

I am grateful to Profs R. Langridge, S. M. Goldfeld, R. E. Quandt and H. F. Trotter, and Dr M. E. Lesk for helpful discussions, Mrs B. Y. Lin for expert technical assistance, Professor D. M. Rosenthal for advice on digital techniques, Drs E. Huber and P. Huber for critical readings of the manuscript, and Professor A. M. Geoffrion for kindly supplying a copy of his Boolean programming code. This work was supported by National Institutes of Health, U.S. Public Health Service research grant GM-16539, and U.S. National Science Foundation research grant GB-7857. Also, this work made use of computer facilities supported in part by National Science Foundation grants NSF-GJ-34 and NSF-GU-3157.

References

- BALAS, E. (1965). *Operations Research*, **13**, 517.
 BALINSKI, M. L. & SPIELBERG, K. (1965). *Progress in Operations Research*, Vol. III, p. 195. Edited by J. ARONOF-SKY. New York: John Wiley.
- BYRNE, J. L. & PROLL, L. G. (1969). *Comp. J.* **12**, 381.
 DAKIN, R. J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 2112.
 FREEMAN, H. C., SIME, J. G., BENNET, J. M., DAKIN, R. & GREEN, D. (1963). *Symposium on Crystallographic Computation Methods*, I. U. Cr., Rome, 1963.
 GEOFFRION, A. M. (1967). *SIAM Review*, **9**, 178.
 GEOFFRION, A. M. (1969). *Operations Research*, **17**, 437.
 GEOFFRION, A. M. & NELSON, A. B. (1968). *User's Instructions for 0-1 Integer Linear Programming Code RIP30C*. Memorandum RM-5627-PR, May 1968. The Rand Corporation.
 GUE, R. L., LIGGETT, J. C. & CAIN, K. C. (1968). *Commun. Assoc. for Comp. Mach.* **11**, 837.
 HAMMER (IVANESCU), P. L. & RUDEANU, S. (1968). *Boolean Methods in Operations Research and Related Areas*, New York: Springer-Verlag.
 MACLEOD, I. D. G. (1970). *IEEE Trans. on Computers*, **C-19**, pp. 160, 851.
 ROCHKIND, M. M. (1970). *IEEE Trans. on Computers*, **C-19**, 270.
 ROHRER, D. C. & SUNDARALINGAM, M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 546.
 ROTH, R. (1970). *J. Assoc. Comp. Mach.* **17**, 303.

Acta Cryst. (1972). **A28**, 59

Bestimmung der Änderung der Gitterkonstanten und des Anisotropen Debye–Waller-Faktors von Graphit mittels Neutronenbeugung im Temperaturbereich von 25°C bis 1850°C*

VON A. LUDSTECK†

Physik-Department der Technischen Hochschule, München, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 10. Juli 1970 und wiedereingereicht am 12. Januar 1971)

With a double-axis spectrometer the neutron-scattering cross section $d\sigma/d\Omega$ of polycrystalline graphite has been measured as a function of temperature. The elastic coherent scattering yielded the variations of the lattice constants for the directions parallel and perpendicular to the c axis of the hexagonal graphite lattice. For these lattice directions also the Debye–Waller factors have been determined and from them the mean-square vibration amplitudes of the atoms and the effective Debye temperatures have been calculated.

Einleitung und theoretische Grundlagen

Die Dynamik des Kristallgitters von Graphit wurde bisher meist nur theoretisch untersucht, da viele Experimente, z.B. die Messung von Dispersionskurven, durch das Fehlen von Graphit-Einkristallen erschwert oder unmöglich sind. Auch die Debye–Waller-Faktoren von Graphit wurden fast ausschliesslich indirekt aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wär-

me bestimmt. Berechnungen der Debye–Waller-Faktoren aus der Änderung der Intensität der elastisch kohärenten Streuung über einen grossen Temperaturbereich wurden bisher nicht durchgeführt. Für diese Methode ist ein präzises Neutronen-Pulverspektrometer besonders gut geeignet, da mit dieser Apparatur auch am Polykristall die Intensitäten der elastischen Streuung für Impulsüberträge in den beiden ausgezeichneten Richtungen des Graphitgitters getrennt gemessen werden können. Ausserdem kann man mit Neutronenspektrometern höhere Proben Temperaturen erreichen als bei Messung mit Röntgenstrahlen.

