



ANGD RECIPROCS

Modulations incommensurables

Olivier Pérez

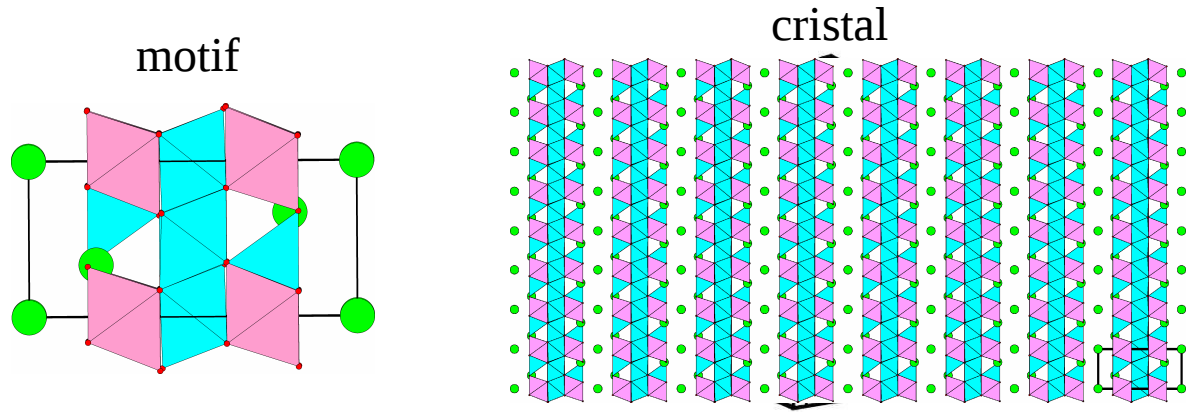
Laboratoire CRISMAT/UMR6508

CAEN

olivier.perez@ensicaen.fr

cristal classique

Réseau direct

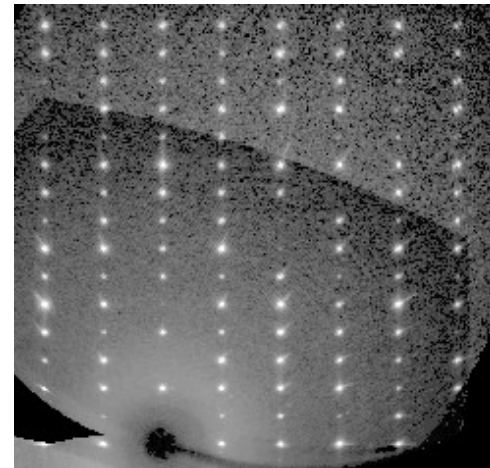
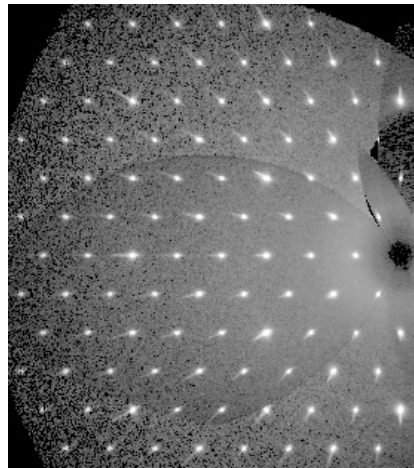


répétition triplement périodique d'un motif dans l'espace

définition  périodicité tridimensionnelle

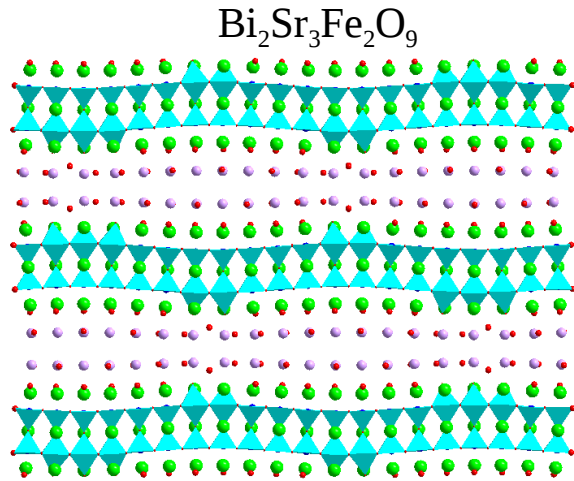
Réseau réciproque

diagramme de diffraction discret



cristal apériodique

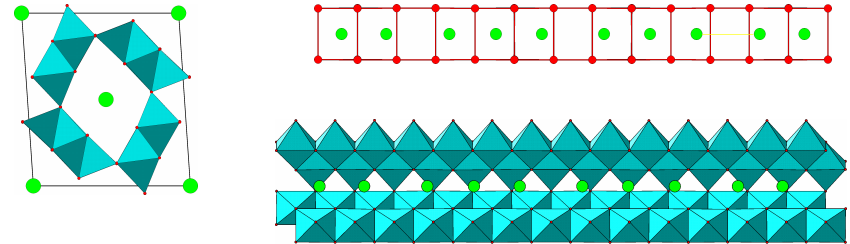
Réseau direct




modulation displacive

phase hollandite $\text{Ba}_{1.54}\text{Rh}_8\text{O}_{16}$

modulation d'occupation



 ordre à grande distance
mais perte de la périodicité tridimensionnelle

Réseau réciproque

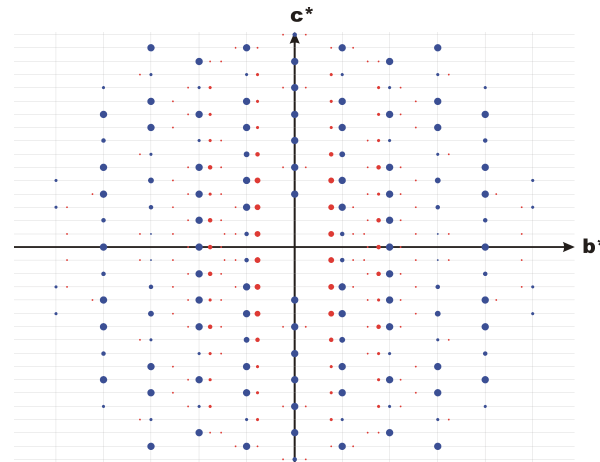
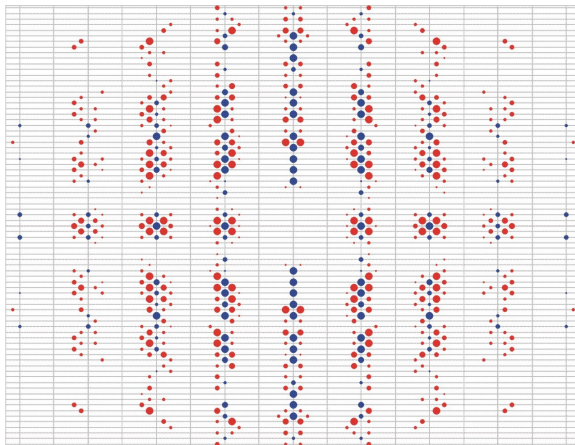


