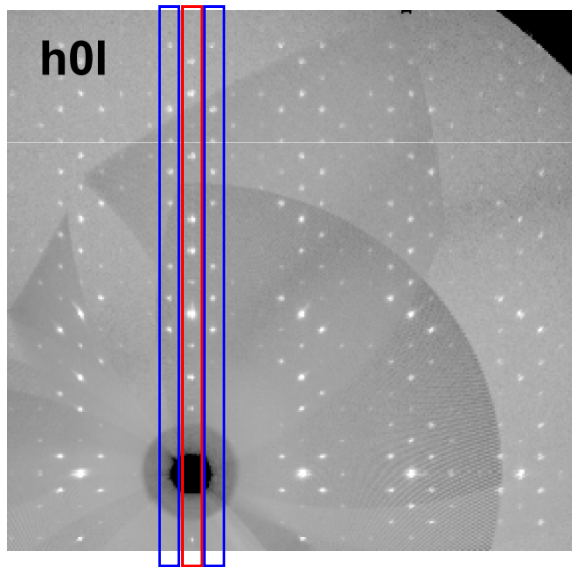
Désordre et diffusion diffuse ...

« L'ordre est le plaisir de l'esprit, le désordre celui de l'imagination »
Paul Claudel – Les souliers de satin

Exemple 1 $\text{Sr}_2\text{B}_3\text{O}_{6+x}$ avec $\text{B} = \text{Fe, Co, Ga}$

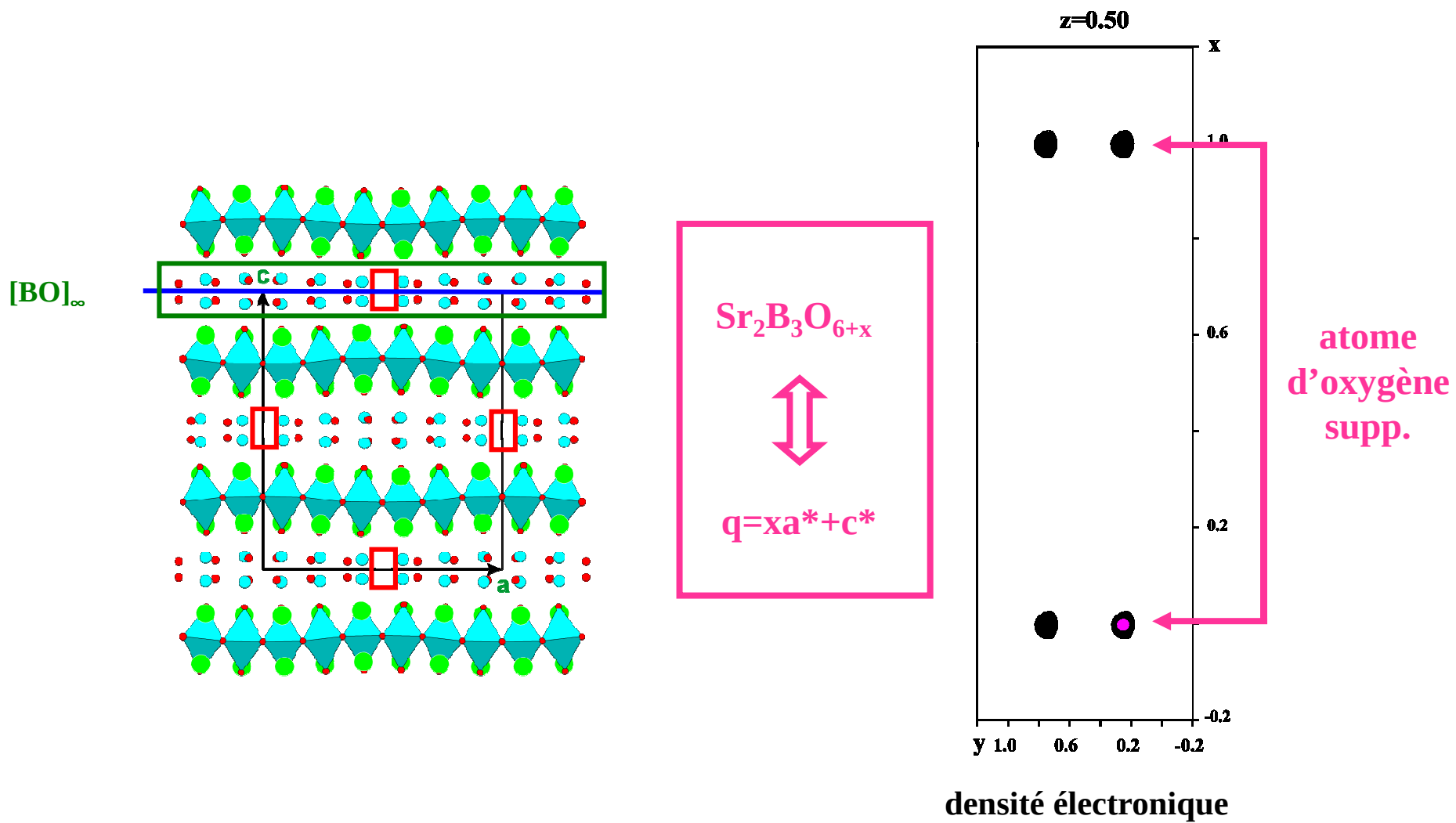
$a=5.531\text{\AA}$ $b=5.569\text{\AA}$ $c=19.140\text{\AA}$,
SSG $\text{Fmmm}(\alpha 00)00s$ $\mathbf{q} = x\mathbf{a}^* + \mathbf{c}^*$