Graphit kristallisiert in einem nach ihm benannten hexagonalen Gitter (Bernal, 1924; Wyckoff, 1963) mit 4 Atomen je Elementarzelle, deren Koordinaten (000), $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$, $(00\frac{1}{2})$ und $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2})$ sind.

Die primitiven Translationsvektoren des Gitters

* Auszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertation: *Messung des einfach-differentiellen Neutronenstreuquerschnittes von polykristallinem Graphit im Temperaturbereich von 25°C bis 1850°C*, von Dipl.-Ing. Alexander Ludsteck (Tag der Promotion: 20. Februar 1969).

† Gegenwärtige Adresse: Siemens AG, 8 München 80, Balanstrasse 73, Deutschland.

haben die Werte:

$$|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a = (2,4612 \pm 0,0001) \text{ \AA}$$

und

$$|\mathbf{c}| = (6,7079 \pm 0,0007) \text{ \AA}.$$

Der Winkel zwischen \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 ist 120° , die Winkel zwischen \mathbf{a}_1 bzw. \mathbf{a}_2 und \mathbf{c} sind 90° .

Da bei polykristallinem Graphit wegen der starken Gitterstörungen die Mikrokristalle sehr klein sind, ist die gesamte vom Reflex $\tau(hkl)$ elastisch kohärent gestreute Intensität ΔI (Debye-Scherrer-Aufnahme) gegeben durch (vergl. z.B. Guinier, 1963):

$$\Delta I = I_0 \frac{(2\pi)^2 V_c^{-2} F^2(hkl) \exp\{-2W(hkl)\}}{2k^2 |\tau(hkl)|} \times N_K N_0 V_c v. \quad (1)$$

In Gleichung (1) bedeuten I_0 die Intensität des monochromatischen Strahls in Neutronen/sek, N_0 bzw. N_K die Zahl der Elementarzellen je Kristallit bzw. die Zahl der Kristallite im Strahl und V_c das Volumen der Elementarzelle. $N_K N_0 V_c$ ist also gleich dem Kristallvolumen im Neutronenstrahl. $F^2(hkl)$ ist der Strukturfaktor des Gitters und \mathbf{k} der Wellenzahlvektor des Neutrons. Der Ortsvektor des Punktes (hkl) im reziproken Gitter ist mit $\tau(hkl)$ bezeichnet. v gibt die Multiplizität des Reflexes hkl an. Die Temperaturabhängigkeit der gestreuten Intensität ΔI beschreibt der Debye-Waller-Faktor $\exp\{-2W(hkl)\}$.

Für ein monoatomares Gitter mit 4 Atomen je

Elementarzelle besteht zwischen der vom Atom m einer Zelle ($m=1$ bis 4) gestreuten Amplitude und der Temperatur folgender Zusammenhang (vergl. z.B. Gurvich & Tarasov, 1968):

$$\begin{aligned} \exp(-W_m) &= \exp\left\{-\frac{1}{2} \langle |\mathbf{k} \mathbf{u}_m(t)|^2 \rangle_T\right\} \\ &= \exp\left\{-\frac{1}{N_c} \sum_{\lambda}^{12N_c} \frac{\hbar |\mathbf{k} \mathbf{e}_m^\lambda|^2}{4M\omega_\lambda} \coth\left(\frac{\hbar\omega_\lambda}{2k_B T}\right)\right\}. \quad (2) \end{aligned}$$

