

Cristallographie de systèmes apériodiques

Bertrand Toudic
GMCM Rennes

Les cristaux auto-assemblés apériodiques

- image de diffraction
- brisures de symétrie dans un super-espace
- manipulation moléculaire

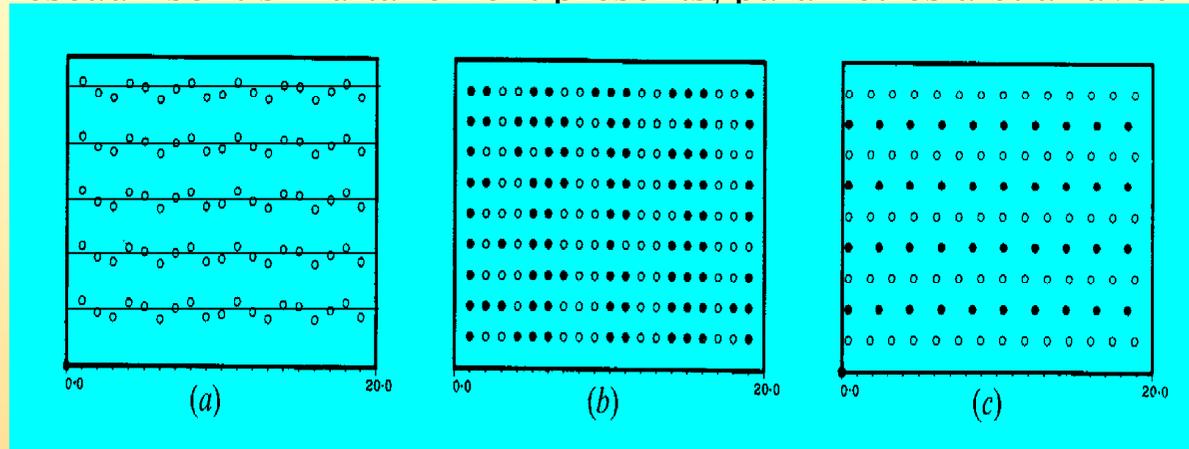
Conclusion

Cristaux incommensurables modulés (avec une période λ)

- (a) modulation de déplacement
 - (b) modulation d'occupation ou de densité électronique
- } $\lambda / (\text{pas du réseau}): \text{irrationnel}$

Structures composites

- (c) deux réseaux sont simultanément présents, paramètres a et a' avec a/a' irrationnel



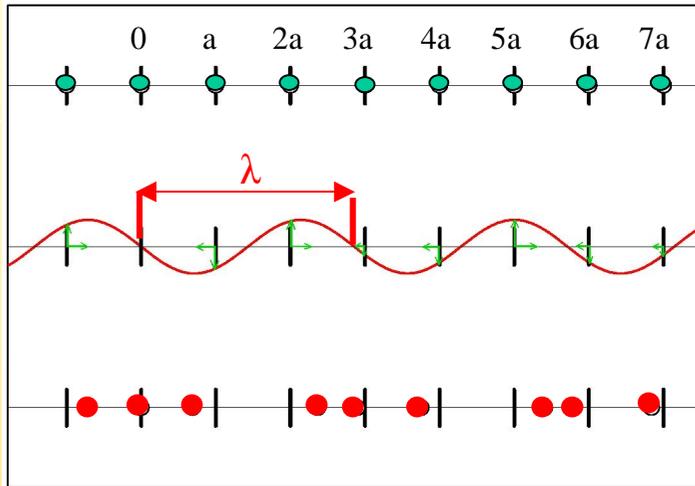
Quasicristaux

Pas de symétrie de translation mais Ordre à grande distance
Image de diffraction constituée de pics de Bragg

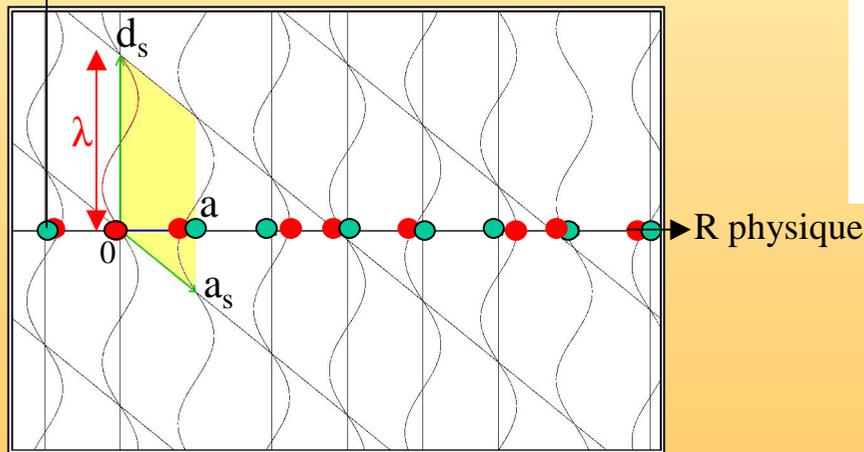
Symétrie de translation retrouvée dans des espaces de dimension $n > 3$
Crystallographie de super-espace (de rang n)

$$\vec{Q}_{h_i} = \sum_{i=1}^n h_i \vec{a}_i^* \quad (\text{Janner, Janssen, De Wolf})$$

Espace physique: dimension 1

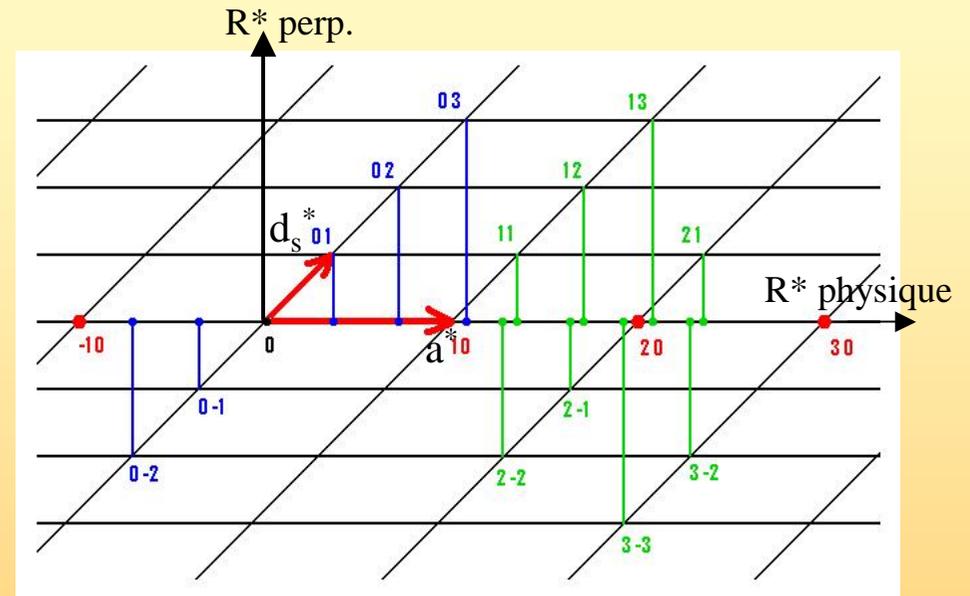


R interne super-espace, R perp.