structure modulée avec différentes valeurs de q

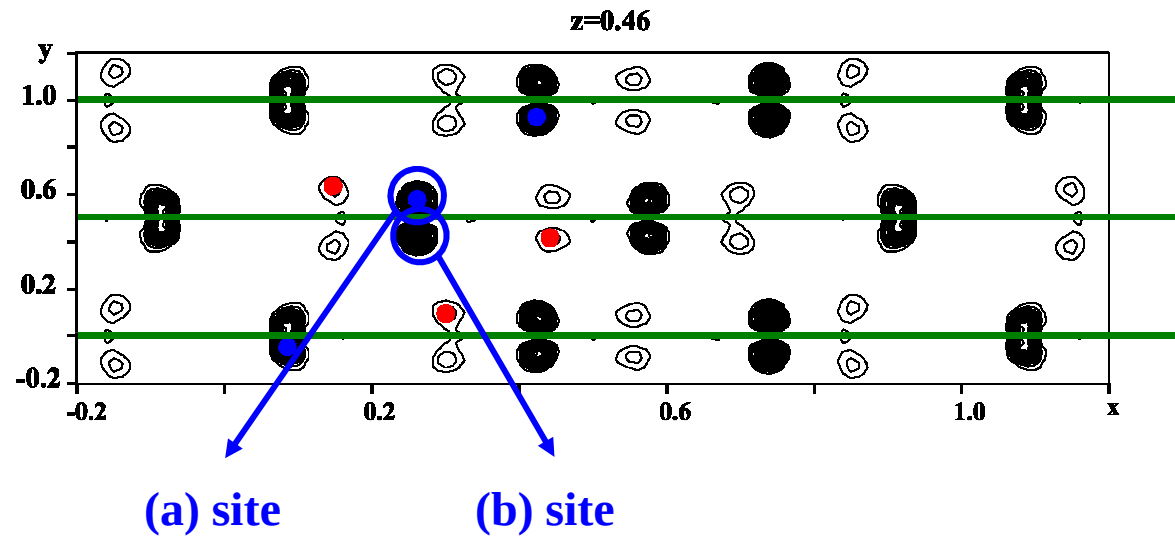


Réflexions **principales** et **satellites**

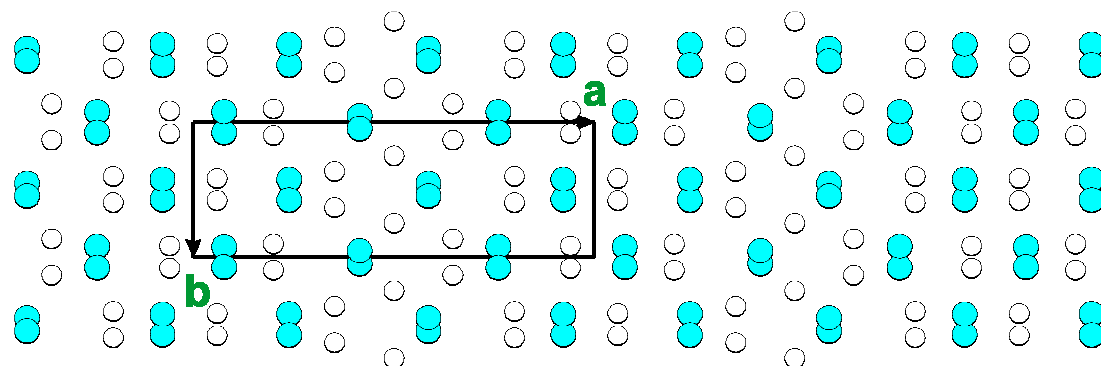
Résolution structurale de la structure modulée



structure du feuillet $[\text{BO}]_{\infty}$

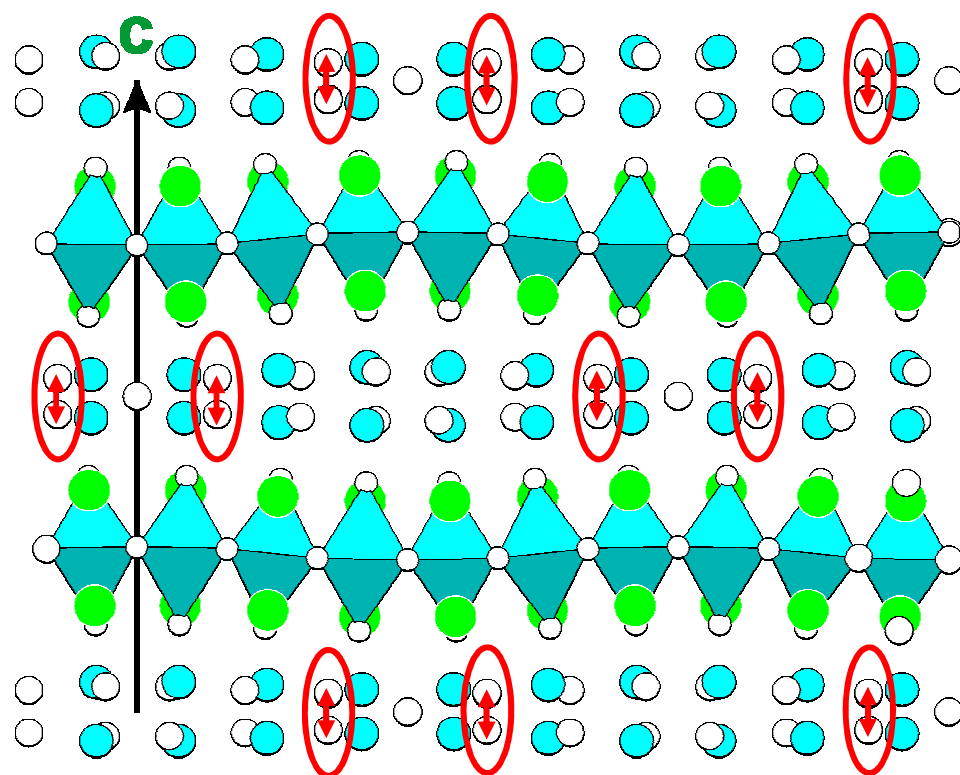


atomes éclatés sur
2 positions



feuillet désordonné

et ...



