

the text. The matrix used for the evaluation of τ' is

$$(4_z + e) = \begin{bmatrix} 1 & -1 & . \\ 1 & 1 & . \\ . & . & 2 \end{bmatrix}$$

τ'' (11) is evaluated by the same standard procedures.

References

BERTAUT, E. F. (1969). Meeting of the Commission on *International Tables*. To be published.

- BIENENSTOCK, A. & EWALD, P. P. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1251.
 COXETER, H. S. M. & MOSER, W. O. J. (1965). *Generators and Relations for Discrete Groups*. Berlin: Springer.
 HENRY, N. F. M. & LONSDALE, K. (1952). *International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
 JASWON, M. A. (1965). *Introduction to Mathematical Crystallography*. New York: Elsevier.
 KOSTER, G. F. (1957). *Solid State Physics*, **5**, 174.
 ZACHARIASEN, W. H. (1945). *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*. New York: John Wiley.

Acta Cryst. (1970). **A26**, 411

Diffraction des Electrons par les Cristaux Moléculaires.

I. Effet de Diffraction Moléculaire

PAR PHILIPPE AUDIT

Université de Metz, Ile du Sauley, 57-Metz, France

(Reçu le 18 septembre 1969)

A formulation of the scattered intensity from molecular crystals explains the appearance of a molecular scattering effect at large scattering-parameter values.

Introduction

La détente d'un gaz dans le vide peut provoquer un phénomène de condensation, qui permet dans certaines conditions de former un jet moléculaire constitué par des cristaux (Audit & Rouault, 1967; Audit, 1969). Disposant ainsi dans le vide d'une sorte de poudre de cristaux moléculaires de tailles variables, on peut étendre à l'étude des cristaux les méthodes expérimentales classiques de diffraction électronique par les gaz. On parvient alors, en raison des valeurs de la longueur d'onde λ et du facteur de diffusion $f(s)$ des électrons rapides, à mesurer l'intensité diffractée pour des valeurs du paramètre de diffraction s ($s = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$; θ est l'angle des vecteurs d'onde incidente et diffusée), très supérieures aux valeurs accessibles par la diffraction des rayons X, qui est couramment utilisée pour l'étude des cristaux moléculaires.

Pour les valeurs autorisées du paramètre s , c'est à dire pour les valeurs inférieures au diamètre de la sphère d'Ewald $s_{\max} = 4\pi/\lambda$, l'influence des vibrations thermiques sur les diagrammes de rayons X se traduit, dans l'approximation élastique, par une atténuation des réflexions de Bragg. Par contre pour des électrons de 50 keV ($s_{\max} = 228 \text{ \AA}^{-1}$) l'influence des vibrations est plus rigoureuse: elle peut provoquer la disparition totale des réflexions de Bragg, qui correspondraient, aux grandes valeurs de s , à des distances interréticulaires de l'ordre de grandeur des amplitudes de vibration du réseau. Dans ce domaine de s , la diffraction collec-

tive due à la structure cristalline, peut s'effacer pour laisser apparaître une diffraction individuelle par les molécules du réseau. C'est l'apparition de cet effet de diffraction moléculaire que nous nous proposons d'expliquer.

Intensité diffractée par un cristal moléculaire

La position d'équilibre de l'atome j appartenant à la molécule m , située dans la maille élémentaire α sera définie par le vecteur:

$$\mathbf{r}_{\alpha mj} = \mathbf{r}_{\alpha} + \mathbf{r}_m + \mathbf{r}_j$$

tandis que la position à l'instant t de cet atome soumis aux vibrations sera:

$$\mathbf{r}_{\alpha mj} + \mathbf{u}_{\alpha mj}(t).$$

En théorie cinématique, pour un vecteur d'onde incident \mathbf{k}_0 , l'intensité diffractée dans la direction $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{s}$ a pour expression:

$$I(\mathbf{s}) = \sum_{\alpha\beta} \sum_{mn} \sum_{jk} f_j f_k^* \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{u}_{\alpha mj} - \mathbf{u}_{\beta nk})] \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_{\alpha mj} - \mathbf{r}_{\beta nk})]. \quad (1)$$

Les indices de sommation prenant les valeurs:

$$\begin{aligned} \alpha, \beta &= 1, 2 \dots N \\ m, n &= 1, 2 \dots p \\ j, k &= 1, 2 \dots q, \end{aligned}$$

pour un cristal composé de N mailles identiques, comprenant chacune p molécules semblables de q atomes.

