

## Références

- BACHMANN, H. G. & ZEMANN, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 747.  
 BACON, G. E. (1962). *Neutron Diffraction*. Oxford: Clarendon Press.  
 BYSTRÖM, A. (1944). *Ark. Kemi. Min. Geol.* **B16**, (14).  
 BYSTRÖM, A. (1947). *Ark. Kemi. Min. Geol.* **A25**, (13).  
 BYSTRÖM, A. & EVERS, L. (1950). *Acta Chem. Scand.* **4**, 613.  
 CLARK, G. L., SCHIELTZ, N. C. & QUIRKE, T. T. (1937). *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 2305.  
 COLBY, M. V. & LACOSTE, L. J. B. (1933). *Z. Kristallogr.* **84**, 299.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 154.  
 DICKENS, B. (1965). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1503.  
 DICKENS, B. & WILLIS, B. T. M. (1963). AERE Report R 4410, UKAEA, Harwell, Berkshire.  
 FRONDEL, C. & BARNES, J. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 562.  
 GROSS, S. T. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1168.  
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 969.  
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1356.  
 KAY, M. I. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 80.  
 LECIEJEWICZ, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1304.  
 LECIEJEWICZ, J. (1965). *Z. anorg. Chem.* **336**, 104.  
 MØLLER, C. K. (1954). *Acta Chem. Scand.* **8**, 81.  
 NARAY-SZABO, I. & ARGAY, G. (1964). *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **40** (3), 283.  
 PAULING, L. (1929). *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1010.  
 PAULING, L. (1930). *Z. Kristallogr.* **75**, 128.  
 SHIRANE, G., PEPINSKY, R. & FRAZER, B. C. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 131.  
 STERNS, M. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 264.  
 WELLS, A. F. (1962). *Structural Inorganic Chemistry*. London: Oxford Univ. Press.  
 WHITE, W. B. & ROY, R. (1964). *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**, 242.  
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.  
 ZASLAVSKI, A. I., KONDRASHOV YU. D. & TOLKACHEV, S. S. (1950). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **75**, 559.  
 ZASLAVSKI, A. I. & TOLKACHEV, S. S. (1952). *Zh. Fiz. Khim. SSSR*, **26**, 743.

*Acta Cryst.* (1970). **A26**, 510

## Sesquioxyde de Plomb, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. II. Etude de la Dilatation Thermique d'un Monocristal

PAR J. BOUVAIST ET D. WEIGEL

*Laboratoire de Chimie Générale B, Faculté des Sciences, Rennes, France*

(Reçu le 23 juin 1969)

The thermal expansion of Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been determined by X-ray diffraction in the temperature range 22–160°C. The linear coefficients of the thermal expansion tensor, calculated by least-squares analysis of experimental data, are:  $\alpha_1 = 8.6 \pm 0.5$ ,  $\alpha_2 = 21.9 \pm 0.3$ ,  $\alpha_3 = 18.0 \pm 0.5$  (all  $10^{-6} \text{C}^{-1}$ );  $\psi = (\alpha, \alpha_1) = -28^\circ 20' \pm 2^\circ$ . The anisotropy of thermal expansion is explained, in agreement with the structure found for Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, by interionic repulsions between Pb<sup>4+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions.

### Détermination expérimentale des coefficients de dilatation thermique

Afin de mesurer les coefficients de dilatation thermique  $\alpha_{hkl}$  d'un monocristal de Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nous avons utilisé le montage schématisé sur la Fig. 1. Un monocristal de Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> collé à l'Araldite sur une tige de verre est monté sur une tête goniométrique placée au centre *A* d'un goniomètre C.G.R. Thêta 60 équipé d'un monochromateur et d'un compteur proportionnel *G*. L'axe [*u v w*] de la zone étudiée coïncide avec l'axe de rotation du goniomètre. Le cristal et le compteur sont alors placés dans la position pour laquelle il y a diffraction des rayons X sur le plan (*hkl*) appartenant à la zone considérée.