Super-espace réel: dimension (1+1)
 (\vec{a}_s, \vec{d}_s)

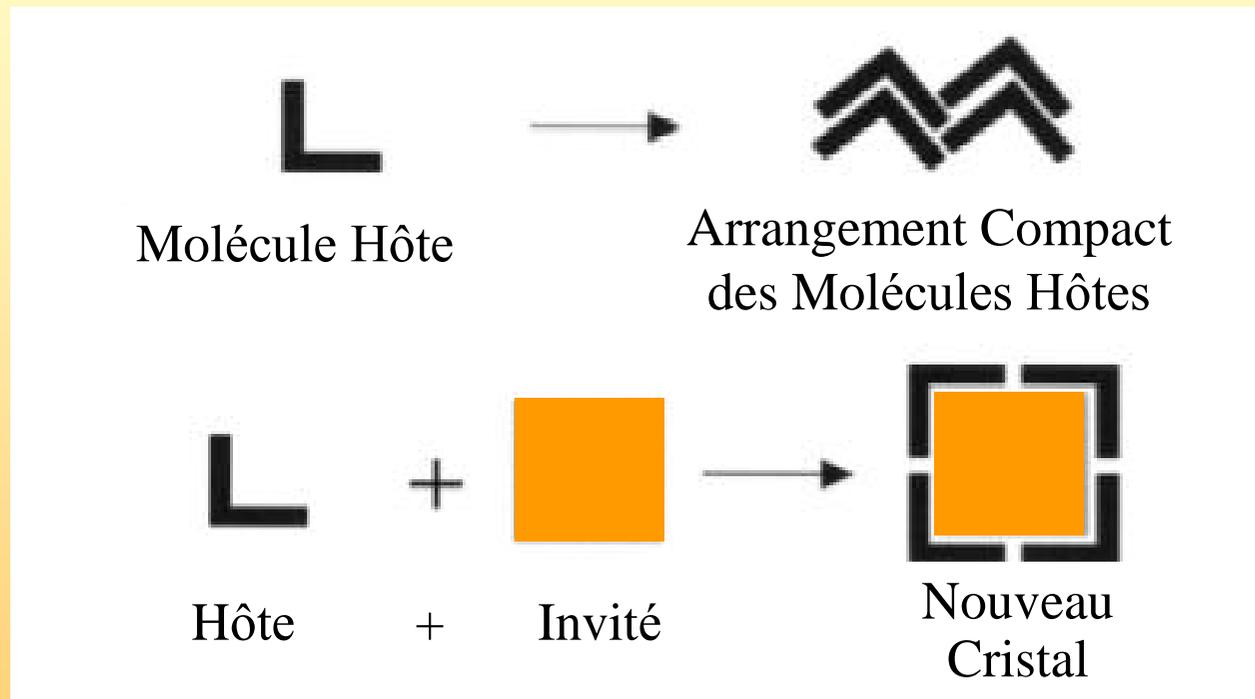
Super-espace réciproque: dimension (1+1)
 (\vec{a}^*, \vec{d}_s^*)



$$\vec{Q}_{h_i} = \sum_{i=1}^n h_i \vec{a}_i^*$$

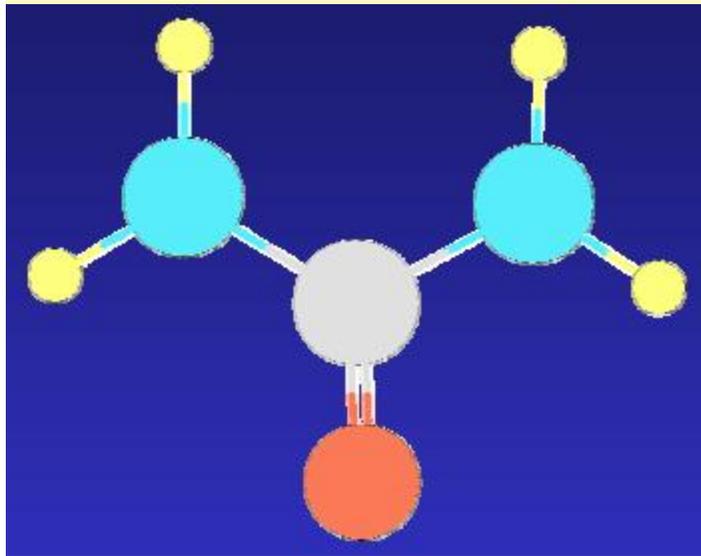
$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$$