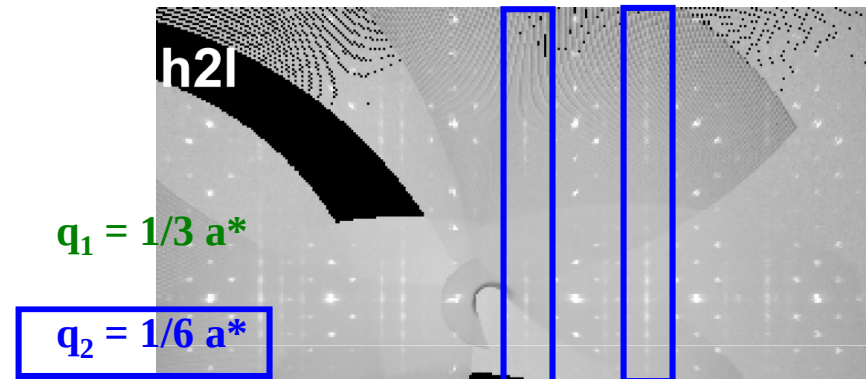
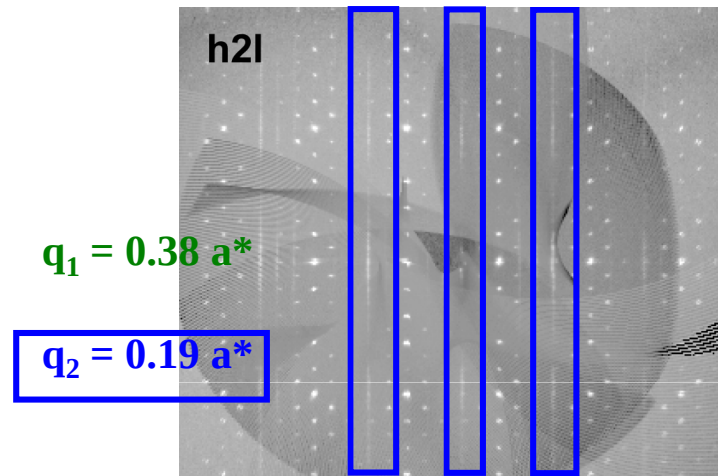
distances
interfeuillets
 $O-O \leq 1.7\text{\AA}$



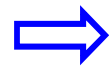
chimiquement
impossible

Retour au diagramme de diffraction

$$q_1 = x a^* + c^*$$



observation de lignes de diffusion



désordre corrélé

○ périodicité des diffusions selon a^*



2 x période de la modulation selon a^*

○ intensité croît avec k

effet transverse

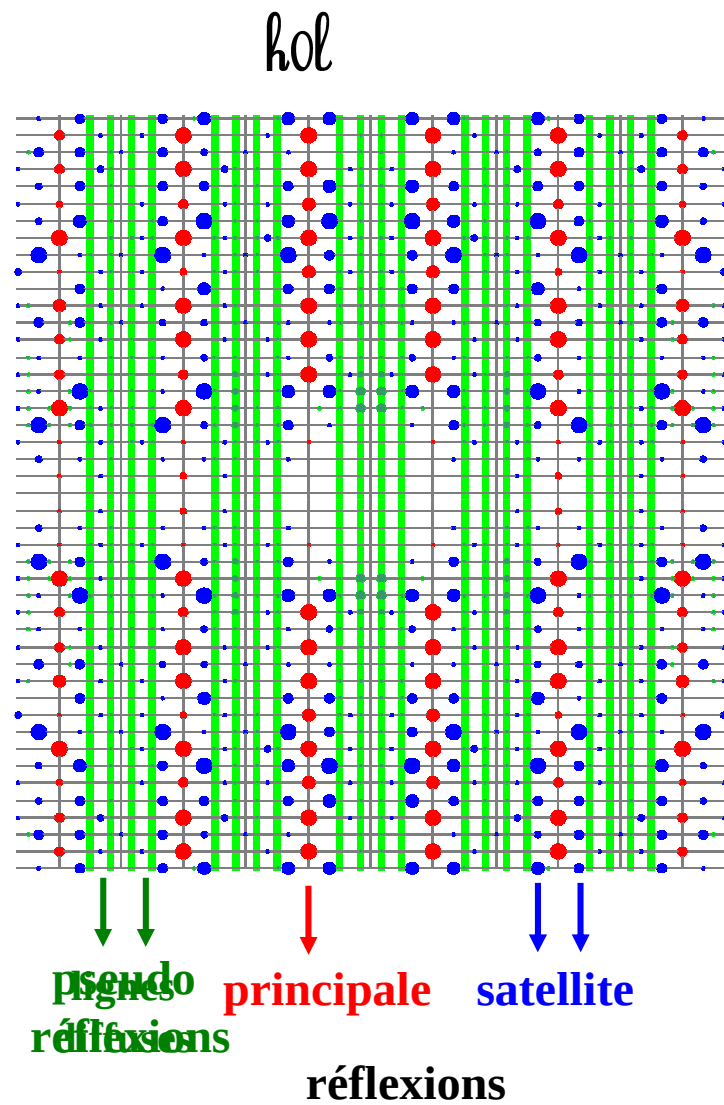
éclatement des atomes attendu selon b

○ lignes de diffusion selon c^*

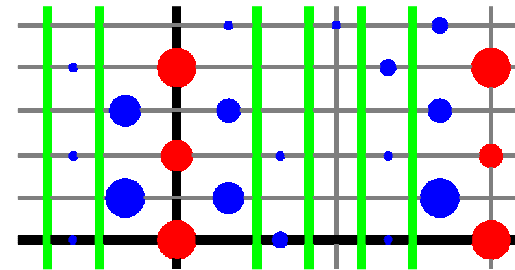


perte de corrélation selon c

Peut on aller plus loin ?