On chauffe alors le cristal par convection à la température désirée, en envoyant sur le cristal un courant d'azote chauffé par passage sur une résistance électrique. On cherche alors la nouvelle position du compteur et du cristal pour laquelle on observe la réflexion *hkl*. La température du cristal est mesurée à l'aide d'un

thermocouple Chromel-Alumel (*C*). Si  $\Delta\theta$  est l'accroissement de l'angle  $\theta$  de Bragg relatif à la réflexion *hkl* correspondant à un accroissement  $\Delta T$  de la température du cristal, le coefficient de dilatation  $\alpha_{hkl}$  du cristal dans la direction [*hkl*]\*, normale au plan (*hkl*), est:

$$\alpha_{hkl} = \Delta d_{hkl} / d_{hkl} \cdot \Delta T = -\cot g \theta (\Delta\theta / \Delta T), \quad (1)$$

$\alpha$  étant petit c'est l'imprécision  $\delta(\Delta\theta)$  sur la mesure de  $\Delta\theta$  qui limite la précision de  $\alpha$ . C'est pour cela que nous avons choisi un accroissement  $\Delta T$  de l'ordre de 140°C (22 à 160°C) qui permet d'obtenir, sur les réflexions d'ordre élevé, des accroissements  $\Delta\theta$  appréciables, de l'ordre de 20/100° (2 $\theta$ ), sans risquer de dilater la goniomètre (Lonsdale, 1962) ni de détruire le monocristal de Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> métastable à la pression atmosphérique.

Nous avons effectué deux séries d'expériences correspondant à deux orientations du cristal: les axes de zone choisis ont été les rangées [010] pour la zone (*h0l*) et [100] pour la zone (*0kl*). Les températures initiales

et finales étaient en moyenne respectivement  $22 \pm 1$  et  $160 \pm 5^\circ\text{C}$ . La longueur d'onde utilisée était  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .

Les résultats obtenus sont reportés dans les deux premières colonnes du Tableau 1.

Tableau 1. Coefficients de dilatation thermique de  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  observés et calculés

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$\alpha_{\text{obs}} \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_{\text{calc}} \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta = (\alpha_{\text{calc}} - \alpha_{\text{obs}}) \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
0	6	0	21.80	21.85	0.05
0	3	6	18.10	17.51	-0.59
0	4	4	19.40	19.47	0.07
0	2	7	16.1	16.51	0.41
0	0	7	16.2	15.85	-0.35
6	0	0	15.8	16.04	0.24
8	0	$\bar{2}$	14.2	14.21	0.01
8	0	$\bar{4}$	11.9	11.80	-0.10
8	0	$\bar{8}$	8.6	8.64	0.04
4	0	$\bar{8}$	10.0	10.31	0.31
4	0	2	18.3	17.68	-0.62
2	0	6	17.1	17.37	0.27

Détermination des éléments du tenseur de dilatation et de la quadrique représentative

On sait que si l'on élève uniformément la température d'un cristal d'une quantité  $\Delta T$ , ce cristal subit une déformation homogène déterminée par les éléments du tenseur symétrique de rang 2 ( $\epsilon_{ij}$ ), selon la relation:

$$(\epsilon_{ij}) = (\alpha_{ij}) \Delta T, \tag{2}$$

$\alpha_{ij}$  étant le tenseur symétrique de rang 2 caractérisant la dilatation thermique. Par suite il existe trois coefficients principaux et trois directions principales de dilatation. Selon ces directions les déformations sont  $\epsilon_1 = \alpha_1 \Delta T$ ,  $\epsilon_2 = \alpha_2 \Delta T$  et  $\epsilon_3 = \alpha_3 \Delta T$ , et l'équation de la quadrique de dilatation thermique par rapport à ses axes principaux est:

$$\alpha_1 x_1^2 + \alpha_2 x_2^2 + \alpha_3 x_3^2 = 1. \tag{3}$$

Pour un cristal appartenant au groupe ponctuel  $2/m$ , le principe de Neumann impose à la quadrique d'avoir les éléments de symétrie de ce groupe (Nye, 1961). Il en résulte que l'axe binaire 2 coïncide avec une des directions principales et que le miroir  $m$  qui lui est perpendiculaire contient les deux autres.