Structures composites: Auto-assemblage de composés moléculaires

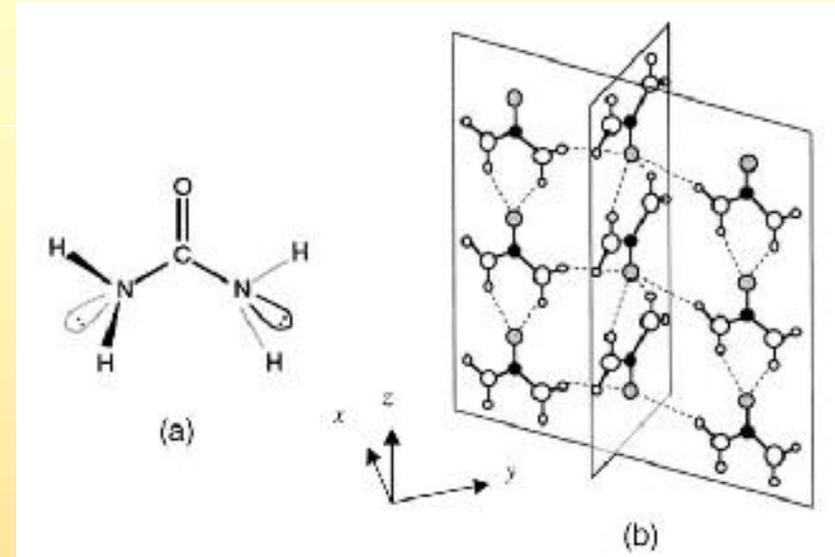


Une nouvelle structure cristalline

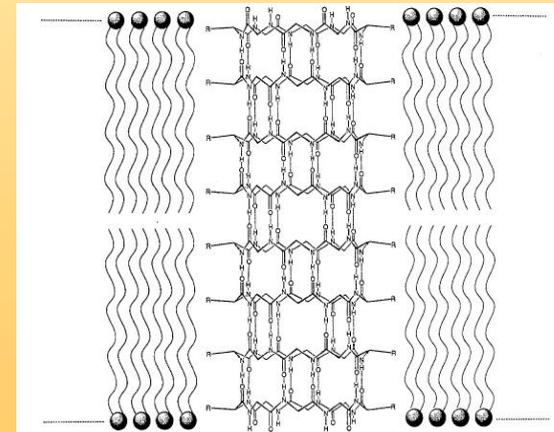
Matrice hôte d'urée



-  Hydrogène
-  Azote
-  Carbone
-  Oxygène



Urée seule:
structure quadratique
4 liaisons hydrogène
dans plans orthogonaux

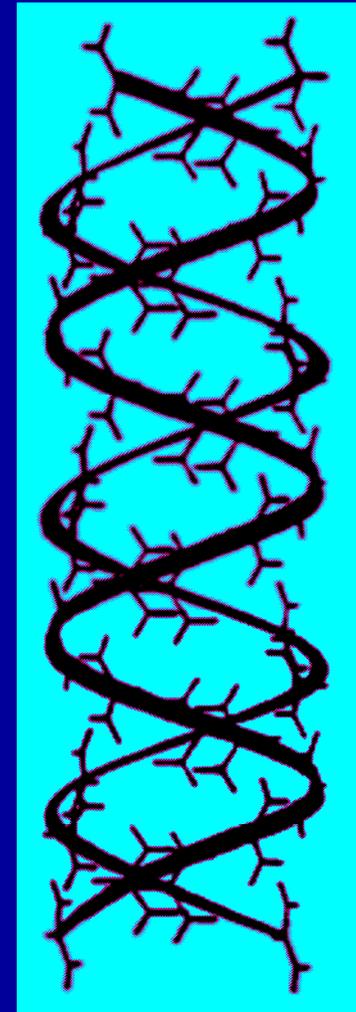
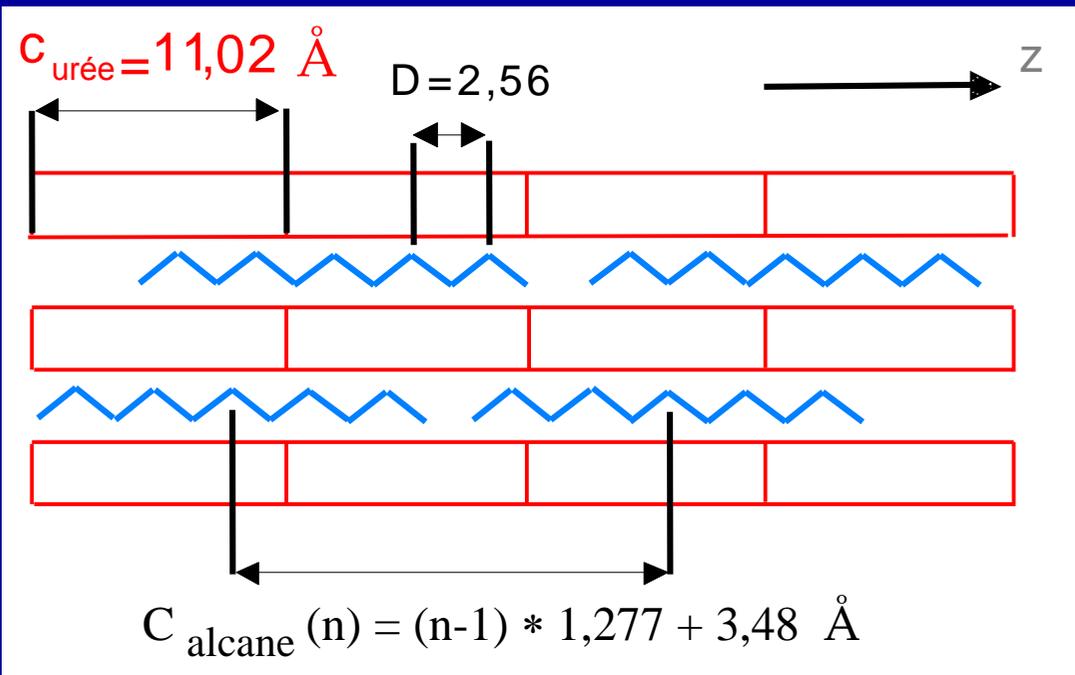


Canal trans-membranaire

Buriak, Mat.Sci. and Eng. C4, 207-212 (1997)

Composés d'inclusion urée-alcane

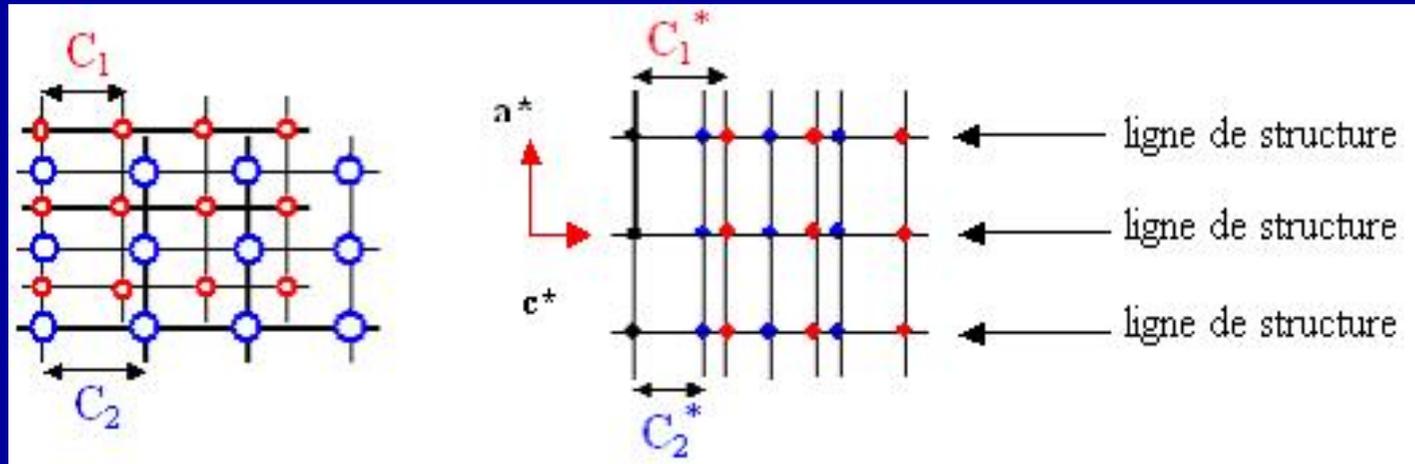
- Structure hélicoïdale de l'urée
- Canaux de 5,5 Å de diamètre (sub-nano) avec un rapport d'aspect de 20 millions
- Rapport d'incommensurabilité $\alpha = C_{\text{hôte}} / C_{\text{invité}}$



(Hollingsworth, Harris)

Cristallographie de systèmes auto-assemblés

a) Sans interaction: sous réseaux indépendants



indices h, k, l, m :
rang 4

$$Q_{hklm} = h.a^* + k.b^* + l.c_1^* + m.c_2^*$$

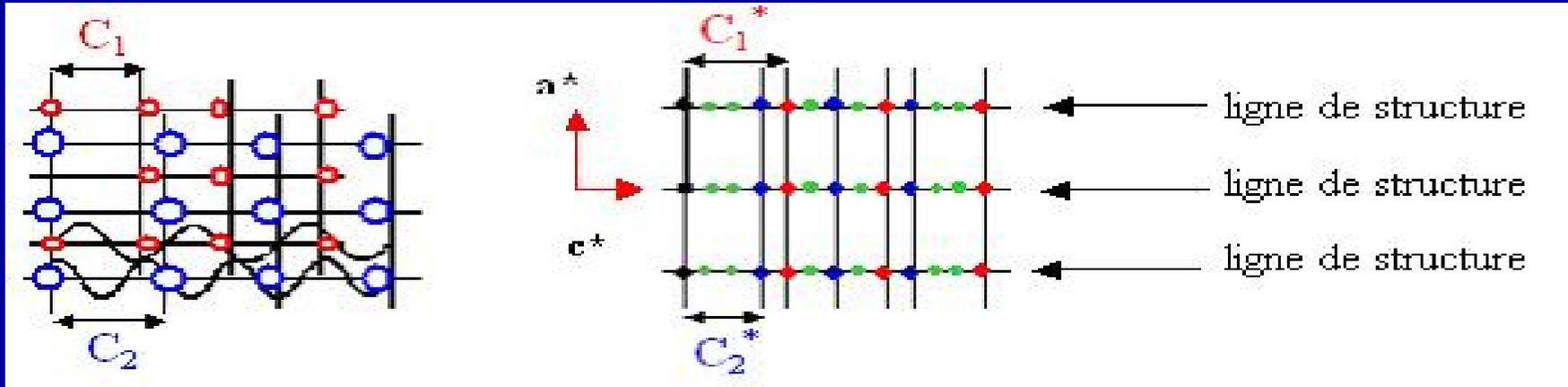
MAIS 3 types de raies :