diagramme de diffraction
discret

réflexions supplémentaires
régulièrement espacées

pas indexables avec
3 vecteurs a^*, b^*, c^*



Phase aperiodique

la symétrie de translation 3D est violée mais de façon régulière

phase perturbée périodiquement



Définition général de l'état cristallin

solide présentant

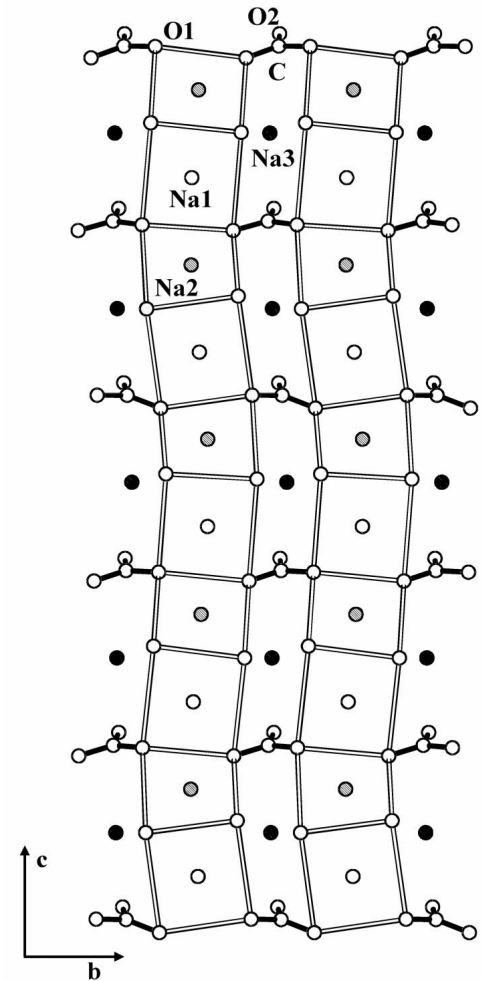
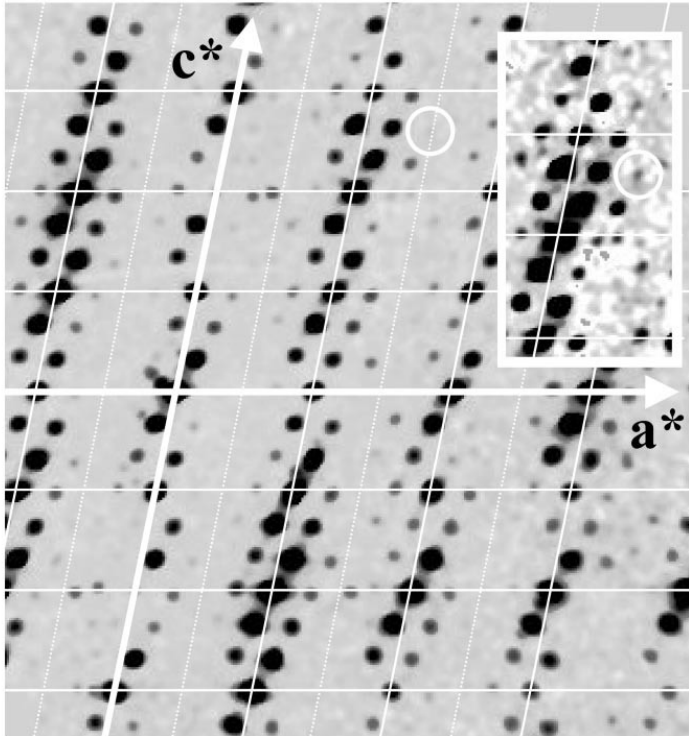


un ordre à grande distance

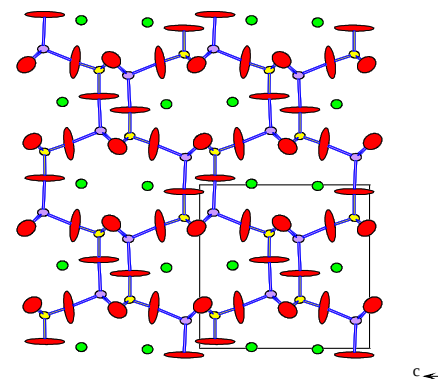
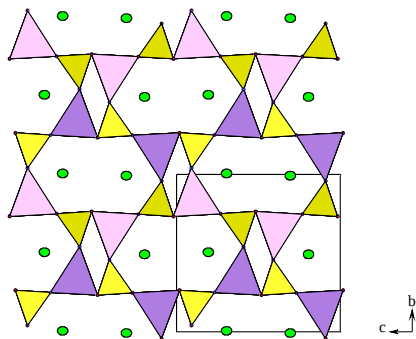


un diagramme de diffraction
essentiellement discret

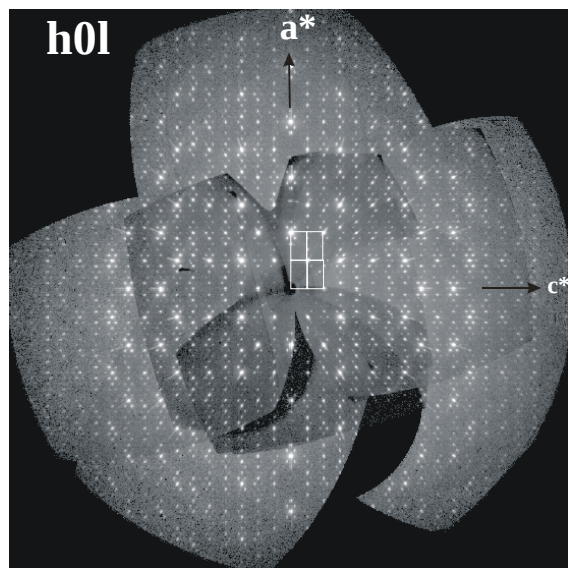
Un exemple historique : Na_2CO_3



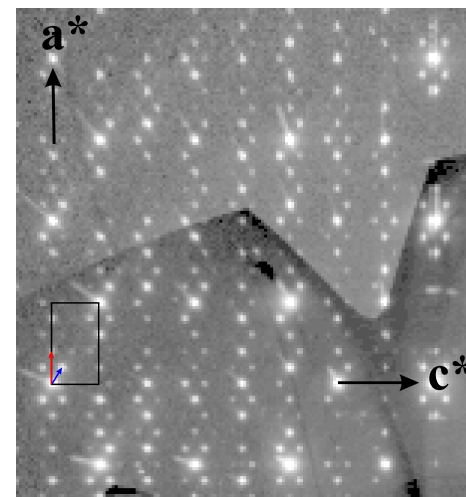
une phase modulée qui s'ignore : CsMnPO_4



une structure
un peu agitée !