Dans le repère orthonormé  $Ox_1 x_2 x_3$  où  $Ox_1$  coïncide avec  $\mathbf{a}$  et  $Ox_2$  avec  $\mathbf{b}$ , le tenseur  $\alpha$  ne dépend alors que de 4 éléments et peut être écrit sous la forme matricielle suivante:

$$\mathbf{M}_1 = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & \alpha_{31} \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ \alpha_{31} & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}. \tag{4}$$

Pour une direction normale au plan ( $hkl$ ) on doit observer une dilatation  $A_{hkl}$  telle que:

$$A_{hkl} = \alpha_{11}b_1 + \alpha_{22}b_2 + \alpha_{33}b_3 + \alpha_{31}b_4$$

où les coefficients  $b$  sont des fonctions connues de  $\bar{a}$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ ,  $h$ ,  $k$  et  $l$  (Nye, 1961). Pour déterminer  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{33}$ ,  $\alpha_{31}$  il faut donc au minimum quatre équations de

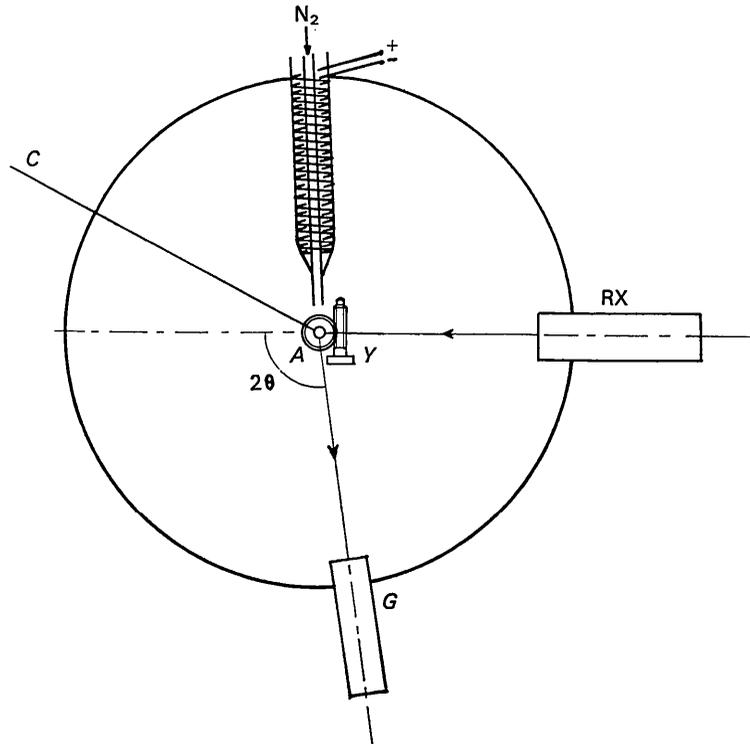


Fig. 1. Montage expérimental.

ce type relatives à quatre directions de l'espace indépendantes.

Si on dispose de  $n$  observations  $A_1 \dots A_n$  de la dilatation dans  $n$  directions connues ( $n > 4$ ) on a à résoudre un système linéaire redondant qui s'écrit sous la forme matricielle:

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ b_{n1} & b_{n2} & b_{n3} & b_{n4} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \alpha_{11} \\ \alpha_{22} \\ \alpha_{33} \\ \alpha_{31} \end{pmatrix}$$

soit

$$(\mathbf{A}_{\text{obs}}) = (\mathbf{B}) (\boldsymbol{\alpha}).$$

Pout utiliser au mieux cet excès d'information nous cherchons à déterminer la matrice  $\boldsymbol{\alpha}$  telle que la quantité:

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^n p_i (A_{i\text{calc}} - A_{i\text{obs}})^2 = \sum_{i=1}^n p_i A_i^2$$

soit minimum où  $p_i$  est le poids statistique de la mesure  $A_i$ .