Dabei bedeuten $\mathbf{u}_m(t)$ die zeitabhängige Auslenkung des Atoms m aus seiner Ruhelage, $\hbar \mathbf{k} = 2\pi \hbar \cdot \tau(hkl)$ den Impulsübertrag bei der Streuung, M die Masse des Atoms, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur in $^\circ\text{K}$ und N_c die Zahl der Elementarzellen im Kristall. Die Polarisationsvektoren \mathbf{e}^λ und die Phononenfrequenzen ω_λ können im Prinzip für Graphit aus Angaben über die Kraftkonstanten (Yoshimori & Kitano, 1956; Young & Koppel, 1965) berechnet werden. Die hierzu notwendige umfangreiche Maschinenrechnung ist bisher noch nicht durchgeführt worden. Auf Rechenanlagen wurde für Graphit nur das Frequenzspektrum ermittelt (Yoshimori & Kitano, 1956; Young & Koppel, 1965). Dieses ist zerlegt in ein Spektrum $g_{\parallel}(\omega)$ mit dem Polarisationsvektor \mathbf{e}^λ parallel zur c -Achse und in ein Spektrum $g_{\perp}(\omega)$ mit \mathbf{e}^λ senkrecht zur c -Achse (Fig. 1). Wenn man der dieser Rechnung praktisch zugrunde liegenden Annahme folgt, dass der Polarisationsvektor \mathbf{e}^λ nur parallel oder senkrecht zur c -Achse sein kann, dann ist für die gestreute Intensität der Debye-Waller-Faktor bei Impulsübertrag $\hbar \mathbf{k}$ parallel bzw. senkrecht zur c -Achse, da hier die Summation über m entfällt, gleich

$$\begin{aligned} \exp(-2W)_i &= \exp\left\{-\frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2M} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{1}{\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) g_i(\omega) d\omega\right\} \quad (3) \end{aligned}$$

mit $g_i(\omega) = g_{\parallel}(\omega)$ bzw. $g_{\perp}(\omega)$ und der Normierung

$$\int_0^{\omega_{\max}} g_i(\omega) d\omega = 1. \quad (4)$$

Ein Vergleich von $g_{\parallel}(\omega)$ mit $g_{\perp}(\omega)$ zeigt, dass Messungen der Debye-Waller-Faktoren von Graphit die Anisotropie des hexagonalen Gitters sehr gut widerspiegeln müssten.

Der experimentelle Aufbau

Zur Durchführung der hier beschriebenen Messungen wurde ein vorhandenes Zweiachsenspektrometer, an dem ähnliche Messungen (Reinsch, 1961; Lemmel, 1965; Kornbichler, 1965; Hofmeyr, 1965) durchgeführt worden waren, wesentlich verbessert und mit einem Vakuumofen versehen.

Als Monochromator diente ein Blei-Einkristall (111-Reflex). Sein 'mosaik spread' betrug 30 Bogenminuten. Von gleicher Grösse waren die Horizontaldivergenzen

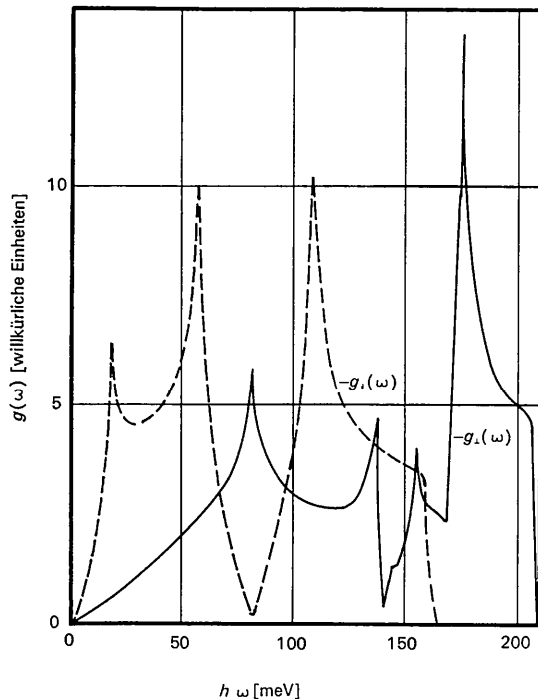


Fig. 1. Das von Young & Koppel (1965) berechnete Frequenzspektrum von Graphit.