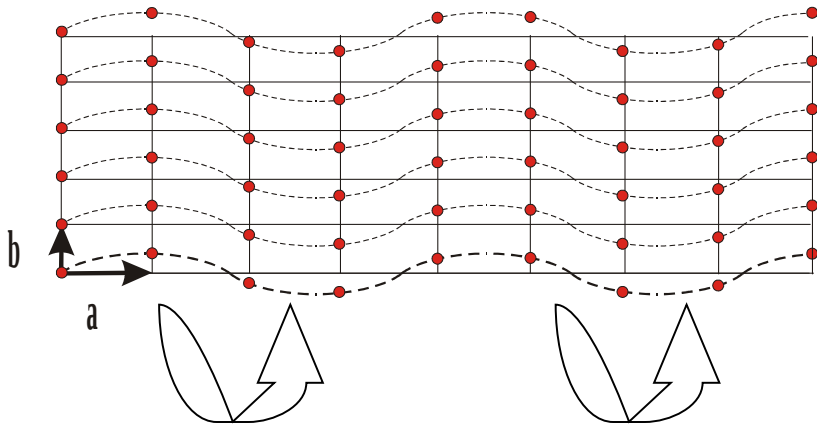


quelques réflexions supplémentaires
ont été oubliées !!



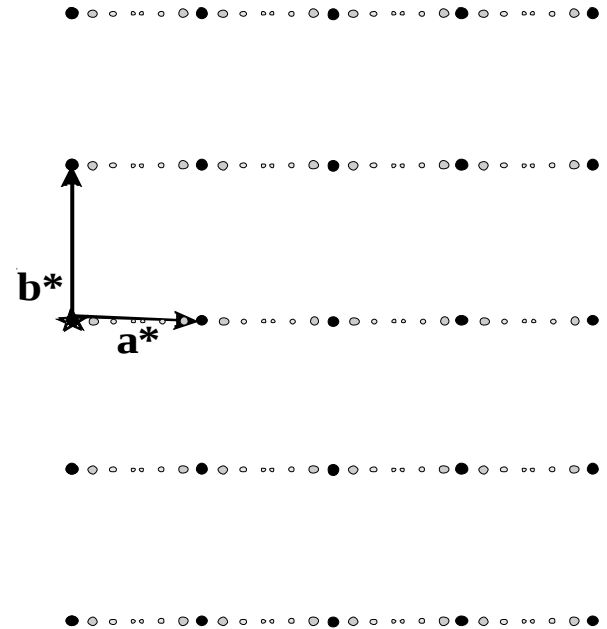
Phase modulée à une dimension

réseau direct



perturbation périodique

réseau réciproque

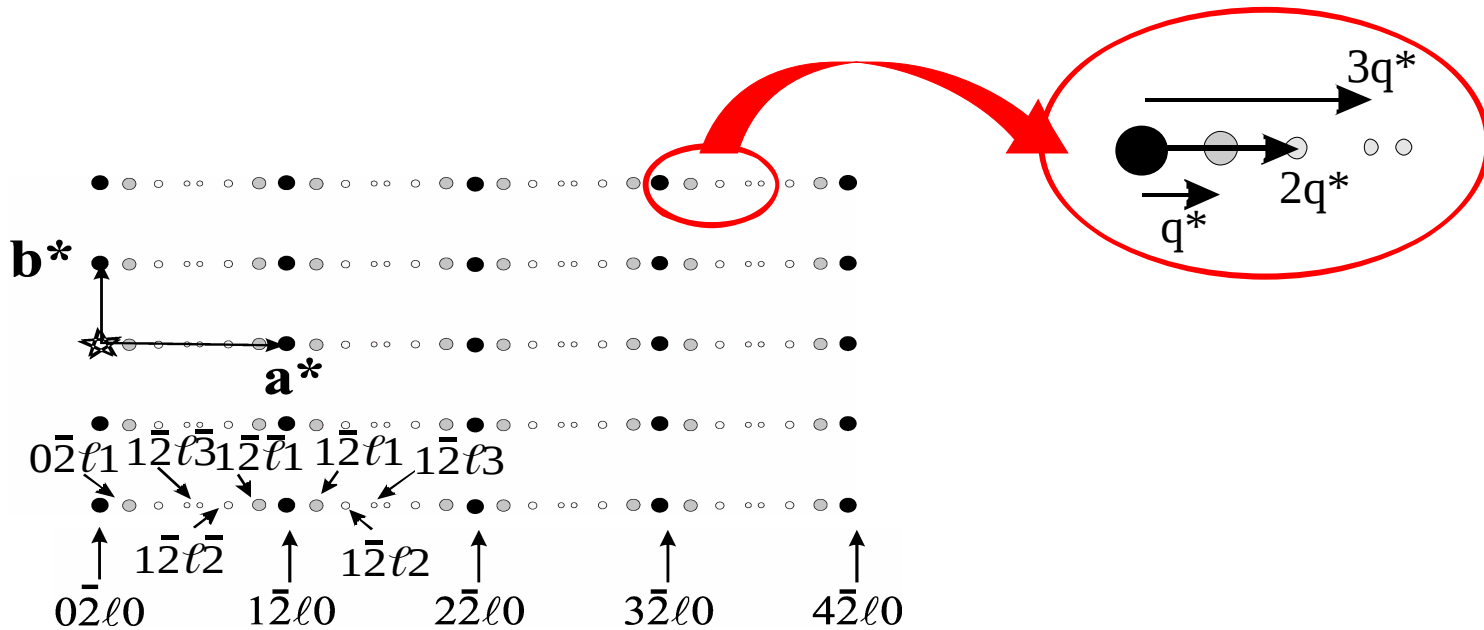


génération de réflexions
supplémentaires en position
incommensurable

réflexions satellites

**Phase apériodique
Phase classique
ou incommensurable**

👉 Description du réseau réciproque



Vecteur de diffusion :