Cette condition classique de 'moindres carrés' conduit à la solution:

$$\boldsymbol{\alpha} = (\mathbf{B}_t \mathbf{P} \mathbf{B})^{-1} \mathbf{B}_t \mathbf{P} \mathbf{A} \quad (5)$$

où  $\mathbf{B}_t$  est la matrice transposée de la matrice  $\mathbf{B}$  et où  $\mathbf{P}$  est la matrice des poids

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} p_1 & 0 & 0 \\ 0 & p_2 & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & p_n \end{pmatrix}$$

On peut alors connaître la matrice des erreurs  $\Delta$  caractérisant la précision des mesures par

$$\Delta = \mathbf{B} \boldsymbol{\alpha} - \mathbf{A}. \quad (6)$$

Les relations matricielles (5) et (6) permettent de déterminer les valeurs de  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{33}$ ,  $\alpha_{31}$  caractérisant l'ellipsoïde des dilatations dans le repère  $Ox_1, Ox_2, Ox_3$ , et les écarts-types relatifs à ces coefficients tensoriels. Pour passer de la matrice  $\mathbf{M}_1$  (4) à la matrice

$$\mathbf{M}_2 = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix}$$

caractérisant l'ellipsoïde des dilatations rapporté à ses axes principaux il suffit alors d'effectuer une rotation  $\psi$  autour de l'axe  $Ox_2$  faisant passer du trièdre  $Ox_1, x_2, x_3$  au trièdre  $OX_1, x_2, X_3$ , où  $X_1, X_2, X_3$  sont les axes principaux de dilatation. Si  $\psi$  est l'angle  $(Ox_1, OX_1)$ , Mohr a montré que l'on pouvait calculer  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  et  $\psi$  par les formules suivantes (Nye, 1961):

$$\alpha_1 = (\alpha_{11} + \alpha_{33})/2 - r \quad (7)$$

$$\alpha_3 = (\alpha_{11} + \alpha_{33})/2 + r \quad (8)$$

avec

$$r^2 = (\alpha_{33} - \alpha_{11})^2/4 + \alpha_{31}^2 \quad (9)$$

et

$$\text{tg } 2\psi = 2|\alpha_{31}|/(\alpha_{11} - \alpha_{33}). \quad (10)$$

Un programme de calcul a été écrit en FORTRAN II et exécuté sur ordinateur IBM 1620 suivant la méthode de calcul exposée ci-dessous. Le schéma de pondération utilisé est tel que  $p_i = 1/\sigma_{A_i}^2$  où  $\sigma_{A_i}^2$  est la variance de  $A_i$ . Nous avons estimé cette variance en supposant que les erreurs faites dans la mesure des  $A_i$  n'étaient dues qu'aux imprécisions relatives à la mesure des angles de Bragg  $\theta_i$ . On a alors  $p_i = k \text{tg}^2 \theta_i$ , où  $k$  est une constante. Les écarts-types relatifs aux quatre coefficients de la matrice  $\mathbf{M}_1$  sont calculés par des formules dérivées de celles proposées par Cruickshank (1961). Les coefficients tensoriels caractérisant, dans le repère  $Ox_1, x_2, x_3$ , la quadrique de dilatation thermique de  $Pb_2O_3$  entre 22 et 160 °C sont reportés dans le Tableau 2. Les valeurs des trois coefficients principaux de dilatation par rapport aux axes cristallographiques sont déduites des valeurs précédentes par application des formules (7) (8) (9) (10) (Tableau 2). On trouvera dans le Tableau 1 la liste des coefficients de dilatation observés ( $\alpha_{\text{obs}}$ ) et calculés ( $\alpha_{\text{calc}}$ ) pour les directions normales aux douze plans  $(hkl)$  considérés. La dernière colonne du Tableau 1 montre que l'erreur expérimentale est de l'ordre de 2 à 3% sur l'ensemble des 12 données.

Tableau 2. Valeurs des coefficients tensoriels de la dilatation thermique de  $Pb_2O_3$  entre 22 et 160 °C (tous les  $\alpha$  sont exprimés en  $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )

axes $Ox_1x_2x_3$	axes $OX_1X_2X_3$
$\alpha_{11} = 10.7 \pm 0.2$	$\alpha_1 = 8.6 \pm 0.5$
$\alpha_{22} = 21.9 \pm 0.3$	$\alpha_2 = 21.9 \pm 0.3$
$\alpha_{33} = 15.85 \pm 0.2$	$\alpha_3 = 18.0 \pm 0.5$
$\alpha_{31} = 3.9 \pm 0.2$	$\psi = -28^\circ 20' \pm 2^\circ$