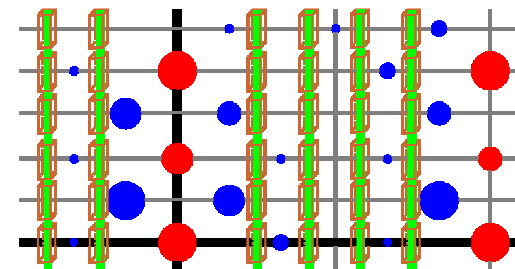
idée : utiliser l'intensité des lignes de diffusion



intégration partielle



boîte



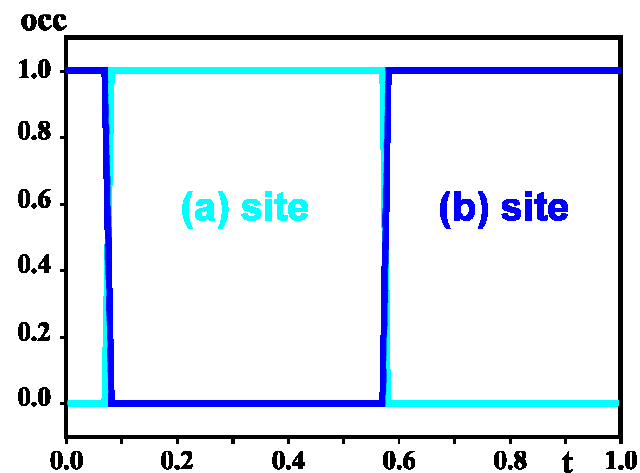
« pseudo réflexions »

○ 3 types de réflexions :

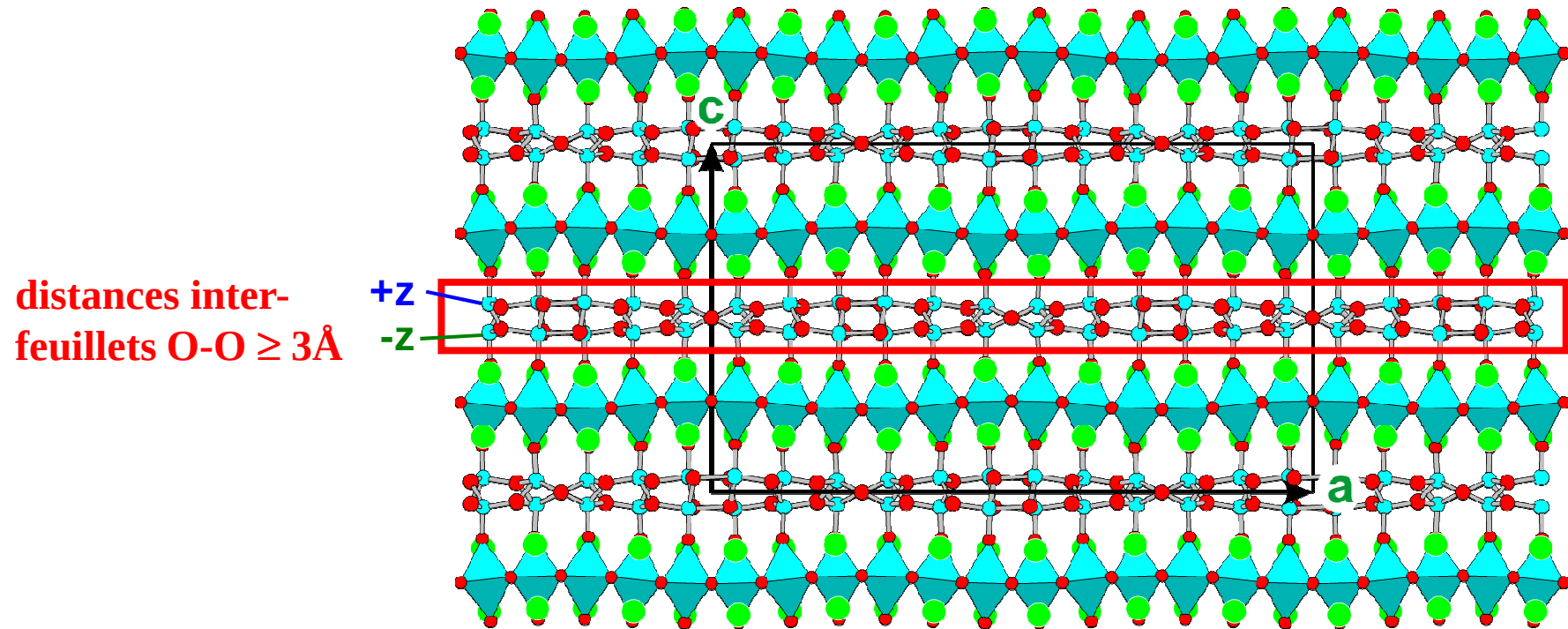
réflexions principales	⇒	la structure moyenne
réflexions satellites	⇒	la structure modulée
pseudo réflexions	⇒	un ordre idéal

○ Description de la structure idéalement ordonnée à partir du formalisme des super espaces