der Kollimatoren vor und nach dem Pb-Kristall. Da wegen der verwendeten LiJ-Detektoren eine wesentliche Reduzierung des γ -Untergrundes notwendig war, wurden die Kollimatoren aus einem Gemisch von Araldit und Borkarbid B_4C hergestellt. Diese Mischung hatte einen makroskopischen Absorptionsquerschnitt von 13 cm^{-1} für Neutronengeschwindigkeiten von 2200 m/sek.

Die optimale Wellenlänge des monochromatischen Primärstrahls betrug $\lambda = 1,3 \text{ \AA}$, da in diesem Fall eine ausreichend gute Auflösung der Debye-Scherrer-Ringe gewährleistet und ausserdem der Anteil der Neutronen halber Wellenlänge hinreichend klein war. Aus einer Laufzeitmessung ergab sich eine Wellenlänge von $(1,295 \pm 0,055) \text{ \AA}$ und ein Anteil der Neutronen zweiter Ordnung von nur 5% der Gesamtintensität. Zur Kontrolle des Neutronenflusses und der Probenbeschaffenheit befanden sich vor und hinter der Probe je ein Monitor.

Die Einstellgenauigkeit des Messwinkels 2θ war besser als 5 Bogensekunden. Dieselbe Genauigkeit wurde auch bei der Messung von Winkeldifferenzen erzielt. Bei allen Messwinkeln war die Probenoberfläche stets parallel zur Winkelhalbierenden zwischen einfallendem und in Transmission gestreutem Strahl.

Als Detektoren dienten Li^6J -Szintillationskristalle (Li^6 zu 96% angereichert), deren Nachweiswahrscheinlichkeit näherungsweise energieunabhängig war. Sie betrug bei 150 meV-Neutronen noch über 93%. Schwierigkeiten bereitete jedoch die Empfindlichkeit dieser Szintillationszähler gegenüber γ -Strahlung. Zwar konnte der grösste Teil des γ -Untergrundes durch Impulshöhen-Diskriminierung unterdrückt werden, aber dennoch brauchte man, da Impulsformdiskriminierung unmöglich ist (Grudskaya, Zakharin, Tsirlin, Shiran & Shakhova, 1965) eine sehr gute γ -Abschirmung. Die Untergrundzählrate liess sich bis auf wenige Prozent der von der Probe elastisch kohärent gestreuten Neutronen senken und war für alle Messwinkel kleiner als ein Drittel der inelastischen und inkohärenten Graphitstreuung.

Die Probe (Fig. 2) aus stranggezogenem Iso-AMT Graphit (Strangachse = Probenachse) bestand aus einer Targetzone und zwei Wärmewiderständen, die auch als Stromzuführungen dienten. Infolge der, verglichen mit Metallen, geringen Leitfähigkeit von Graphit war es möglich, die Probe direkt mittels 50 Hz Wechselstrom ohmisch zu heizen. Um eine möglichst gleichmässige Temperatur der Targetzone zu erreichen, war diese mit 5 Schlitzten von nur 0,3 mm Breite versehen (Fig. 2), die den Strom zwangen, mäanderförmig durch die Probe zu fliessen. Bei der Konstruktion der Probe wurden Untersuchungen über die Erosion von Graphitproben bei hohen Temperaturen berücksichtigt (Bedford, 1966). Die Temperaturverteilung in der Targetzone (Fig. 2) war, verglichen mit den Absolutbeträgen der Temperatur (1150–2100°K) sehr homogen und stets gleich. Für die Neutronenstreuung ist nur die Temperaturdifferenz von

$10\text{--}20^\circ$ zwischen den inneren Stegen des Targetbereiches von Bedeutung, da die äusseren Stege nur bei Streuwinkeln um 90° einen kleinen Beitrag zur Gesamtstreuung leisten. Die Anisotropie des Probengraphits betrug 1,05 (Bacon, 1956).