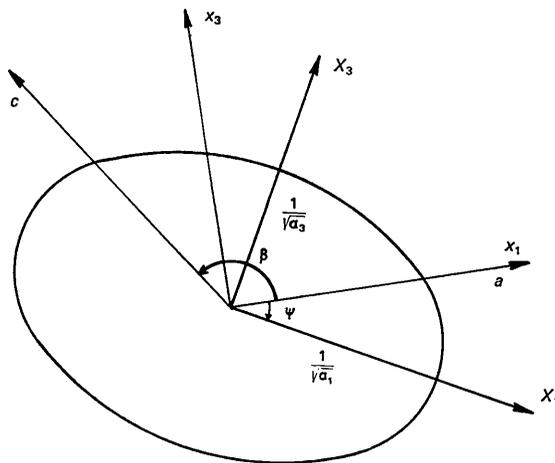


Fig. 2. Projection de l'ellipsoïde de dilatation thermique sur (010).

### Interprétation des résultats

L'étude précédente montre qu'il y a deux directions principales de grande dilatation dans la structure de

l'oxyde  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ :  $\vec{OX}_2$  ( $\alpha_2 = 21,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) et  $\vec{OX}_3$  ( $\alpha_3 = 18,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) et une direction principale de faible

dilatation:  $\vec{OX}_1$  ( $\alpha_1 = 8,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Le principe de Neumann implique que l'une des directions principales de dilatation coïncide avec l'axe binaire  $b$  et que les deux autres soient situées dans le plan (010). Mais les valeurs des différents coefficients principaux de dilata-

tion,  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  ainsi que l'orientation de  $\vec{OX}_1$  et  $\vec{OX}_3$  dans le plan (010) ne dépendent que de la direction et de l'intensité des forces interatomiques dues à l'augmentation de l'agitation thermique des atomes.

L'étude de la structure cristalline de  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  permet de donner une explication simple de l'anisotropie très marquée de la dilatation thermique de cet oxyde.

On peut penser que les répulsions entre les ions  $\text{Pb}^{4+}$  les plus proches joueront un rôle prépondérant dans l'explication du phénomène de dilatation thermique; en effet en raison de leurs charges élevées les paires d'ions  $\text{Pb}^{4+}-\text{Pb}^{4+}$  sont les paires 'les plus répulsives' de la structure  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ; ce sont elles qui donnent les contributions positives les plus fortes au potentiel coulombien  $\sum (q_i q_j / r_{ij})$ . On devra considérer ensuite les répulsions entre les ions  $\text{Pb}^{4+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ , puis entre les ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{O}^{2-}$  et enfin entre les ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ .

Nous avons vu (Bouvaist & Weigel, 1970) que les ions  $\text{Pb}^{4+*}$  étaient disposés dans des canaux distincts parallèles à l'axe  $b$ : les vecteurs  $\text{Pb}^{4+}-\text{Pb}^{4+}$  les plus courts (3,30 Å) forment des chaînes en zigzag parallèles à l'axe  $b$  et représentées en pointillés sur la Fig. I. 3 †. Tous les vecteurs joignent des ions  $\text{Pb}^{4+}$  appartenant à des octaèdres  $\text{PbO}_6$  voisins ayant en commun une arête. Il est donc prévisible que les forces de répulsion entre ces ions  $\text{Pb}^{4+}$  très proches déjà apparentes à la température ambiante (cf. Bouvaist & Weigel, 1970) soient accrues notablement par l'agitation thermique et entraînent une dilatation maximum dans la direction moyenne des vecteurs  $\text{Pb}^{4+}-\text{Pb}^{4+}$  les plus courts

qui est précisément l'axe  $b$  (ou  $\vec{OX}_2$ ).