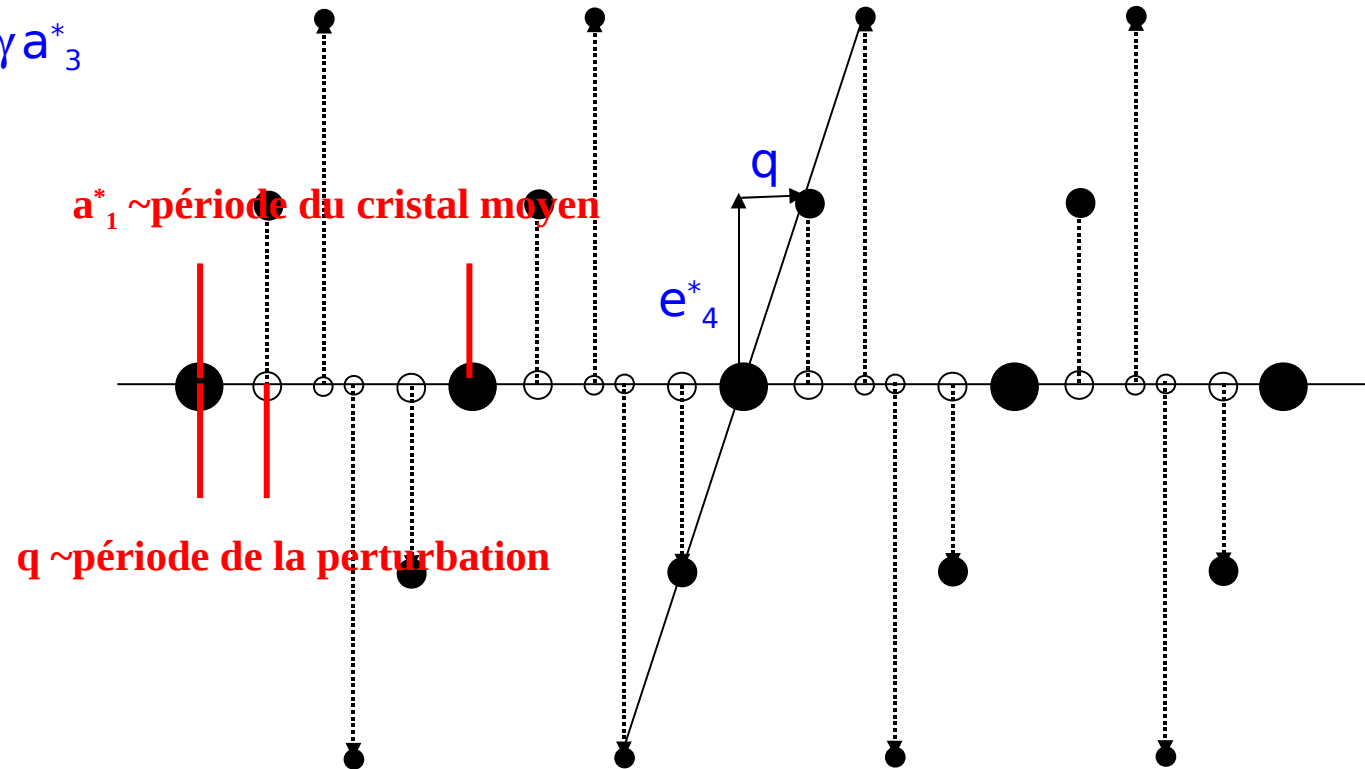
$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}^* = \underbrace{\sum_{i=1}^3 h_i \vec{a}_i^*}_{\vec{s}_0} + m\vec{q}^*$$

$$\text{avec } \vec{q}^* = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \vec{a}_i$$

Réseau réciproque et Super espace

réseau a périodique

$$q = \alpha a_1^* + \beta a_2^* + \gamma a_3^*$$

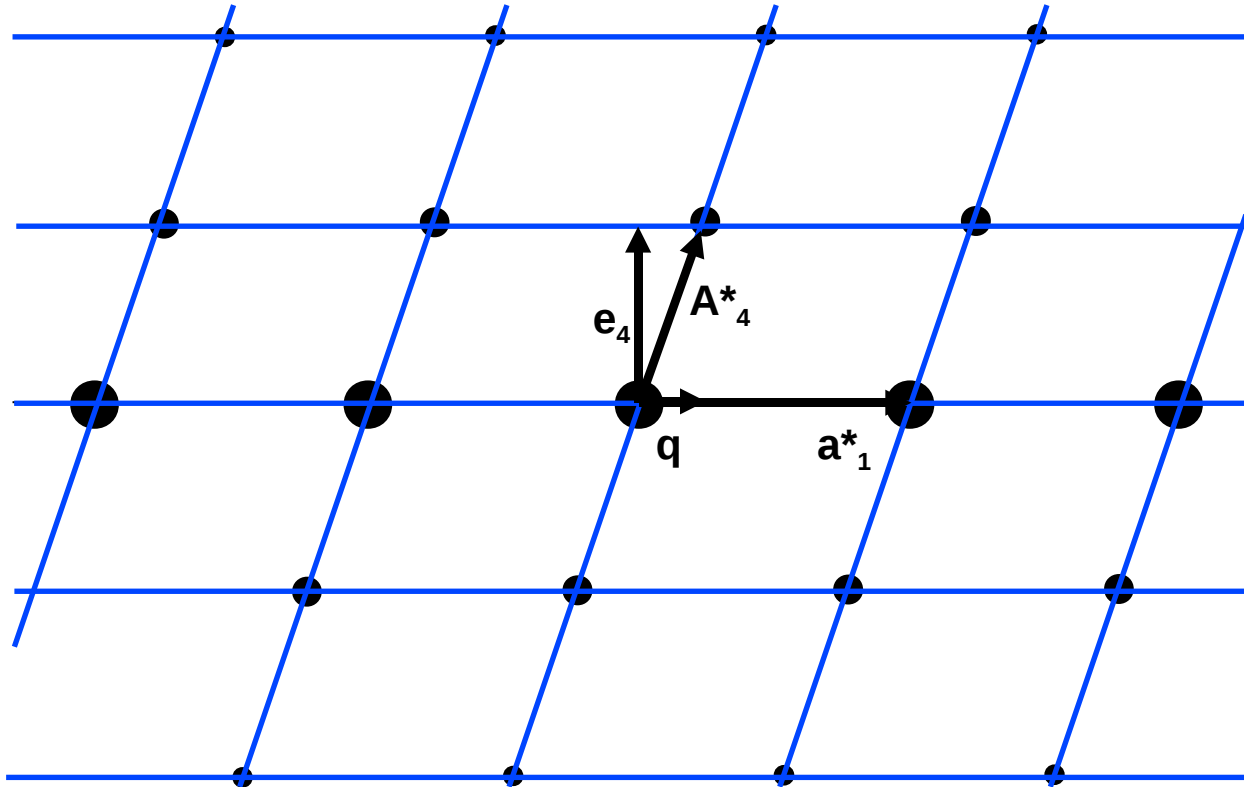


De Wolff, Acta Cryst. A 30, p777 (1974)