Der Vakuummantel des Ofens besass im Bereich des Neutronenstrahls (Streukammer) einen so grossen Durchmesser, dass keine Neutronen in die Detektoren gelangten, die von der Luft oder von den beiden 1 mm dicken Aluminiumfenstern der Streukammer aus dem Primärstrahl herausgestreut wurden. Zur Verringerung der Wärmestrahlung war die Graphitprobe von einem 4-fachen Strahlungsschild aus 0,05 mm dicken Molybdän-HT-Bleichen umgeben. Die einzige merklich nachgewiesene Streurate des Ofens war der leicht zu korrigierende 110-Reflex der Mo-Strahlungsschilde.

Die Messung der Probentemperatur erfolgte mit Hilfe eines Pyrometers.

Die Messergebnisse

Mit der beschriebenen Apparatur wurden auch einfach-differentielle Neutronenstreuquerschnitte gemessen, die an anderer Stelle veröffentlicht wurden (Ludsteck, 1969). In der vorliegenden Arbeit wird nur über die Messungen der Debye-Waller-Faktoren und der

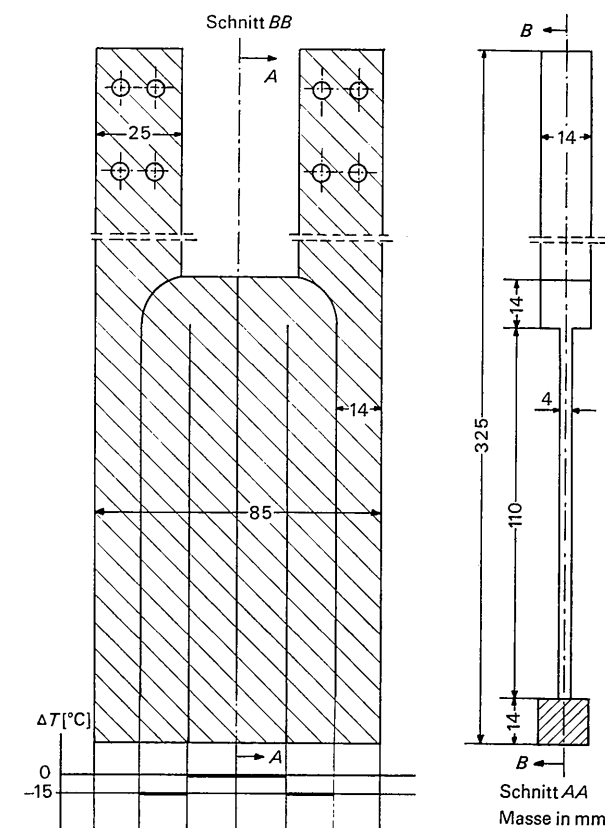


Fig. 2. Die Graphitprobe samt Temperaturdifferenz ΔT zwischen den Stegen des Targetbereichs.

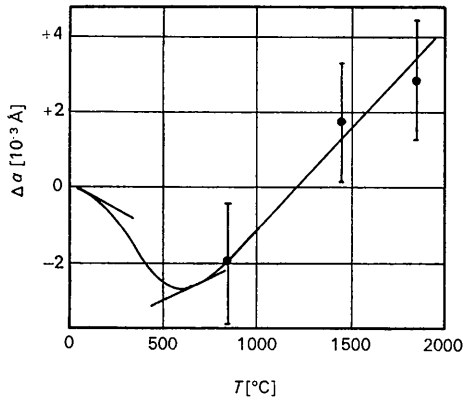


Fig. 3. Die Änderung des Gitterparameters a von Graphit im Temperaturbereich von 25 bis 1830°C. [Tangenten berechnet aus Messungen von Nelson & Riley (1945)].

linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten berichtet.