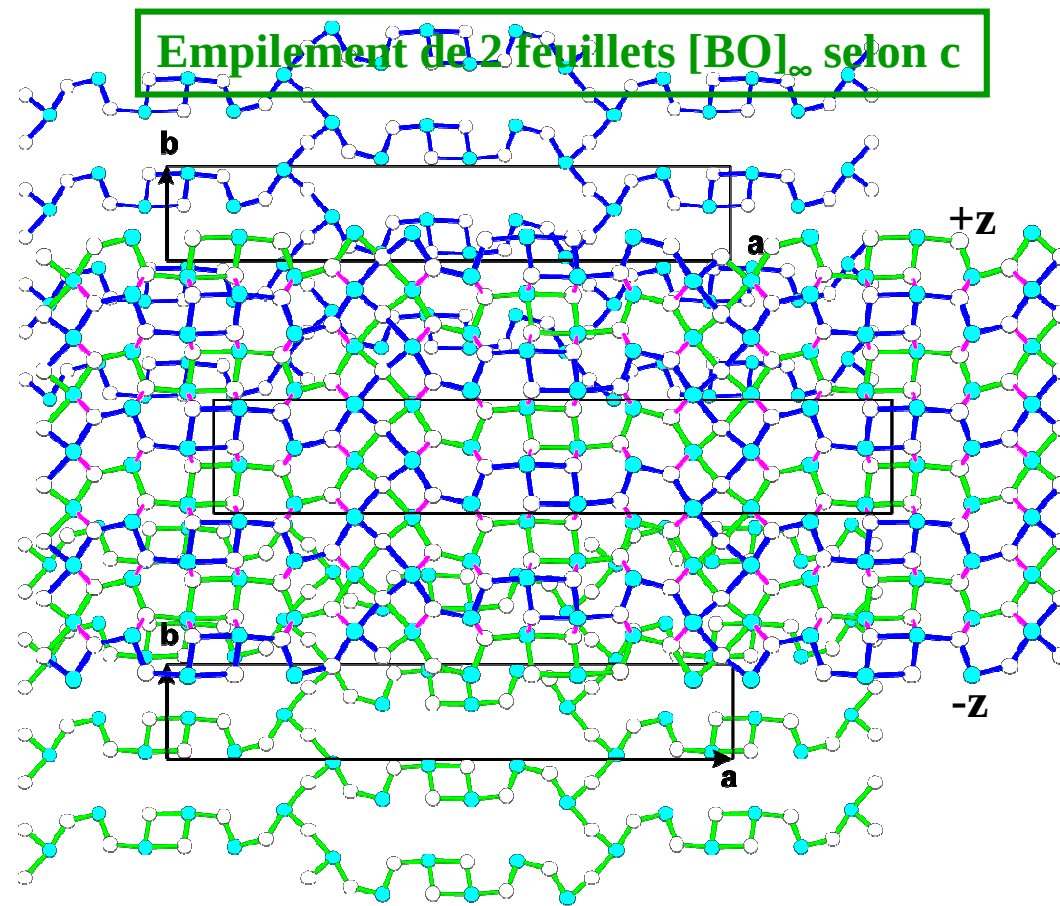
modulation d'occupation des sites désordonnés (fonctions créneaux)



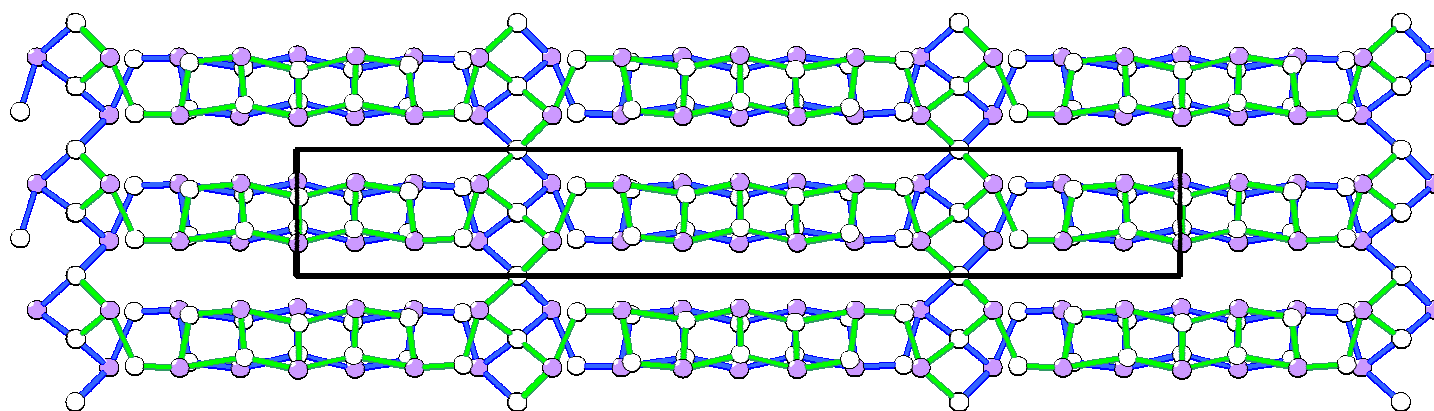
Structure idéale ordonnée



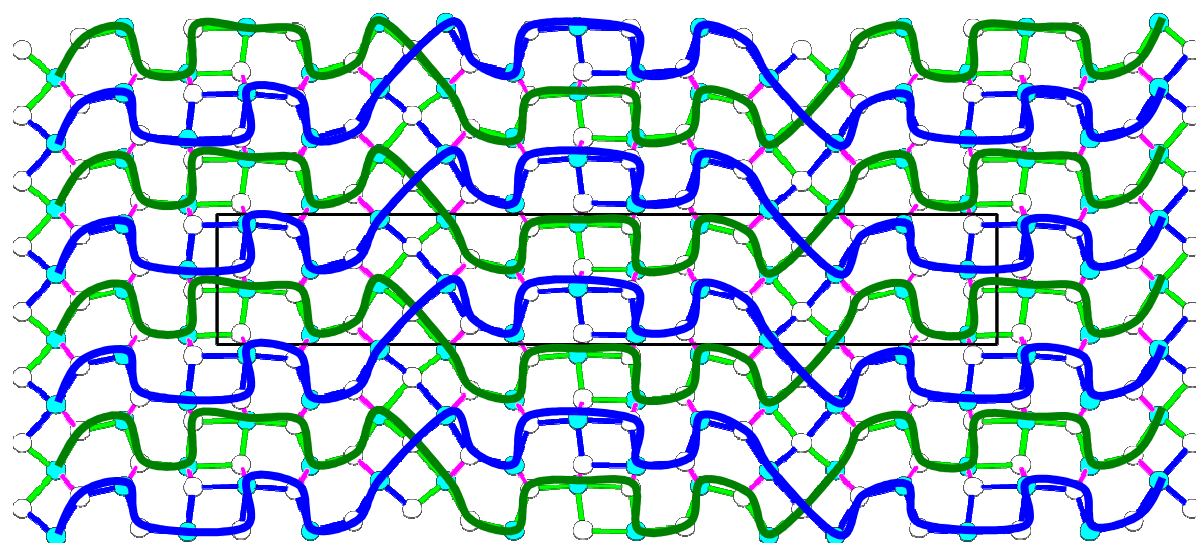
Structure des feuillets $[\text{BO}]_{\infty}$