introduction d'une direction $e_4^* \perp a_i^*$

droites de pente $e_4^* + q$

Restoration d'un réseau parfaitement périodique mais dans $\mathbb{R}^{(3+1)d}$



Idée sous-jacente : découpler les périodicités

A partir du réseau réciproque périodique à 4D

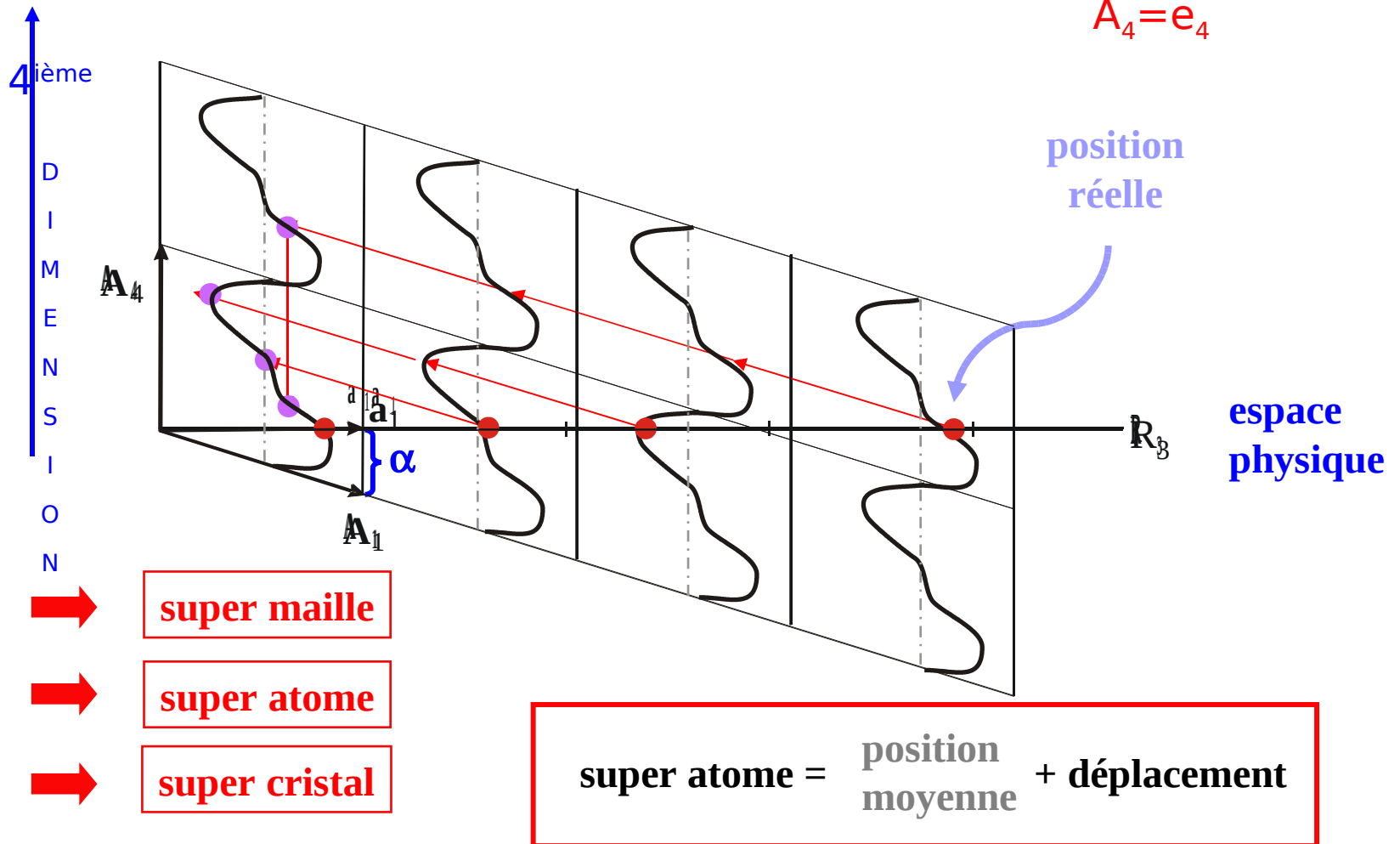
En considérant les relations :

$$(\mathbf{a}_i^* | \mathbf{A}_j) = \delta_{ij}$$

$$\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}_1^*$$

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{a}_1 - \alpha \mathbf{A}_4$$