La deuxième direction principale de grande dilata-

tion est  $\vec{OX}_3$  ( $\alpha_3 = 18,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) avec ( $\vec{OX}_3, \mathbf{a}$ ) =  $\pi/2 + \psi = 61^\circ 40'$ ). Le principe de Neumann impose qu'elle se trouve dans le plan (010), mais il ne fixe pas son orientation dans le plan. Il est intéressant de remarquer qu'elle coïncide approximativement avec le vecteur  $\mathbf{V}$  joignant les ions  $\text{Pb}^{4+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  les plus proches dans le plan (010). (cf. Fig. I.2) [ $(\mathbf{V}, \mathbf{a}) = 63 \pm 1^\circ$  et  $|\mathbf{V}| = 3,68 \text{ Å}$ ]. Le vecteur  $\mathbf{V}$  lie un ion  $\text{Pb}^{2+}$  et un ion  $\text{Pb}^{4+}$

\* Ceci est vrai aussi pour les 'ions'  $\text{Pb}^{2+}$ .

† Nous faisons précéder du chiffre I toutes les références relatives à l'article par Bouvaist & Weigel (1970).

qui ont une arête de leurs polyèdres de coordination respectifs en commun  $[\text{O}(2a)\text{O}(3c)]$ ,\* de même que les ions appartenant aux paires  $\text{Pb}^{4+}-\text{Pb}^{4+}$  les plus répulsives et responsables de la dilatation maximum dans

direction  $\vec{OX}_2$  (axe  $b$ ). On trouve donc là un exemple supplémentaire montrant la validité de la troisième loi de Pauling relative aux structures ioniques; elle stipule en effet que le partage d'arêtes ou de faces de polyèdres de coordination s'oppose à la stabilité des structures ioniques en raison de la répulsion entre les ions centraux des polyèdres. Les résultats que nous avons obtenus permettent de penser qu'on pouvait en déduire une autre loi relative à la dilatation des structures ioniques à basse symétrie.

Dans les limites imposées par le principe de Neumann il semble qu'on puisse prévoir les directions principales de la quadrique de dilatation thermique en cherchant les paires d'ions ( $i, j$ ) 'les plus répulsives' (c'est à dire celles pour lesquelles  $q_i q_j / r_{ij}$  est positif et maximum). Celles-ci correspondront en général aux ions centraux de polyèdres de coordination mettant en commun, de préférence et dans l'ordre, une face, une arête ou un sommet. Les directions joignant de telles paires d'ions sont alors celles pour lesquelles les forces de répulsions sont les plus fortes et elles correspondent aux directions de plus grande dilatation de la structure. Si un ion appartient à plusieurs paires de 'répulsions maximum' il y a lieu de considérer la résultante des forces de répulsion auxquelles il est soumis (cas des ions  $\text{Pb}^{4+}$  de la structure du sesquioxyde  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ).

### Remarque

Si la structure n'est pas triclinique certaines directions principales et certaines valeurs des coefficients de dilatation thermique sont fixées par le principe de Neumann; pour déterminer qualitativement les directions et les valeurs relatives des coefficients qui restent indéterminés il faut alors associer à chaque paire répulsive les paires déduites de la précédente par les éléments de symétrie et considérer la direction et l'intensité des forces répulsives résultantes.

### APPENDICE

On peut exploiter différemment les mesures expérimentales de dilatation et chercher à déterminer la valeur des paramètres de la maille à  $160^\circ\text{C}$ . Connaissant en effet les paramètres de la maille à  $22^\circ\text{C}$  (Tableau I.1) il est possible de calculer les  $d_{hkl}$  à  $160^\circ\text{C}$  pour les

\* On peut noter que la contribution des répulsions entre les ions  $\text{O}^{2-}$  situés dans les plans semicompacts parallèles à (201) (Fig. 1.5) doit se traduire par une dilatation prépondérante dans la direction  $[201]^*$ ; cette direction faisant un angle de

$10 \pm 2^\circ$  avec  $\vec{OX}_3$ , on peut donc supposer que la dilatation importante dans la direction  $\vec{OX}_3$  est due aux répulsions combinées des ions  $\text{Pb}^{4+}-\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$ .

douze plans  $hkl$  du Tableau 1:

$$d_{hkl}(160^\circ\text{C}) = d_{hkl}(22^\circ\text{C}) + \Delta T \cdot (\alpha_{\text{obs}}).$$

Ensuite, à l'aide du programme des moindres carrés utilisé dans l'article de Bouvaist & Weigel (1970), on peut trouver les paramètres de la maille à 160°C:

$$T = 160^\circ\text{C}; a = 7,826 \pm 0,003; b = 5,644 \text{ \AA} \pm 0,003; \\ c = 8,477 \pm 0,003 \text{ \AA}; \beta = 124^\circ 44' \pm 5'.$$