Comparaison avec la structure parente (modulée mais pas désordonnée)



Bi-2201
(Bi₂Sr₂FeO₆)



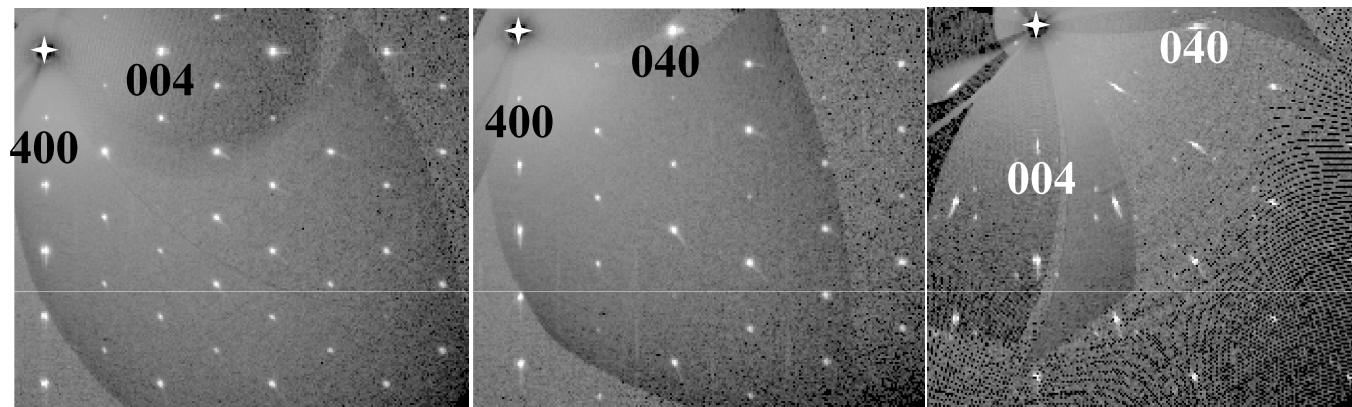
Fe-2201

Chaînes interpénétrées
empilement plus compact

$$\Rightarrow c_{\text{Bi-2201}} - c_{\text{Fe-2201}} \geq 4\text{\AA} \\ -20\%$$

Exemple 2: $(\text{NH}_4)\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$

$a=17.15\text{\AA}$, $b=7.43\text{\AA}$, $c=10.05\text{\AA}$, S.G. : Fddd



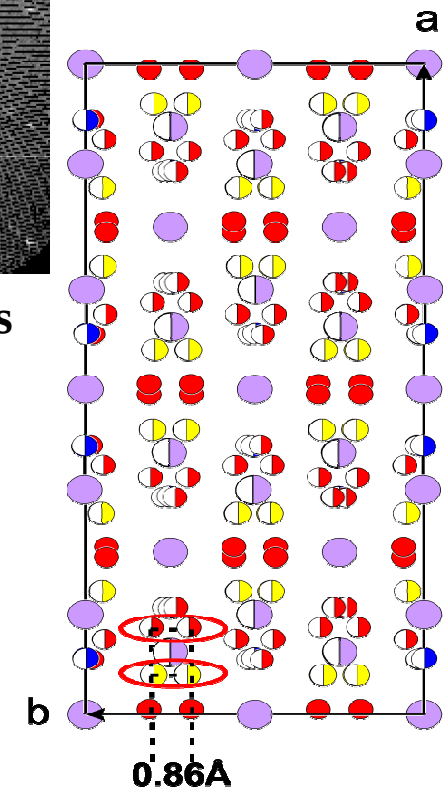
Mise en évidence d'un important désordre affectant les $\neq$ atomes



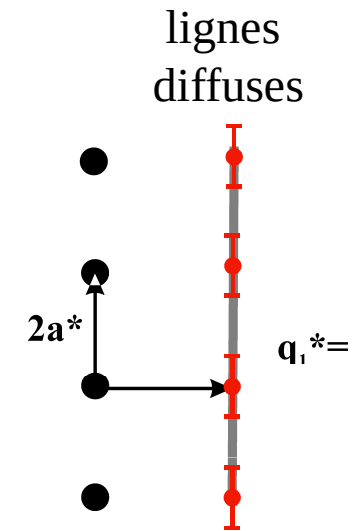
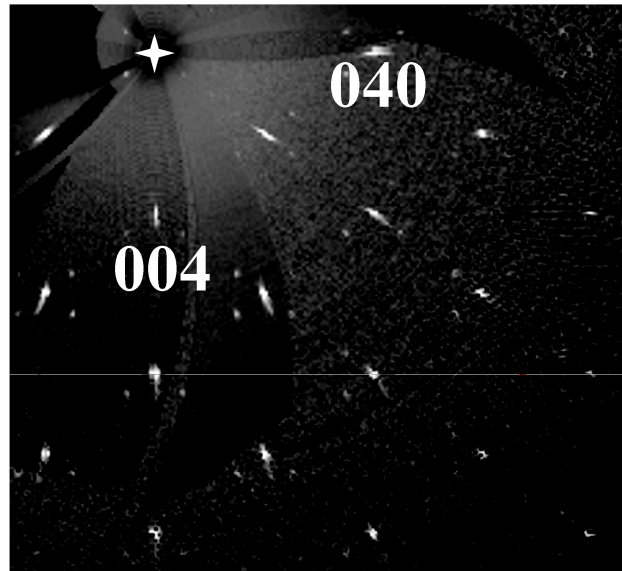
Atomes éclatés ou sites mixtes



compromet la description structurale



Analyse précise du réseau réciproque



- lignes de diffusion selon a^*
- extra réflexions

integration des intensités des
lignes de diffusions



“pseudo réflexions”

Résolution structurale avec le formalisme des super espaces

$a=17.152\text{\AA}$ $b=7.434\text{\AA}$ $c=10.050\text{\AA}$,
SSG $Fddd(0pq,0-pq)$ with $p=q=1/2$