- $(h\ k\ 0\ 0)$ raies de structure communes aux deux sous-réseaux
- $(h\ k\ l\ 0)$ raies de structure correspondant aux réflexions du sous-réseau 1
- $(h\ k\ 0\ m)$ raies de structure correspondant aux réflexions du sous-réseau 2

Cristallographie de composites intermodulés

b) En réalité, les deux sous-réseaux interagissent

Inter-modulation displacive engendrant l'apparition de satellites :



$$Q_{hklm} = h.a^* + k.b^* + l.c_1^* + m.c_2^* \quad \text{rang 4}$$

4 types de raies :

- (h k 0 0) raies de structure communes aux deux sous-réseaux
- (h k l 0) raies de structure correspondant aux réflexions principales du sous-réseau 1
- (h k 0 m) raies de structure correspondant aux réflexions principales du sous-réseau 2
- (h k l m) raies de structure pour les réflexions satellites liées à l'intermodulation entre les deux sous-réseaux avec l et m $\neq 0$

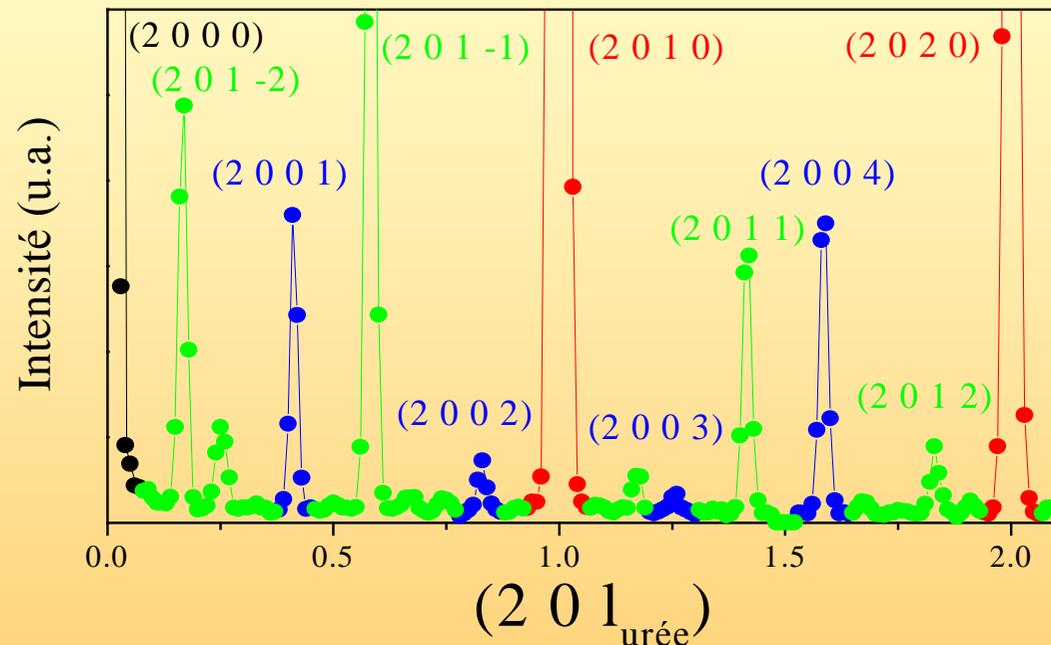
Image de diffraction neutronique
du nonadécane/urée

$C_u=11.02 \text{ \AA}$

$C_a=23.36 \text{ \AA}$

$C_u/C_a=0.418$

C19H40-urée



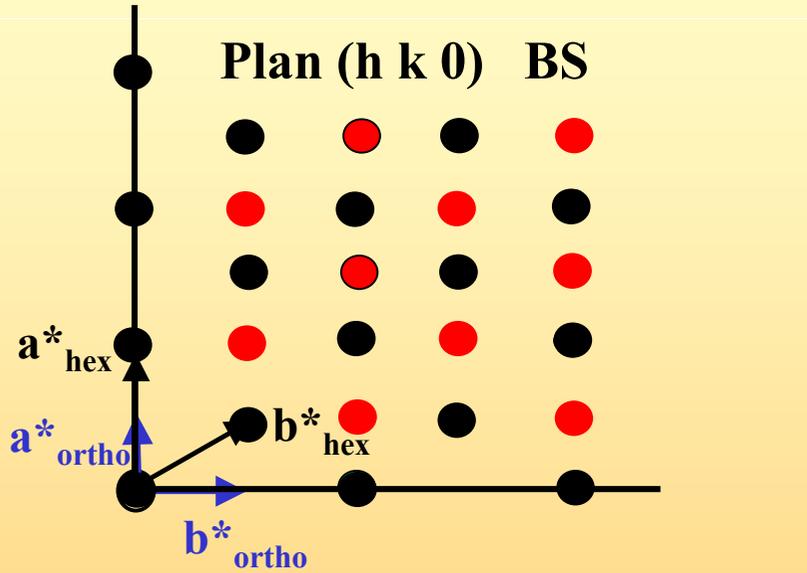
Phys.Rev.Lett.
77, 4027(1996)

Neutrons
L.L.B 4F
 $k_i=1.55 \text{ \AA}^{-1}$

- (h k 0 0) Bragg communes aux 2 sous-réseaux
- (h k 1 0) réflexions principales du sous réseau urée
- (h k 0 m) réflexions principales du sous réseau alcane
- (h k 1 m) réflexions satellites

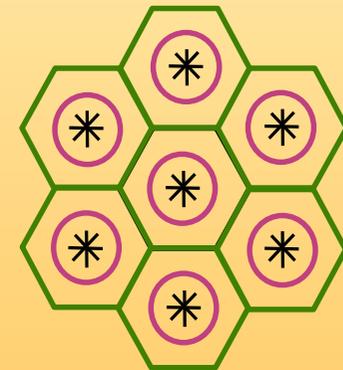
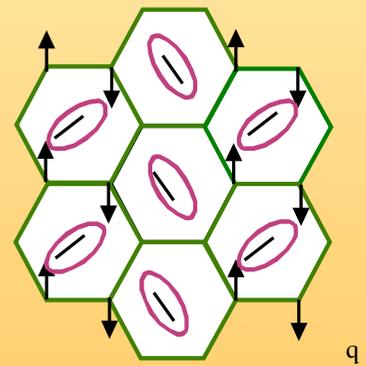
Transition de phases d'après la littérature

Ne considèrent que le plan (a,b) commensurable (Chatani, Forst, Lynden-Bell,...)