Il est intéressant de partager l'expression (1) en trois termes distincts, représentant l'intensité diffractée par des couples d'atomes, qui appartiennent respectivement: à des mailles élémentaires différentes (I_1), à des molécules différentes de la même maille (I_2), à la même molécule (I_3):

$$I(\mathbf{s}) = I_1 + I_2 + I_3 .$$

$$I(\mathbf{s}) = \sum'_{\alpha\beta} \sum_{mn} \sum_{jk} f_{mj} f_{nk}^* \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{u}_{\alpha mj} - \mathbf{u}_{\beta nk})] \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_{\alpha mj} - \mathbf{r}_{\beta nk})]$$

$$+ \sum_{\alpha} \sum'_{mn} \sum_{jk} f_{mj} f_{nk}^* \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{u}_{\alpha mj} - \mathbf{u}_{\alpha nk})] \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_{mj} - \mathbf{r}_{nk})]$$

$$+ \sum_{\alpha} \sum_m \sum_{jk} f_{mj} f_{nk}^* \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{u}_{\alpha mj} - \mathbf{u}_{\alpha nk})] \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] . \quad (2)$$

les termes d'indices égaux sont exclus des sommes Σ' .

L'intensité mesurée expérimentalement est égale à la moyenne de l'expression (2) par rapport aux états de vibration du cristal. On peut en première approximation négliger, pour un cristal formé de petites molécules, le couplage entre les mouvements des atomes qui correspondent respectivement à des vibrations internes des molécules et à des vibrations intermoléculaires. Pour le calcul de la moyenne vibrationnelle de I_1 et I_2 , on peut supposer:

(1) les molécules rigides, c'est à dire négliger l'amplitude des vibrations intramoléculaires devant celle des vibrations intermoléculaires;

(2) les vibrations intermoléculaires harmoniques. Cette seconde hypothèse entraîne la simplification suivante:

$$\langle \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{u}_{\alpha mj} - \mathbf{u}_{\beta nk})] \rangle = \exp [-\frac{1}{2} \langle (\mathbf{s} \cdot \mathbf{u}_{\alpha mj} - \mathbf{s} \cdot \mathbf{u}_{\beta nk})^2 \rangle] .$$

D'autre part, le déplacement d'un atome dû à la superposition d'ondes planes de vecteur d'onde \mathbf{g} , est représenté par l'expression (Cochran & Pawley, 1964):

$$\mathbf{u}_{\alpha mj} = \sum_{\mathbf{g}, \gamma} A(\mathbf{g}, \gamma) \mathbf{U}_{mj}(\mathbf{g}, \gamma) \exp i[\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_{\alpha m} - \omega(\mathbf{g}, \gamma)t] ; \quad (3)$$

γ indique le mode de vibration. Notant que l'amplitude de vibration est indépendante de la maille, on est conduit pour les expressions des facteurs de Debye-Waller, en adoptant les notations de Krivoglaz (1969), où $\langle \rangle$ désigne la moyenne temporelle, aux expressions suivantes:

$$\langle (\mathbf{s} \cdot \mathbf{u}_{\alpha mj} - \mathbf{s} \cdot \mathbf{u}_{\beta nk})^2 \rangle = 2M_j + 2M_k - 2M_{\alpha mj, \beta nk}$$

$$2M_j = \langle (\mathbf{s} \cdot \mathbf{u}_{\alpha mj})^2 \rangle$$

$$M_{\alpha mj, \beta nk} = \langle (\mathbf{s} \cdot \mathbf{u}_{\alpha mj}) (\mathbf{s} \cdot \mathbf{u}_{\beta nk}) \rangle$$

$$M_{jk} = M_j + M_k .$$

D'où les expressions suivantes pour la moyenne sur les états de vibration:

$$\langle I_1(\mathbf{s}) \rangle = \sum_{\alpha\beta} \sum_{mn} \sum_{jk} f_{mj} \exp(-M_j) f_{nk}^* \exp(-M_k) \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_{\alpha mj} - \mathbf{r}_{\beta nk})] \exp M_{\alpha mj, \beta nk} \quad (4)$$

$$- \sum_{\alpha} \sum_{mn} \sum_{jk} f_{mj} \exp(-M_j) f_{nk}^* \exp(-M_k) \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_{mj} - \mathbf{r}_{nk})] \exp M_{\alpha mj, \alpha nk}$$

$$\langle I_2(\mathbf{s}) \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{mn} \sum_{jk} f_{mj} \exp(-M_j) f_{nk}^* \exp(-M_k) \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_{mj} - \mathbf{r}_{nk})] \exp M_{\alpha mj, \alpha nk}$$

$$- \sum_{\alpha} \sum_m \sum_{jk} f_{mj} \exp(-M_j) f_{nk}^* \exp(-M_k) \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \exp M_{\alpha mj, \alpha nk} . \quad (5)$$

Négligeant les processus inélastiques correspondant à un échange d'énergie électron-phonon, on prend pour l'approximation élastique:

$$M_{\alpha mj, \beta nk} = 0 .$$

D'où en introduisant le facteur de structure de la maille:

$$F(\mathbf{s}) = \sum_m \sum_j f_{mj} \exp(-M_j) \exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{mj})$$

on obtient:

$$\langle I_1(\mathbf{s}) + I_2(\mathbf{s}) \rangle = |F(\mathbf{s})|^2 \sum_{\alpha\beta} \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta})]$$

$$- Np \sum_{jk} f_j f_k \exp(-M_{jk}) \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \quad (6)$$

ou encore en fonction des vecteurs \mathbf{b} du réseau réciproque:

$$\langle I_1(\mathbf{s}) + I_2(\mathbf{s}) \rangle = Nv \sum_{\mathbf{b}} |F(\mathbf{b})|^2 \delta(\mathbf{s} - \mathbf{b})$$

$$- Np \sum_{jk} f_j f_k^* \exp(-M_{jk}) \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] . \quad (7)$$

Nous emprunterons à James (1932) l'expression de la moyenne de I_3 :

$$\langle I_3(\mathbf{s}) \rangle = Np \{ \sum_j |f_j|^2 + \sum_{jk} f_j f_k^* \exp(-\frac{1}{2} s^2 v_{jk}^2) \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \} . \quad (8)$$

L'expression totale peut donc s'écrire:

$$\langle I(\mathbf{s}) \rangle = Nv \sum_{\mathbf{b}} |F(\mathbf{b})|^2 \delta(\mathbf{s} - \mathbf{b})$$

$$+ Np \sum_{jk} f_j f_k^* [\exp(-\frac{1}{2} s^2 v_{jk}^2) - \exp(-M_{jk})] \exp [i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)]$$

$$+ Np \sum_j |f_j|^2 [1 - \exp(-2M_j)] . \quad (9)$$

L'intensité diffractée par un cristal moléculaire comprend donc trois termes :

$$\langle I(\mathbf{s}) \rangle = I'(\mathbf{s}) + I''(\mathbf{s}) + I'''(\mathbf{s}) .$$

Les termes I' et I''' sont classiques, ils représentent respectivement les réflexions de Bragg et le fond continu atomique. Au contraire l'apparition du terme I'' , est due à l'existence de deux classes de vibrations d'amplitudes très différentes dans les cristaux moléculaires. Alors que le terme I'' serait nul pour un cristal comportant un type unique de vibrations, on a ici :

$$\frac{1}{2}s^2v_{jk}^2 \langle M_{jk} \text{ et } I'' \rangle > 0 .$$

Diffraction par une cible de polycristaux moléculaires

Si on admet que l'orientation des cristaux de la cible est isotrope, la moyenne du premier terme vaut simplement (Hosemann & Bagchi, 1962) :

$$I'(s) = \frac{Nv}{4\pi s^2} \sum_b M_b |F(b)|^2 \delta(s-b) .$$

M_b est la fréquence des réflexions pour lesquelles $|b| = b = \text{constante}$.