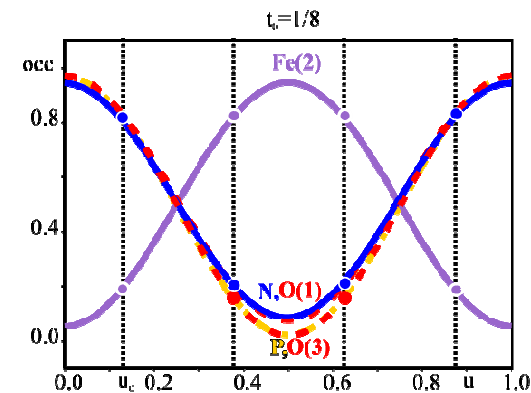
On combine

○ modulation d'occupation
(très significative)

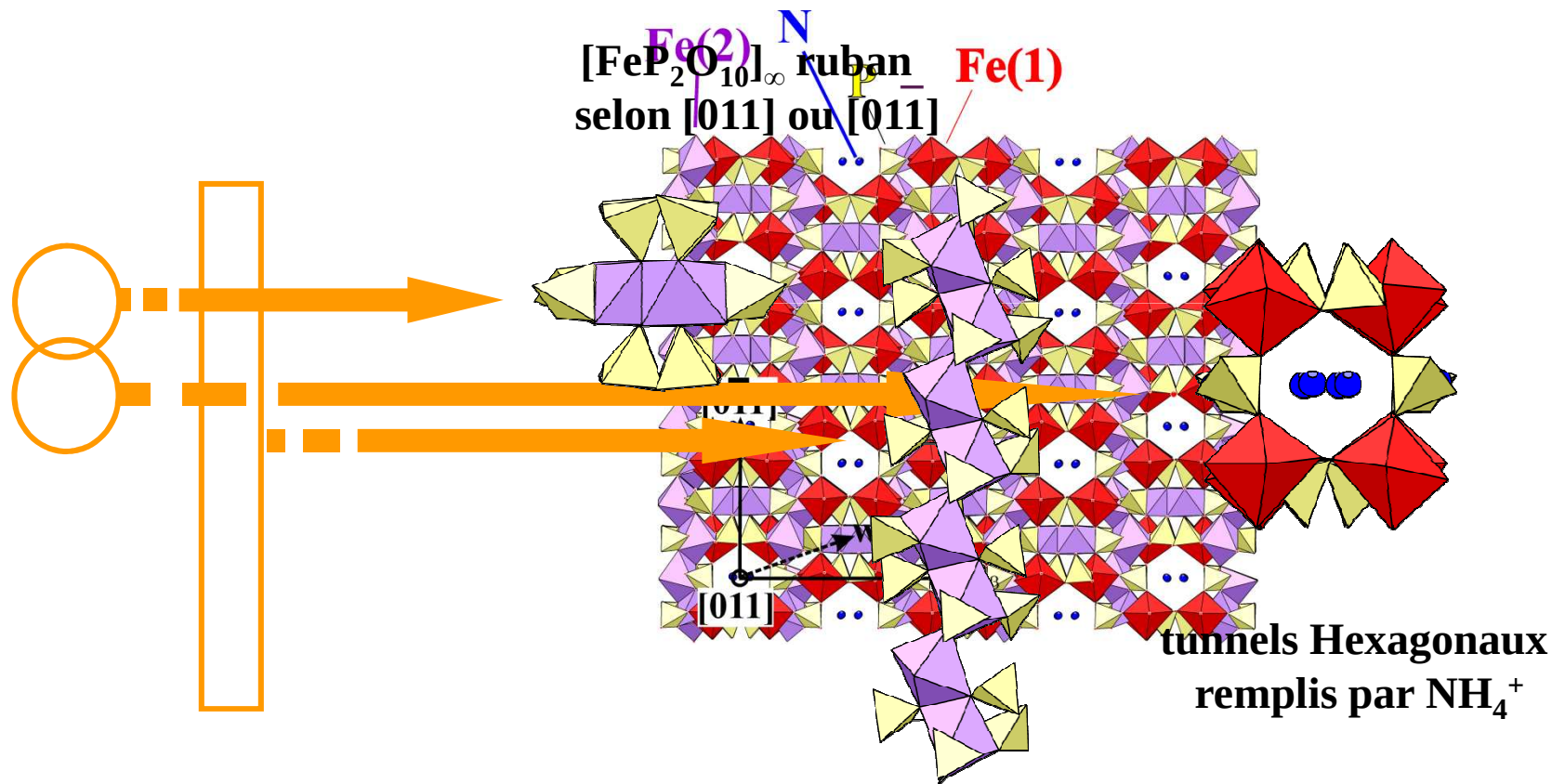
○ modulation displacive pour tous les atomes

➔ Ordre parfait !

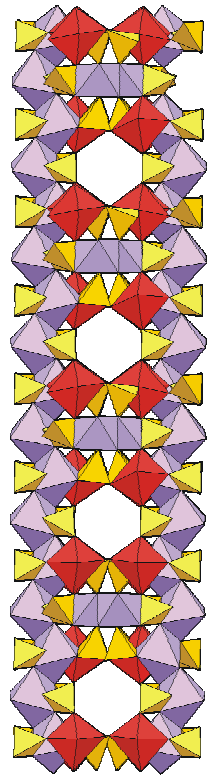
structure totalement ordonnée mais artificielle