- Raies de structure du groupe hexagonal haute symétrie $P 6_1 2 2$
- Raies de surstructure du groupe orthorhombique basse symétrie $P 2_1 2_1 2_1$
- Raies de surstructure éteintes du groupe basse symétrie $P 2_1 2_1 2_1$

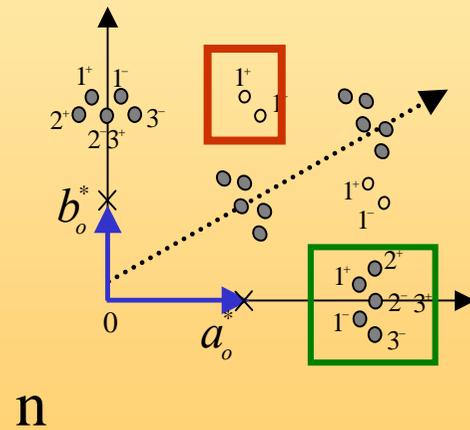
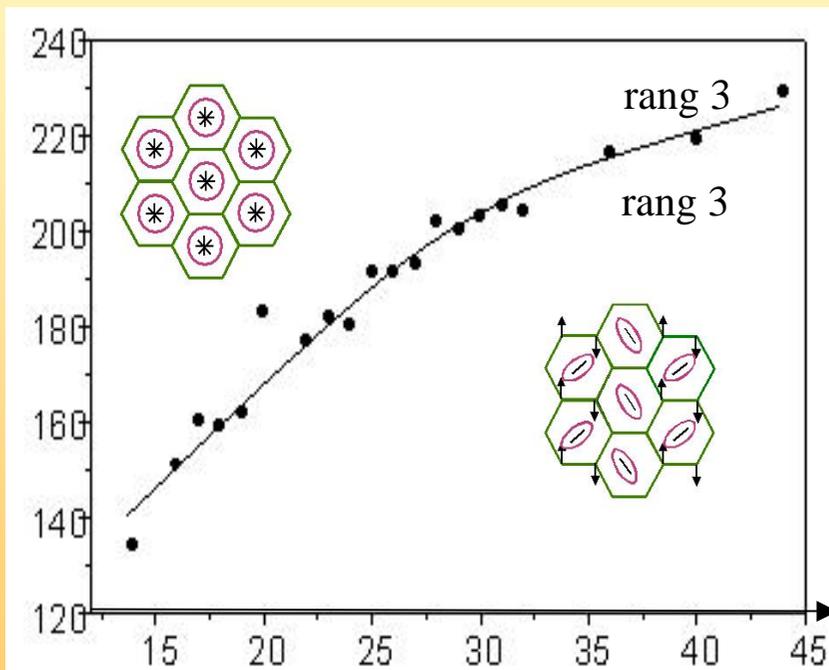
Basse symétrie rang 3	Haute symétrie rang 3
Orthorhombique	Hexagonale
$P 2_1 2_1 2_1$	$P 6_1 2 2$



Doublement de maille
dans le plan (\vec{a}, \vec{b})

UNE SEULE TRANSITION DE PHASE
IDENTIQUE POUR TOUS LES COMPOSÉS UREE-ALCANE

T_c



Nombre n de carbones dans la molécule d'alcane

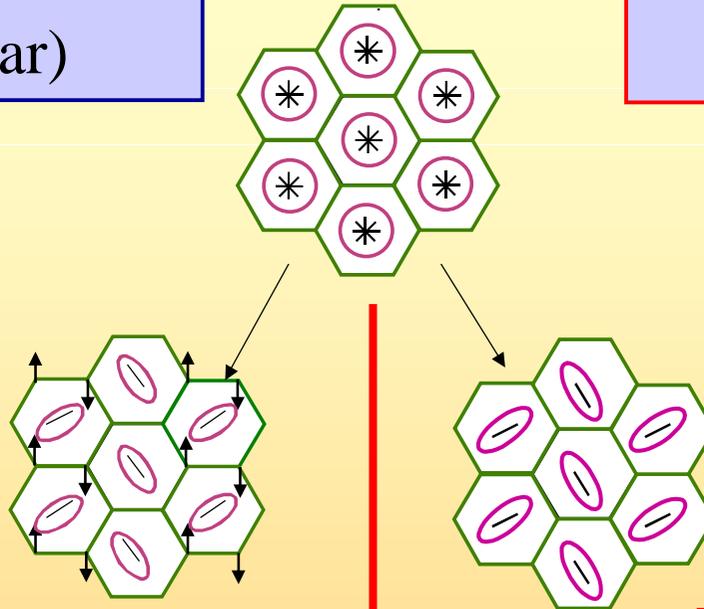
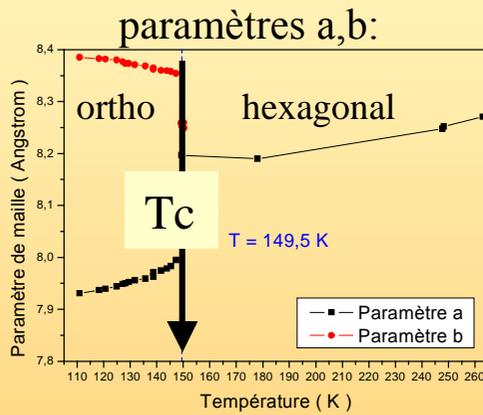
LLB 4F

Phase basse pression
($P < 3500 \text{ bar}$)

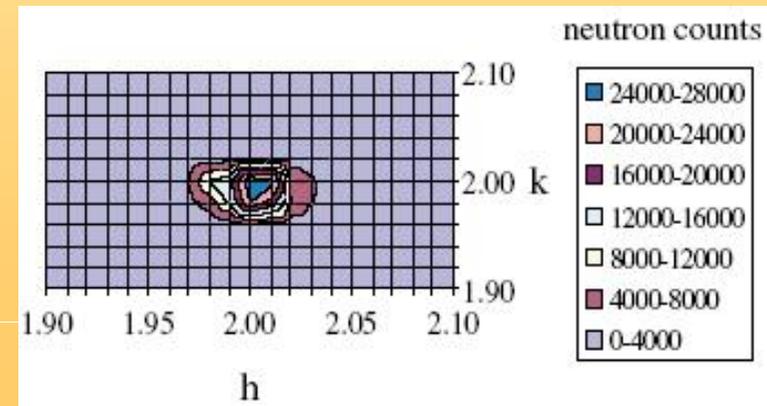
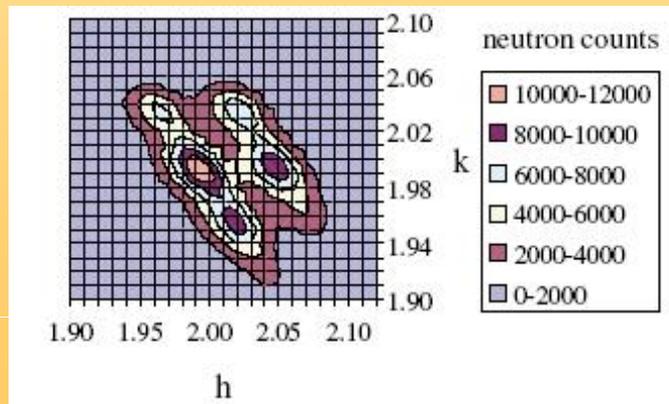
Phase basse pression
($P > 3500 \text{ bar}$)