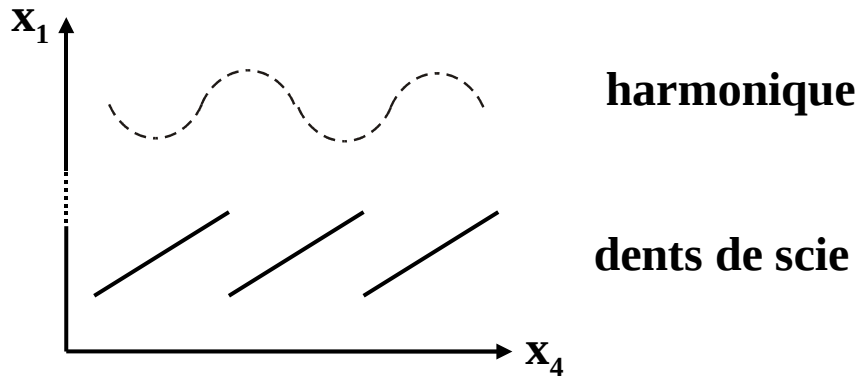
$$\mathbf{A}_4 = \mathbf{e}_4$$



Modélisation du super atome

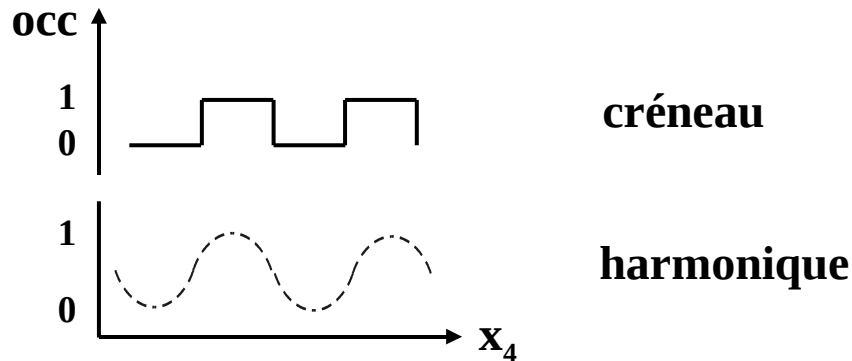
➔ modulation affectant la position

position atomique $x_i = r_0 + u_i(x_4)$

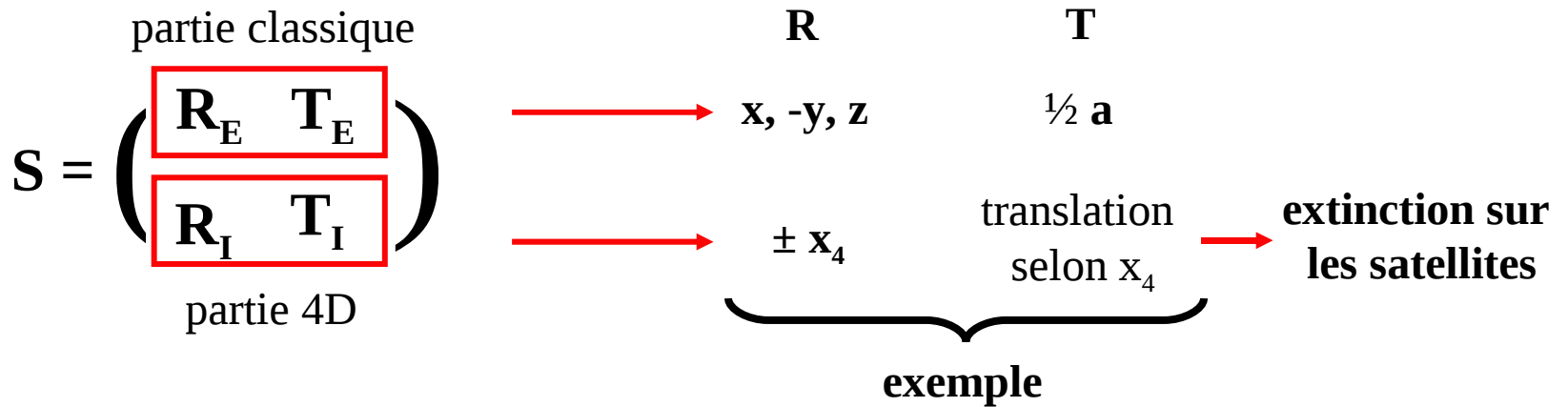


➔ modulation affectant la population

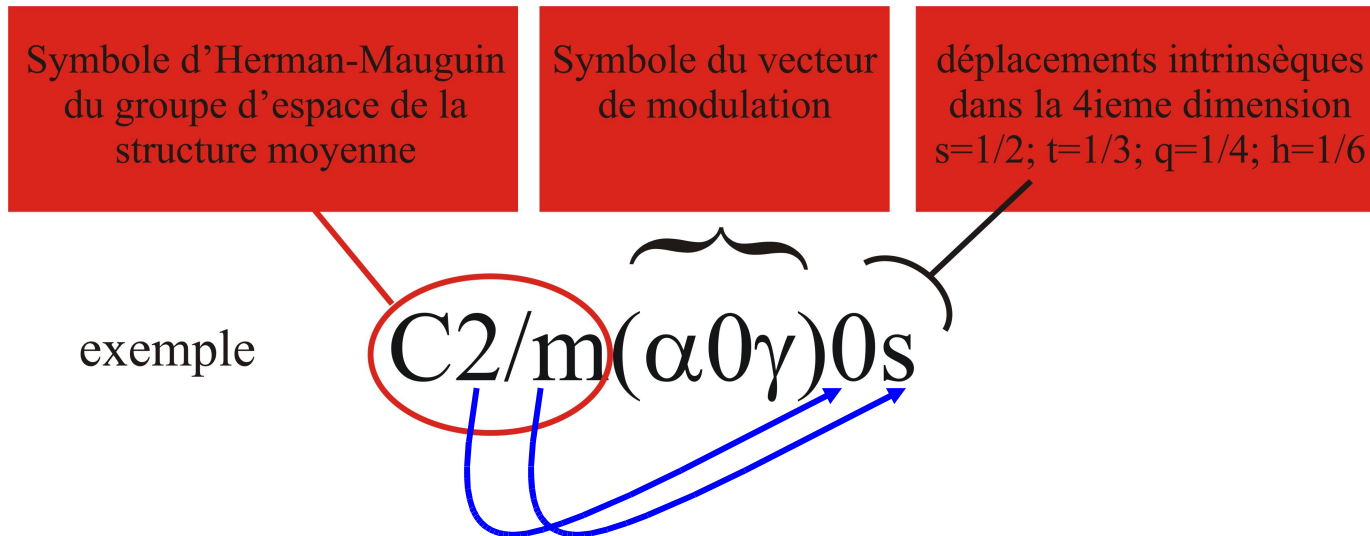
occupation du site $p = p_0 + p(x_4)$



symétrie du super cristal



groupe de super espace



🌿) Généralisation au super cristal

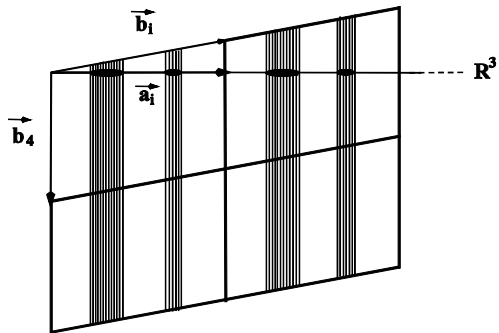
Facteur de structure :

$$F(\vec{s}) = \int_0^1 d\bar{x}_4 \sum_j f_j e^{2i\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_j}$$

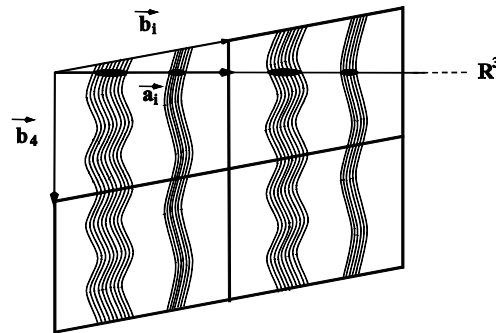
$$= \sum_j f_j e^{2i\pi \vec{s}_0 \cdot \vec{r}_{0,j}} \int_0^1 d\bar{x}_4 e^{2i\pi (\vec{s} \cdot \vec{u}_j (\bar{x}_4) + m\bar{x}_4)}$$