Structure ordonnée artificielle

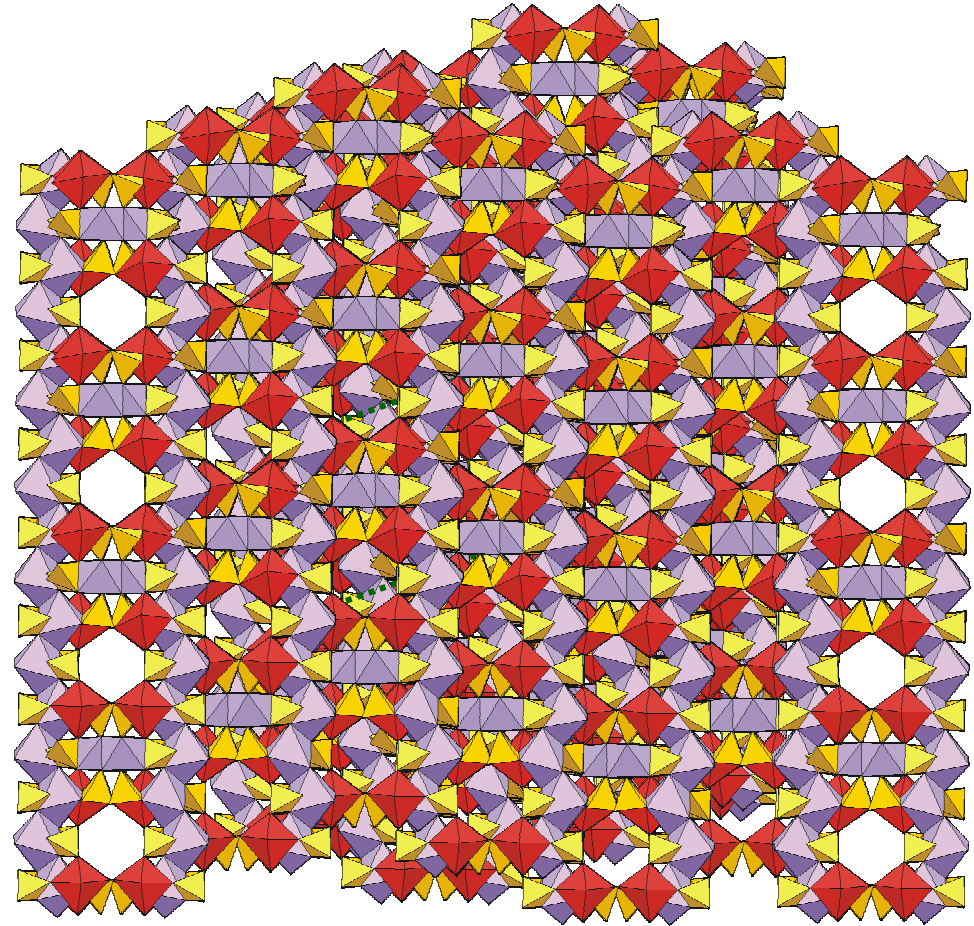


Modélisation



**module
structural**

**different modes
d'empilement**



nombre infini de poly-types

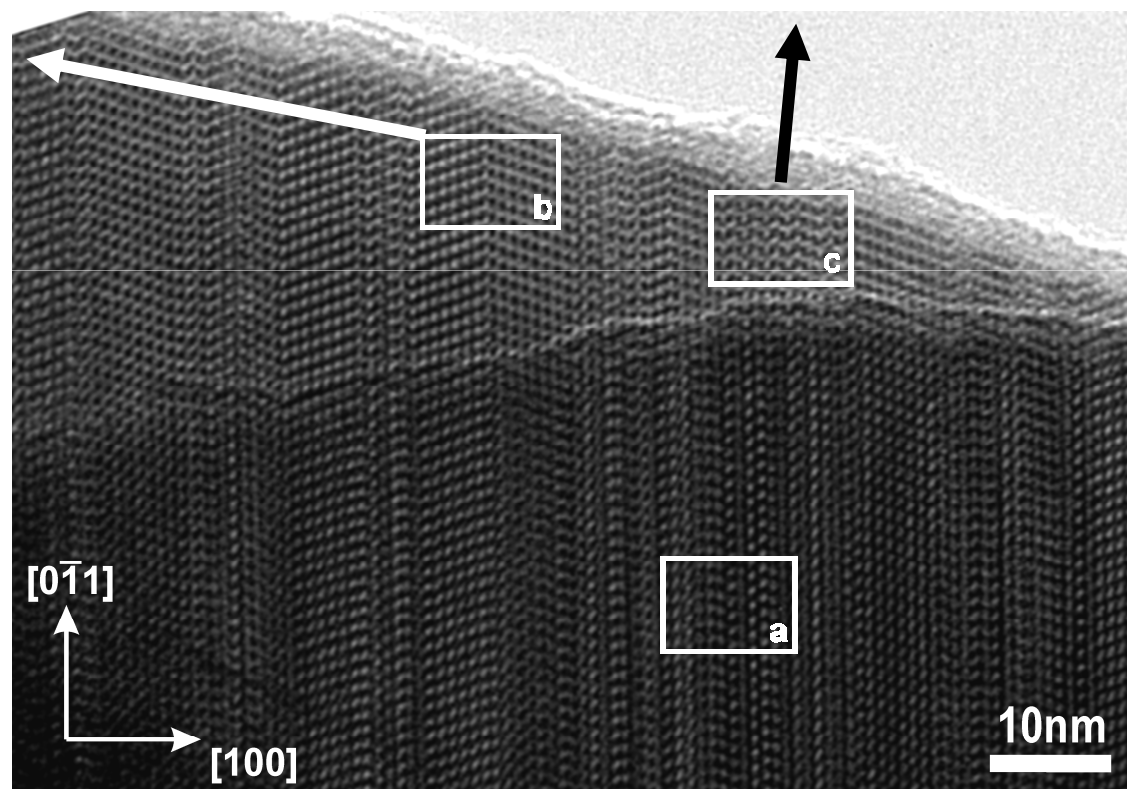
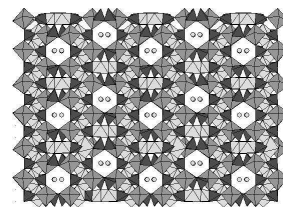
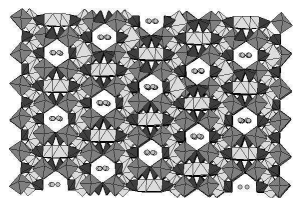


image HREM