Phase de basse symétrie
basse pression:
métrique orthorhombique

Phys. Rev. Lett.
93, 026101, 2004

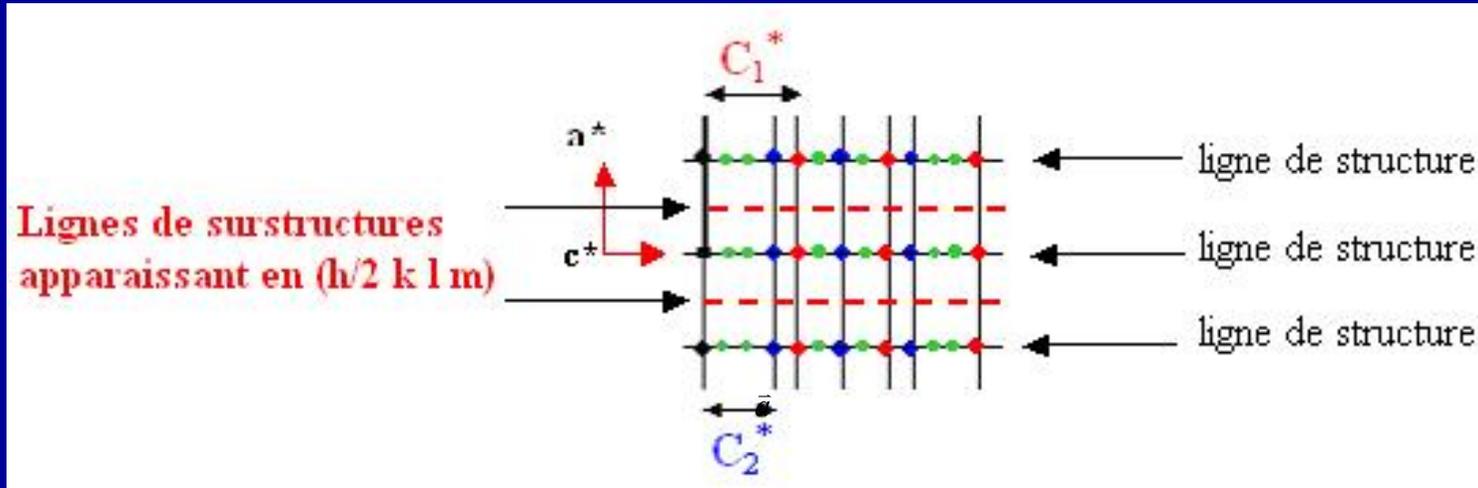


Phase de basse symétrie
haute pression:
métrique hexagonale!!!



Transition de phases dans un superespace (rang 4)

Si doublement de maille suivant la direction a :



4 types possibles de raies de surstructure !!!:

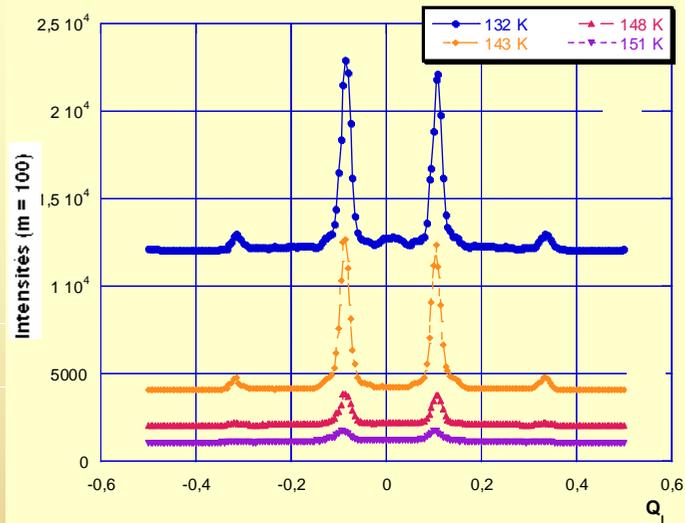
- $(h/2 k 0 0)$ raies de surstructures communes dans le plan (a^*, b^*)
- $(h/2 k l 0)$ raies de surstructures du réseau hôte, soit multiples de $c_{\text{hôte}}^*$
- $(h/2 k 0 m)$ raies de surstructures du réseau invité, soit multiples de $c_{\text{invité}}^*$
- $(h/2 k l m)$ raies de surstructures pures satellites d'intermodulation selon c^*

$$lc_{\text{hôte}}^* + m c_{\text{invité}}^* \text{ avec } l \text{ et } m \text{ différents de zéro}$$

PHASE BASSE SYMETRIE 1

LLB
4F

ILL
D10



Evolution en température de la
ligne de surstructure selon C^*

Les surstructures

commune $(1/2\ 2\ 0\ 0)$

alcane $(1/2\ 2\ 0\ 1)$ et $(1/2\ 2\ 0\ -1)$

urées $(1/2\ 2\ 1\ 0)$ et $(1/2\ 2\ -1\ 0)$

sont absentes

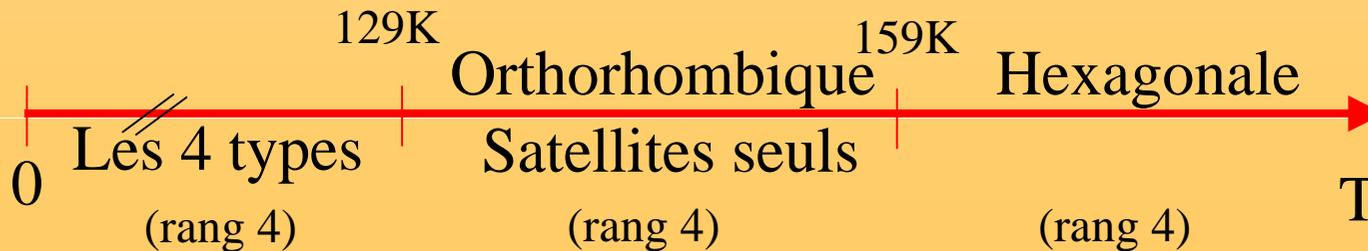
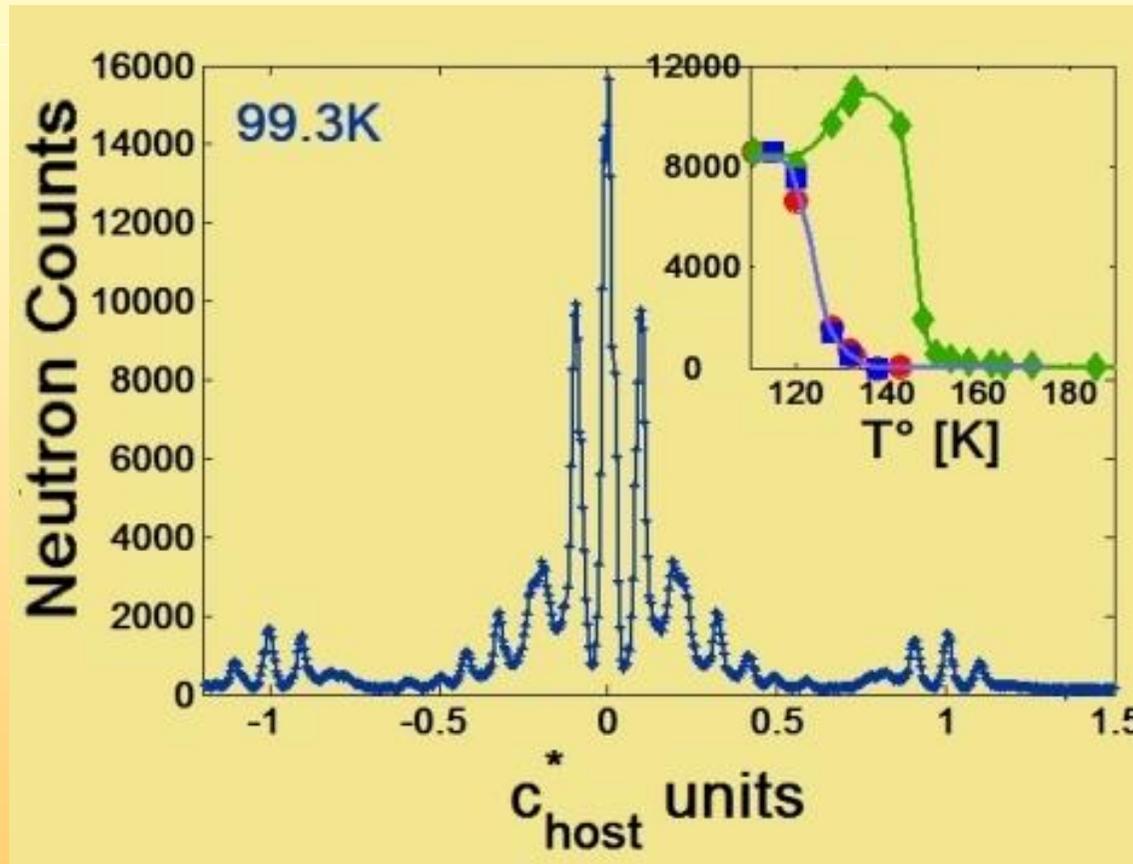
Transition de phase
B.S.1 ← H.S.
rang4 rang 4