Densité électronique :

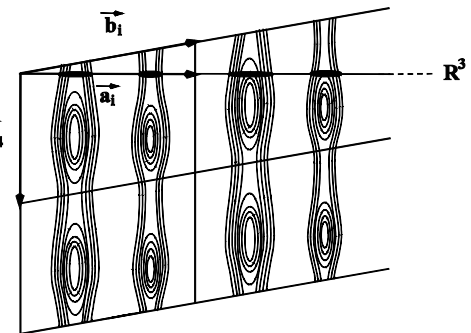
$$\rho(x_1, x_2, x_3, x_4) = \frac{1}{V} \sum F(\vec{s}) \exp \left\{ 2\pi i \sum_{1 \leq j \leq 4} h_j x_j \right\}$$



atomes
non modulés

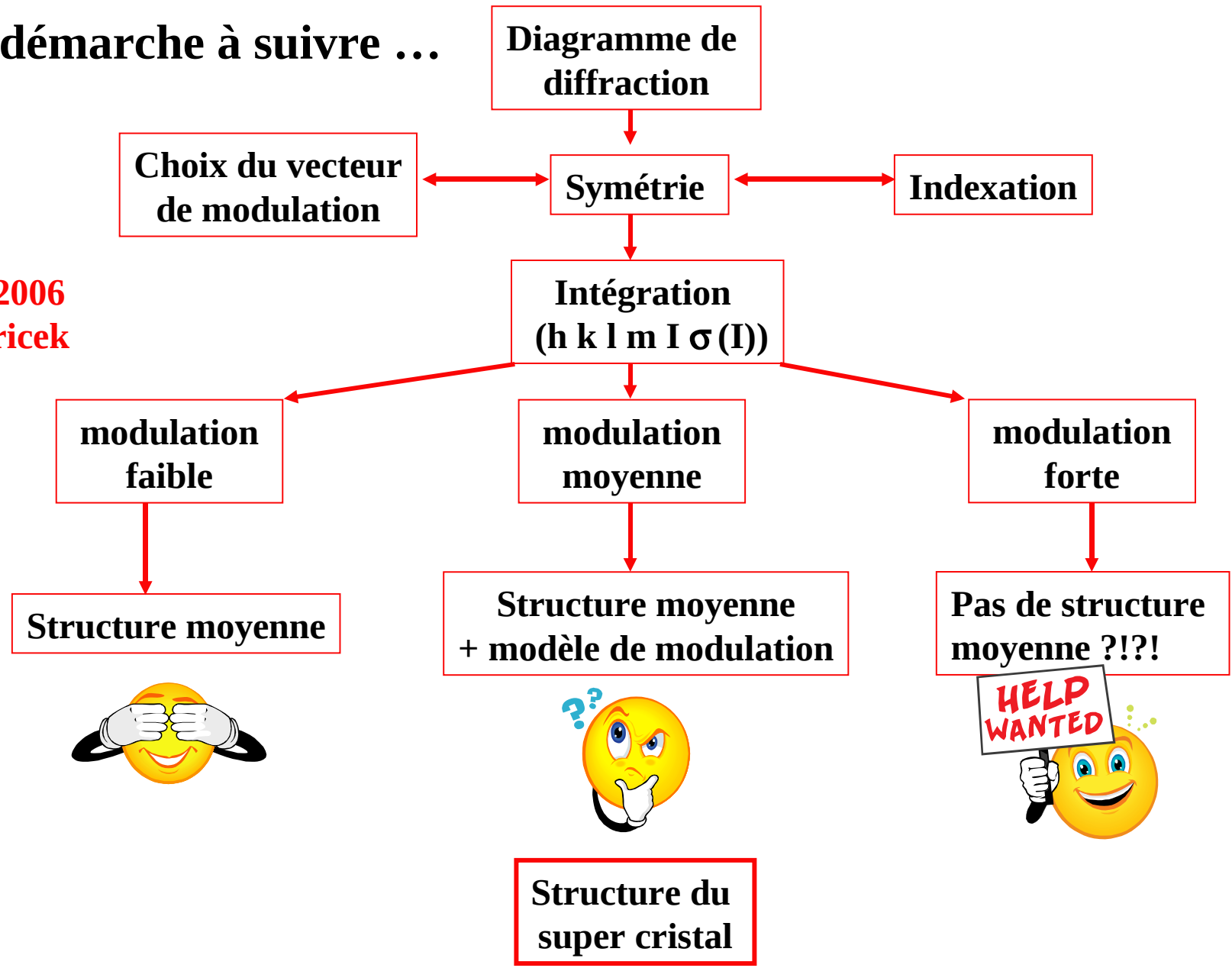


atomes avec
modulations
displacives



atomes avec
modulations
d'occupation

La démarche à suivre ...