Il est alors possible de calculer les coefficients de dilatation  $\alpha_{hkl}$  pour tous les plans ( $hkl$ )

$$\alpha_{hkl}(\text{calc}) = \Delta d_{hkl} / d_{hkl} \Delta T.$$

Nous avons trouvé un accord entre  $\alpha_{\text{calc}}$  et  $\alpha_{\text{obs}}$  aussi bon que par la première méthode. Cependant cette

deuxième méthode à le désavantage de ne pas fournir les coefficients principaux de dilatation et leurs écarts-types, et aussi d'utiliser des mesures relatives  $\Delta\theta$  pour calculer  $d_{hkl}$  (160°C). C'est pour ces raisons que nous avons préféré la première méthode et que nous conseillons vivement son utilisation.

#### Références

- BOUVAIST, J. & WEIGEL, D. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 501.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). In *Computing Methods in Crystallography*. Oxford: Pergamon Press.  
 LONSDALE, K. (1962). In *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.  
 NYE, J. F. (1961). *Propriétés Physiques des Cristaux*. Paris: Dunod.

*Acta Cryst.* (1970). **A26**, 514

## The Determination of the Atomic Scattering Factor of Germanium by a Pendellösung Method

BY E. PERSSON, E. ZIELIŃSKA-ROHOZIŃSKA\* AND L. GERWARD

*Department of Physics, Chalmers University of Technology, Fack, S-402 20 Göteborg 5, Sweden*

(Received 15 September 1969 and in revised form 17 November 1969)

The atomic scattering factor of germanium has been obtained from measurements of the Pendellösung period in wedge-shaped single crystals with a three-crystal X-ray spectrometer. For the 220 reflexion the value is  $23.78 \pm 0.35$ , in good agreement with the theoretical value of 23.76. Fine structure in the profile of the rocking curves has been observed in thickness regions close to Pendellösung minima.

### Introduction

Several authors have used the Pendellösung technique to measure the atomic scattering factor of quartz (Kato & Lang, 1959), of silicon (Hattori, Kuriyama, Katagawa & Kato, 1965; Hart, 1966; Hart & Milne, 1969; Hattori & Kato, 1966; Kato & Tanemura, 1967; Yamamoto, Homma & Kato, 1968) and of germanium (Batterman & Patel, 1968).

In this work Pendellösung measurements of the atomic scattering factor of wedge-shaped germanium single crystals were performed with a three-crystal X-ray spectrometer. In order to obtain the depth periodicity of the diffracted intensity, measurements of rocking curves were made for various crystal thicknesses.

The appearance of a fine structure in the profile of the rocking curves has been observed for thin silicon crystals (Kohra & Kikuta, 1968; Kikuta & Kohra, 1968; Lefeld-Sosnowska & Malgrange, 1968). We have

observed a similar phenomenon for a thin germanium crystal.

### Theory

The plane wave dynamical theory of X-ray diffraction in perfect crystals which has been developed by von Laue (1960) gives the following formula for the intensity of the reflected beam for the symmetric Laue case and for a centrosymmetric crystal:

$$R = \frac{\exp(-\mu_0 D / \gamma_0)}{4 \cosh^2 v_r} \{ \exp(\sigma'' D) + \exp(-\sigma'' D) - 2 \cos [2\pi k D (\delta_{1r} - \delta_{2r})] \} \quad (1)$$

where, according to von Laue's notation and under the condition that  $\chi_{rh} \gg \chi_{ih}$ ,

$$\sigma'' = \frac{4\pi k C \chi_{rh} \chi_{ih}}{\gamma_0 \left\{ \left( \frac{\beta_r}{C} \right)^2 + 4\chi_{rh}^2 \right\}^{1/2}},$$

$$\delta_{1r} - \delta_{2r} = \frac{C}{2\gamma_0} \left\{ \left( \frac{\beta_r}{C} \right)^2 + 4\chi_{rh}^2 \right\}^{1/2},$$

\* On leave from the Institute of Experimental Physics, University of Warsaw, Warsaw, Poland.