Aus der Braggbeziehung ($\lambda = 2d \sin \theta$) ergibt sich die relative Änderung $\Delta d/d$ des Gitterparameters:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg } \theta \Delta \theta \quad (5)$$

wobei θ der Braggwinkel ist. Aus der Schwerpunktverschiebung $\Delta \theta$ der Braggreflexe (002 und 004) wurde nach Gleichung (5) der lineare Ausdehnungskoeffizient in Richtung parallel zur c -Achse des Graphitgitters berechnet. Die Messungen ergaben im Bereich von 25–1830°C einen konstanten relativen Ausdehnungs-

koeffizienten $\frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{\Delta c}{c}$ von $(2,84 \pm 0,35) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,

in quantitativer Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Autoren (Nelson & Riley, 1945; Walker, McKinsty & Wright, 1953) für das Temperaturintervall von 25–1000°C.

Bestimmt aus der Änderung der Lage des 110-Reflexes, ergibt sich für den Abstand der C-Atome innerhalb der Gitterschichten im Intervall von 25–850°C eine geringe Abnahme des Gitterparameters a , während bei höheren Temperaturen eine ebenso kleine Ausdehnung festgestellt wurde. Unter Zuhilfenahme der Messungen, die Nelson & Riley (1945) in den Bereichen 0–150°C und 600–800°C durchgeführt haben, erhält man die in Fig. 3 gezeigte Änderung Δa des Gitterparameters a .

Zur Bestimmung von Debye-Waller-Faktoren wurde die Streuverteilung im Bereich der 002-, 004- und 110-Reflexe in Schritten von $\Delta(2\theta) = 10$ Bogenminuten für die Temperaturen 25, 850, 1140 und 1830°C gemessen. Die Messgenauigkeit war für den Fall des 002-Reflexes am grössten (Fig. 4).

Da die Messkurven ausser den elastisch kohärent gestreuten auch die elastisch inkohärent und die

inelastisch gestreuten Neutronen enthalten, musste ein Verfahren gefunden werden, mit dessen Hilfe die Intensität der nicht elastisch kohärent gestreuten Neutronen abgeschätzt werden kann.

Dazu wurden die Intensitätsverteilungen so aufgezogen, dass die Braggreflexe für alle Temperaturen die gleiche Mittellinie (ML in Fig. 5) haben, d.h. der Einfluss der thermischen Ausdehnung wurde eliminiert (Fig. 5). Aus dieser Figur kann man die Zunahme der inelastischen Streuung mit steigender Temperatur aus der Differenz zweier bei verschiedenen Temperaturen gemessener Intensitätsverteilungen bestimmen. Diese Differenzen können jedoch nur für $|\delta(2\theta)| \gtrsim 40$ (willkürliche Einheiten, vgl. Fig. 5) mit ausreichender Genauigkeit gebildet werden. Man erhält dadurch für