Suivant la méthode utilisée par James (1932) pour décrire l'influence des vibrations sur la diffraction des rayons X par les molécules gazeuses, on obtient en première approximation, pour la moyenne sur les orientations du terme I'' :

$$I''(s) = Np \sum_{jk} f_j f_k^* \left[\exp \left(-\frac{s^2}{2} \Delta I_{jk}^2 \right) - \exp(-M_{jk}) \right] \frac{\sin [s \cdot |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|]}{s \cdot |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|}$$

où ΔI_{jk}^2 représente l'amplitude quadratique moyenne de vibration selon la direction d'équilibre.

L'intensité totale diffractée par un ensemble de polycristaux moléculaires a donc pour expression :

$$\begin{aligned} \langle I(s) \rangle &= \frac{Nv}{4\pi s^2} \sum_b M_b |F(b)|^2 \delta(s-b) \\ &+ Np \sum_{jk} f_j f_k^* \left[\exp \left(-\frac{s^2}{2} \Delta I_{jk}^2 \right) - \exp(-M_{jk}) \right] \frac{\sin [s \cdot |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|]}{s \cdot |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} \\ &+ Np \sum_j |f_j|^2 [1 - \exp(-2M_j)] . \end{aligned} \quad (10)$$

Les réflexions de Bragg sont représentées par le terme I' . Le terme I'' qui traduit des oscillations de l'intensité autour du fond continu atomique I''' , comporte

deux facteurs d'amortissement dépendant des amplitudes de vibration des atomes. Il est essentiel de noter que si le terme d'amortissement $\exp(-M_{jk})$ est dû aux vibrations intermoléculaires, le facteur $\exp[-(s^2/2)\Delta I_{jk}^2]$ provient uniquement des vibrations internes des molécules. Dans le cas des petites molécules l'amplitude des vibrations intermoléculaires est bien supérieure à celle des vibrations internes. Pour fixer l'ordre de grandeur des facteurs d'amortissement respectifs : à $s = 16 \text{ \AA}^{-1}$, pour des valeurs $\bar{u}_{\text{intramoléculaire}} = 0,03 \text{ \AA}$ et $\bar{u}_{\text{intermoléculaire}} = 0,2 \text{ \AA}$, on obtient des facteurs d'amortissement de 0,91 et 0,006. Dans ces conditions pour les grandes valeurs du paramètre s , le terme I' devient négligeable et l'intensité I'' est analogue à l'intensité diffractée par un ensemble de molécules indépendantes, comme cela a été mis en évidence dans le cas du dioxyde de carbone (Audit, Raoult & Farges, 1969).

Expérimentalement les oscillations (I'') se distinguent aisément des anneaux (I') et du fond continu (I'''); l'analyse de l'intensité I'' par les méthodes classiques de la diffraction par les gaz, doit permettre d'estimer l'amplitude respective des vibrations intermoléculaires et intramoléculaires.

Conclusion

Les équations (9) et (10) décrivent l'intensité électronique diffractée par les cristaux moléculaires; elles permettent d'espérer obtenir par diffraction d'électrons, une estimation de l'amplitude des vibrations intermoléculaires dans le cristal; elles révèlent en outre la possibilité d'étudier la structure des molécules appartenant à un cristal, à partir de l'intensité mesurée aux grandes valeurs de s . On retrouve ainsi le lien entre la diffraction par les cristaux et la diffraction par les molécules, qui a été introduit par l'étude des jets moléculaires condensés.

Références

- AUDIT, P. (1969). *J. Phys.* **30**, 192.
 AUDIT, P. & ROUAULT, M. (1967). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **265**, 1100.
 AUDIT, P., RAOULT, B. & FARGES, J. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 530.
 COCHRAN, W. & PAWLEY, G. (1964). *Proc. Roy. Soc.* **A 280**, 1.
 HOSEMAN, R. & BAGCHI, S. (1962). *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. Amsterdam: North Holland.
 JAMES, R. W. (1932). *Z. Phys.* **33**, 737.
 KRIVOGLAZ, M. (1969). *Theory of X-rays and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals*. New York: Plenum Press.