L'abaissement de symétrie dans le superspace
ne concerne que des satellites
liés l'intermodulation aperiodique suivant c^*

SEQUENCE DE PHASES DANS UN SUPERESPACE

LIGNE DE
SURSTRUCTURE
($1/2, 2, c^*$)

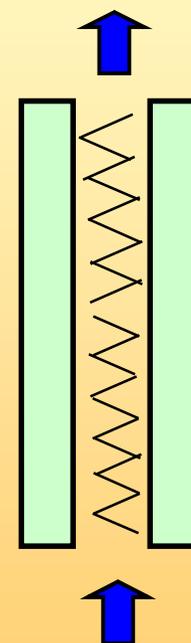
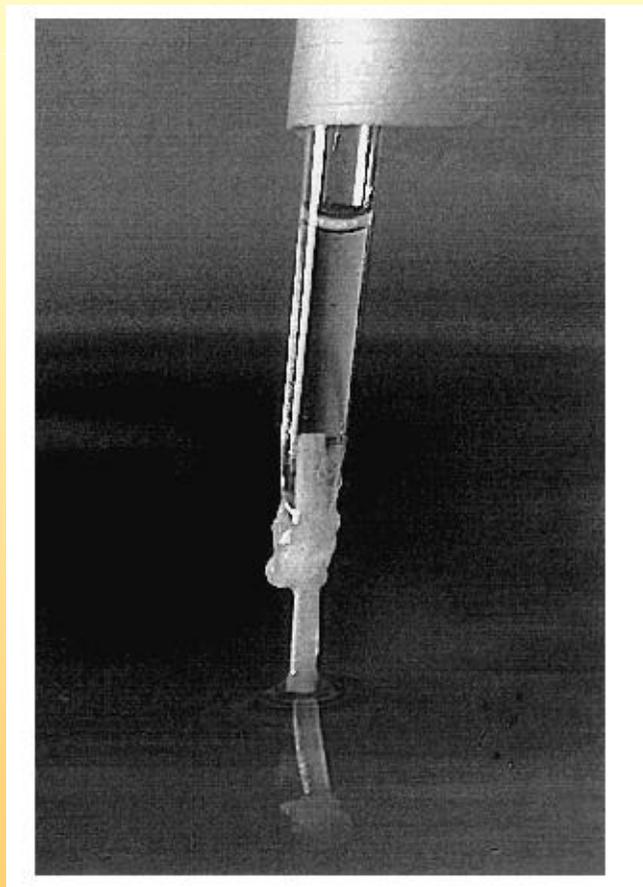
LLB
4F



CONCEPT DE « GLISSEMENT A CÔUT NUL »

ASSOCIE À L'APERIODICITE

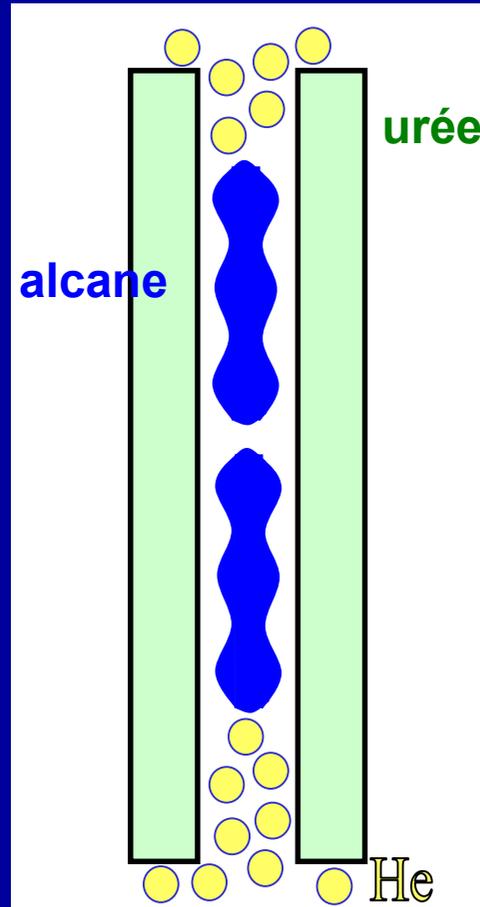
Un exemple de « sub-nano fluide »



1,8-di-bromooctane-urea dans liquide pentadecane.

A. Khan, S. Bramwell, K. Harris
Chem. Phys. Lett. 307 1999 320–326

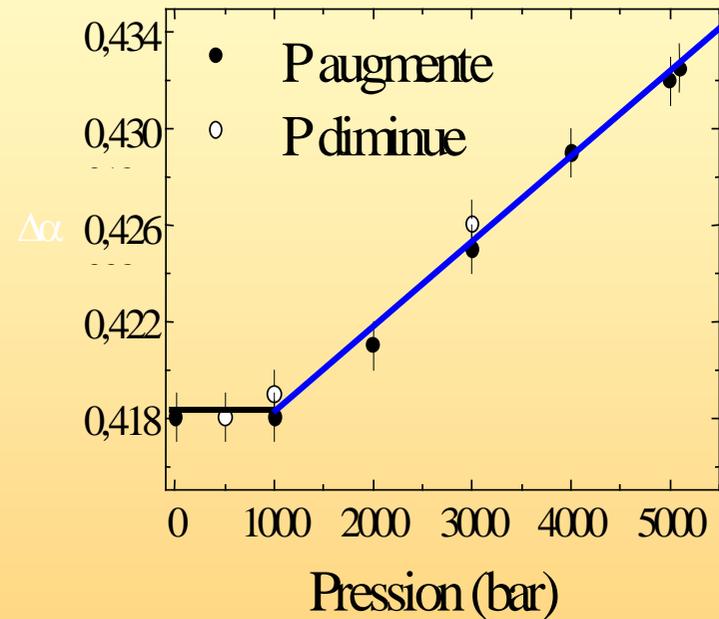
Presse moléculaire



Compressibilité sélective

$C_{19}H_{40}$ -urée

Neutrons
LLB
4F



Deux conditions nécessaires

- cristal aperiodique
- constantes de force très différentes entre les deux sous-réseaux