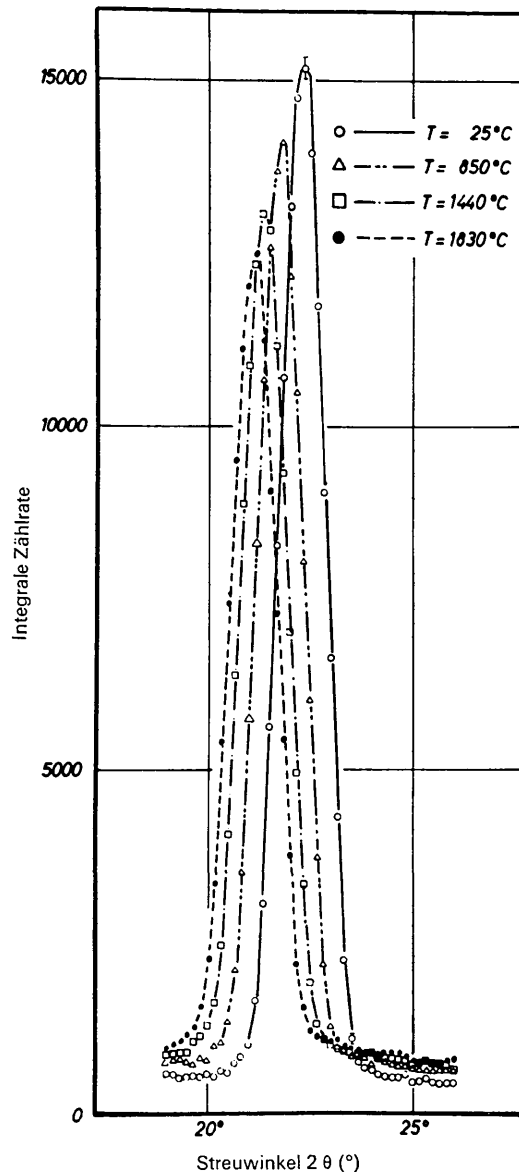


Fig. 4. Die Temperaturabhängigkeit des 002-Reflexes.

jede erhöhte Temperatur zwei Kurvenstücke, die so verbunden werden, dass eine glatte Kurve entsteht. Die Fläche unter dieser Kurve ist proportional der Zunahme der inelastischen Streuintensität. Dieses Verfahren wurde für die Temperaturen 850, 1450 und 1830°C durchgeführt, wobei die Zunahmen der inelastischen Streuung stets auf die Messung bei 25°C bezogen wurde. Innerhalb der Fehlergrenzen war die Zunahme der inelastischen Streuung eine lineare Funktion der Temperatur. Durch Extrapolation auf 0°K erhält man daraus eine Abschätzung der Intensität der inelastischen Streuung bei $T=25^\circ\text{C}$. Mit der vereinfachenden Annahme, dass der verbleibende temperaturunabhängige Untergrund im betrachteten Streuwinkelintervall eine lineare Funktion von 2θ sei (TU in Fig. 5), erhält man die in Fig. 5 angegebene Verteilung des Untergrundes. Wichtig für die Bestimmung des Debye-Waller-Faktors ist jedoch nur die Intensität, nicht die Winkelverteilung des Untergrundes.

Aus Messungen der Intensität der elastisch kohärenten Streuung kann nur die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors in einem bestimmten Temperaturintervall, nicht aber sein absoluter Wert, errechnet werden. Aus den Intensitäten $I(T_1)$ und $I(T_2)$ der Braggreflexe bei den Temperaturen T_1 und T_2 ($T_1 < T_2$) ergibt sich gemäss den Gleichungen (1) und (2) für monoatomare Gitter die Differenz $\langle u_2^2 \rangle - \langle u_1^2 \rangle$ der mittleren Verschiebungsquadrate der Atome bei T_2 bzw. T_1 zu:

$$\Delta\langle u^2 \rangle = \langle u_2^2 \rangle - \langle u_1^2 \rangle = \frac{1}{\kappa^2} \ln \left(\frac{I(T_1)}{I(T_2)} \right). \quad (6)$$

Die Änderung der mittleren quadratischen Schwingungsamplitude, $\Delta\langle u^2 \rangle$, ist für Schwingungen der Atome parallel bzw. senkrecht zur c Achse des Gitters in Fig. 6 als Funktion der Temperatur aufgetragen. In dieser Abbildung sind ferner die aus den Frequenzspektren von Graphit (Fig. 1) gemäss den Gleichungen (2) und (3) berechneten mittleren Verschiebungsquadrate $\Delta\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ und $\Delta\langle u_{\perp}^2 \rangle$ für $T_1=300$ und $T_2=1120^\circ\text{K}$, sowie die Nullpunkt-Schwingungen parallel und senkrecht zur c -Achse eingetragen. Da viele andere Autoren die Debye-Temperaturen angeben, ist es notwendig, sich auch hier der Debye-Näherung zu bedienen, um die Messergebnisse mit früheren Arbeiten vergleichen zu können. Deshalb wurden die zu $\Delta\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ bzw. $\Delta\langle u_{\perp}^2 \rangle$ gehörenden effektiven Debye-Temperaturen Θ_D^{\parallel} bzw. Θ_D^{\perp} durch Gleichsetzen von Gleichung (2) mit der für Debye-Kristalle gültigen Form (vergl. z.B. James, 1962):