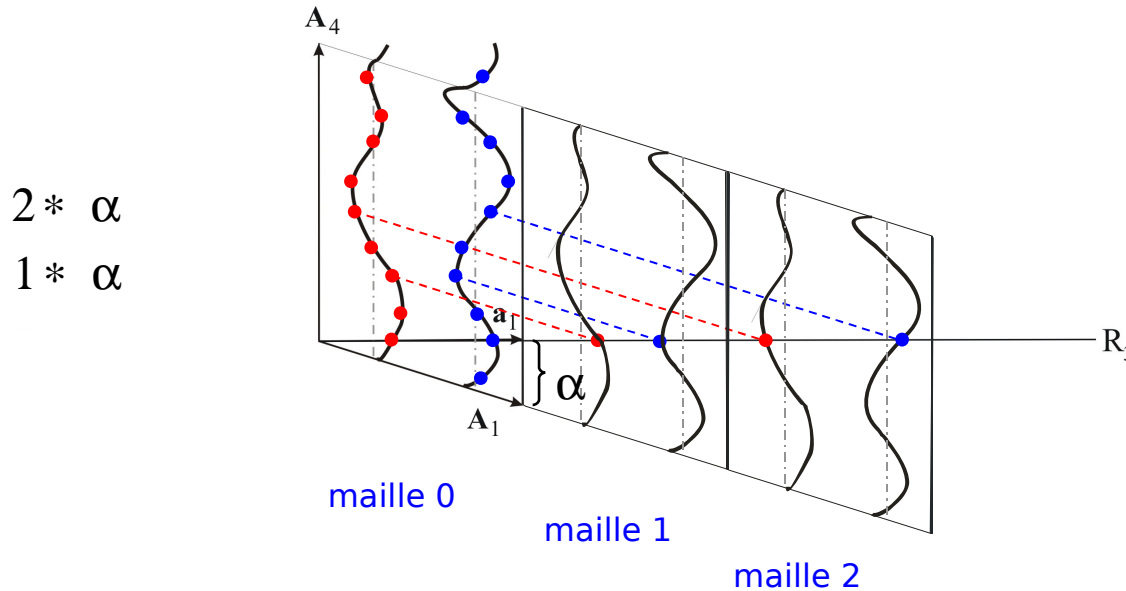
JANA2006
V. Petricek



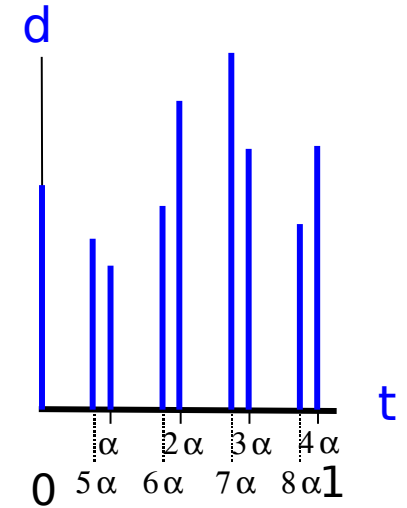
Structure du super cristal

Retour au cristal réel

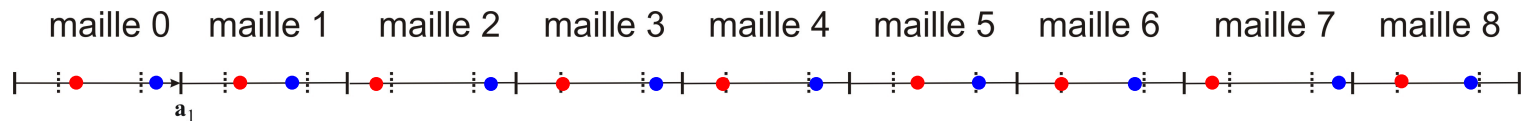
➔ Section du super cristal (rappel $q = \alpha a_1^*$)



distance interatomique







cristal réel






Conclusion

-  Phases apériodiques sont observées de plus en plus fréquemment
 - organiques / inorganiques
 - recherche de matériaux par des méthodes de synthèses exotiques
 - nouveaux systèmes de détection (bidimensionnels)
 - nouvelles sources de RX
-  Formalisme des super espaces
-  Programme d'affinement convivial : jana2006
-  Je suis à votre disposition si vous avez besoin d'aide ...

**un grand pardon à Florence Porcher pour mon
manque de disponibilité cette année !**



 symétrie du super cristal

$$S = \begin{pmatrix} R_E & T_E \\ R_I & T_I \end{pmatrix}$$

partie classique

$$S = \begin{pmatrix} R_E & T_E \\ R_I & T_I \end{pmatrix}$$

partie 4D

super cristal

miroir

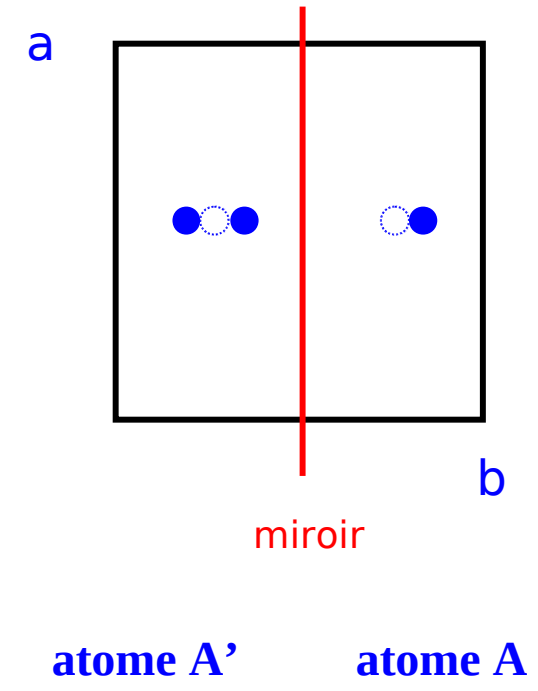
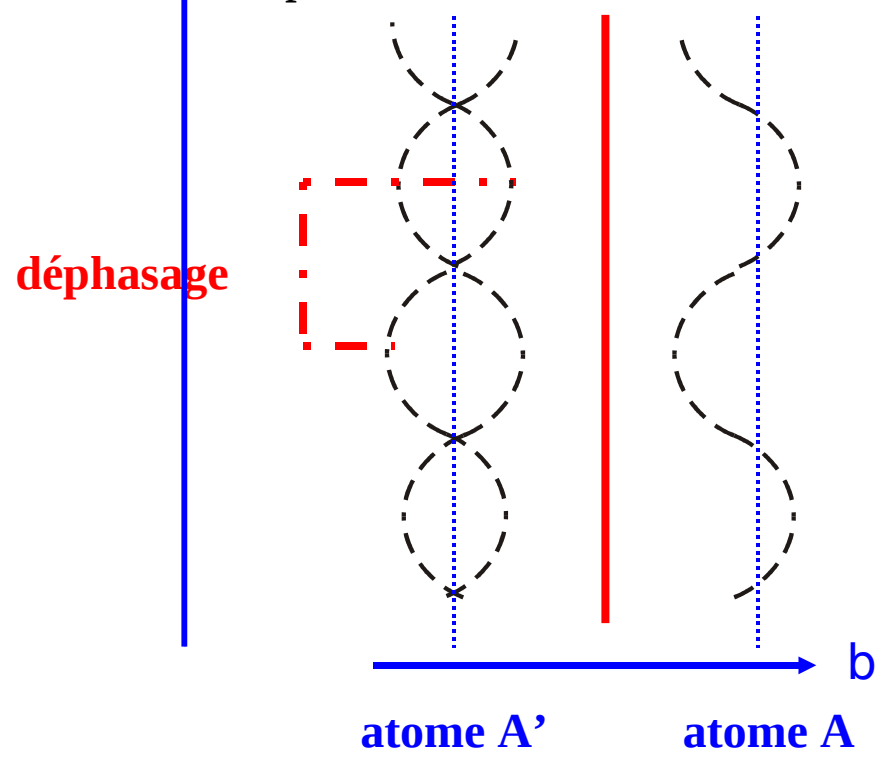
$x, -y, z$

$\pm x_4$

$\frac{1}{2} a$

translation selon x_4 \rightarrow cristal réel

extinction sur les satellites



Et dans le réseau direct ?

position réelle



positions moyennes

+

déplacements
atomiques



Cristal réel sans périodicité 3D