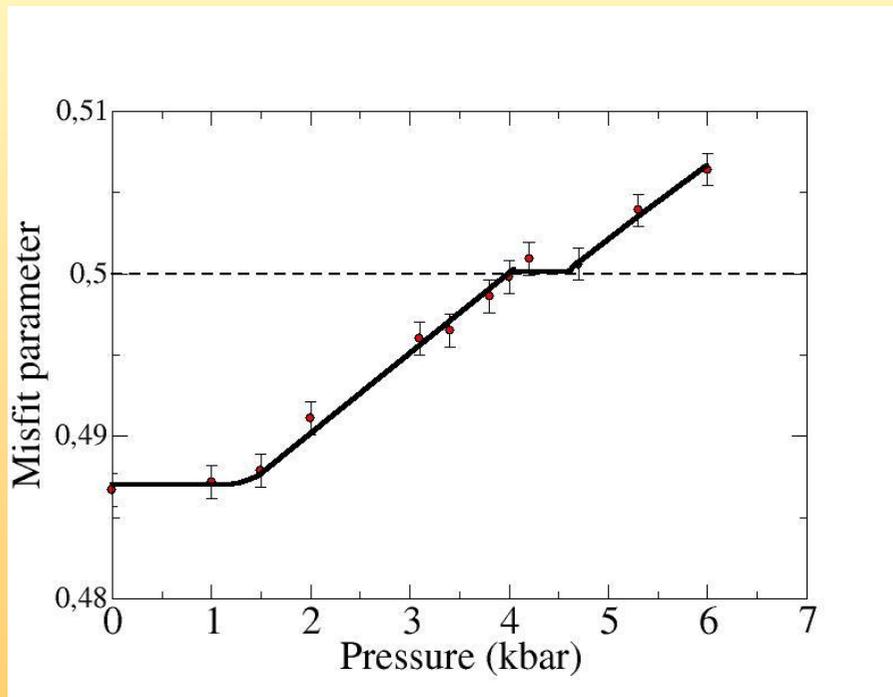
Physical Review Letters 91,025504 (2003)

Ancrage sous pression à température ambiante

LLB

4F

$C_{16}H_{34}$ -urée ($\alpha=0.487$)



Compressibilité sélective

Ancrage sur la valeur 0.5
(palier de 800 bar)

Physical Review Letters

96, 145503 (2006)

Transition

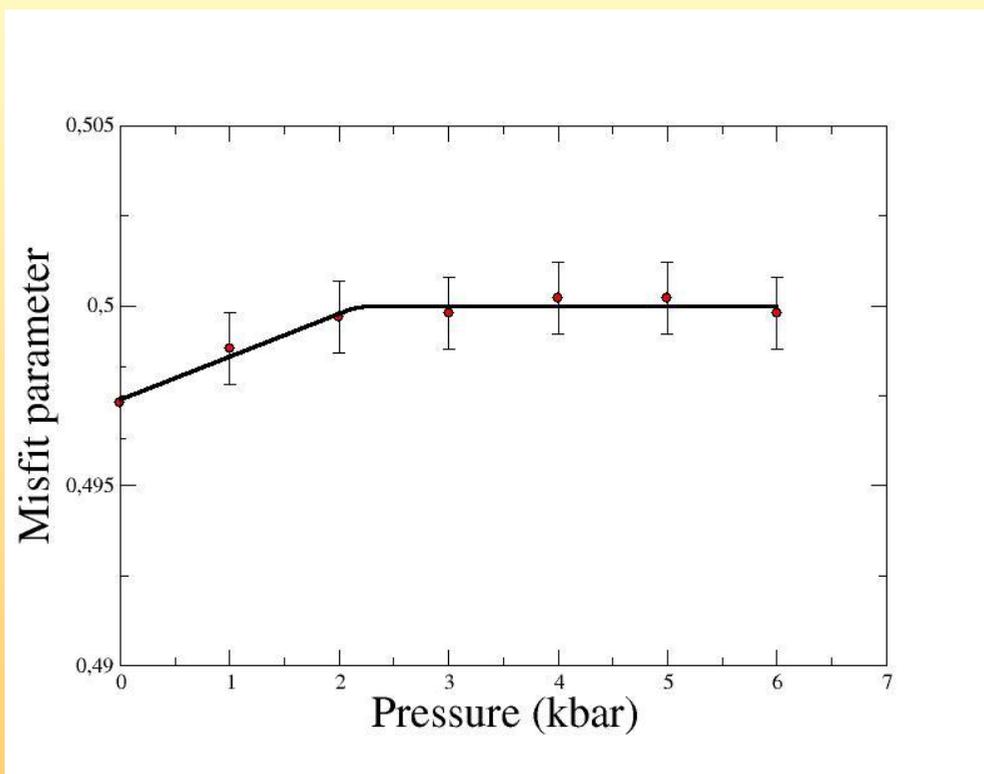
rang 4 vers rang 3

Ancrage sous pression à 60K

$C_{16}H_{34}$ -urée

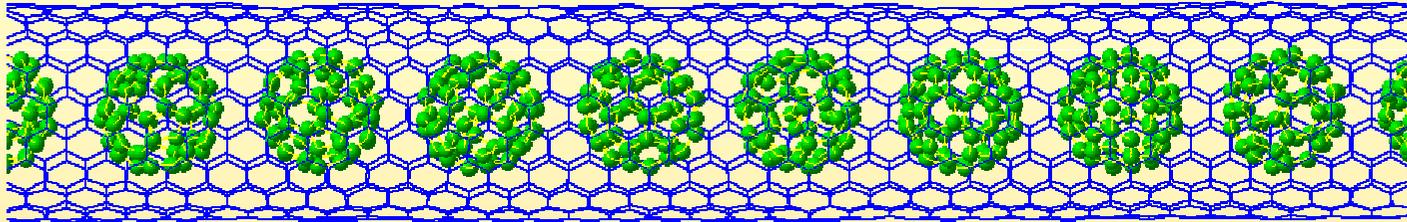
LLB

4F



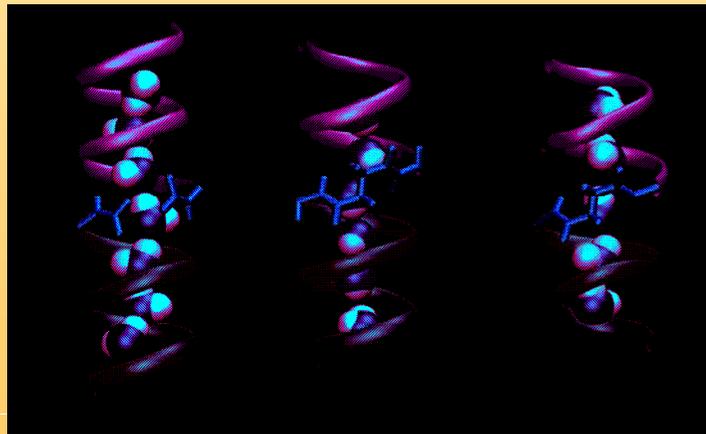
Ancrage à partir de 2Kb,
pas de décrochage visible
vers les hautes pressions

« Nanopeapods »: confinement de fullerenes dans nanotube de carbonnes



K. Hirahara et al. Phys. Rev. Lett. **85**, 5384 (2000)

Diffusion de fil d'eau confiné dans nanopores peptidiques



Aquaporine

S.M. Saparov et al. Phys. Rev. Lett. **96**, 148101 (2006)

Conclusion

- Les matériaux nanoporeux sont des systèmes modèles pour l'étude des propriétés physiques sub-nanométriques : problème allant de la science des matériaux (confinement dans des nanotubes de carbone) à la biophysique (canaux transmembranaires).
- Les degrés de liberté donnés par l'apériodicité de ces matériaux sont nombreux donnant multiples solutions structurales.
- Le formalisme de superspace est indispensable pour décrire un composé apériodique mais aussi pour décrire ses transitions de phase.