$$\exp(-W) = \exp \left\{ - \frac{3h^2\kappa^2}{8\pi^2 M k_B \Theta_D} \left[\frac{\varphi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] \right\} \quad (7)$$

berechnet. Die Θ_D^{\parallel} - bzw. Θ_D^{\perp} -Werte gehören zu Schwingungen der Atome parallel bzw. senkrecht zur Symmetrieachse des Gitters. Die Θ_D -Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Effektive Debye-Temperaturen von Graphit Die Werte $(\Theta_D)_{\max}$ bzw. $(\Theta_D)_{\min}$ sind die auf Grund der statistischen Fehler der Reflexintensitäten möglichen Extremwerte.

Temperaturintervall [°K]	Θ_D^{\parallel}	$(\Theta_D^{\parallel})_{\max}$ $(\Theta_D^{\parallel})_{\min}$ [°K]	Θ_D^{\perp}	$(\Theta_D^{\perp})_{\max}$ $(\Theta_D^{\perp})_{\min}$ [°K]
300–1150	670	770	1300	1510
		600		1190
300–1750	690	770	1250	1320
		640		1120
300–2150	650	720	1100	1200
		590		1030
1150–1750	750	1200	1150	1500
		550		950
1750–2150	530	800	890	1100
		450		750

Diskussion

Der Debye-Waller-Faktor und die daraus berechnete mittlere quadratische Schwingungs-Amplitude veranschaulichen die Anisotropie der Bindungskräfte des Graphitgitters. Wie Fig. 6 zeigt, ist die Zunahme von

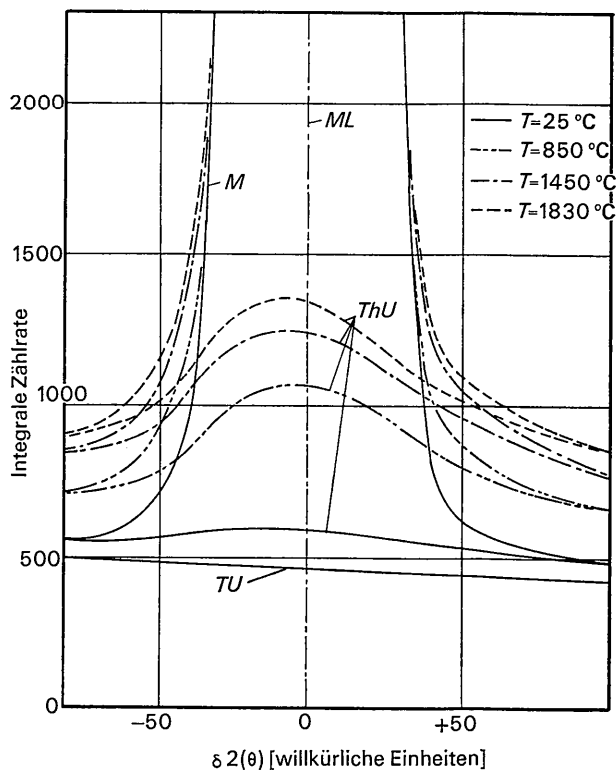


Fig. 5. Zur Untergrundkorrektur des 002-Reflexes (Ordinate direkt vergleichbar mit der von Fig. 4). M Messkurven, ML Mittellinie des 002-Reflexes, ThU thermisch diffuser Untergrund, TU temperaturunabhängiger diffuser Untergrund.

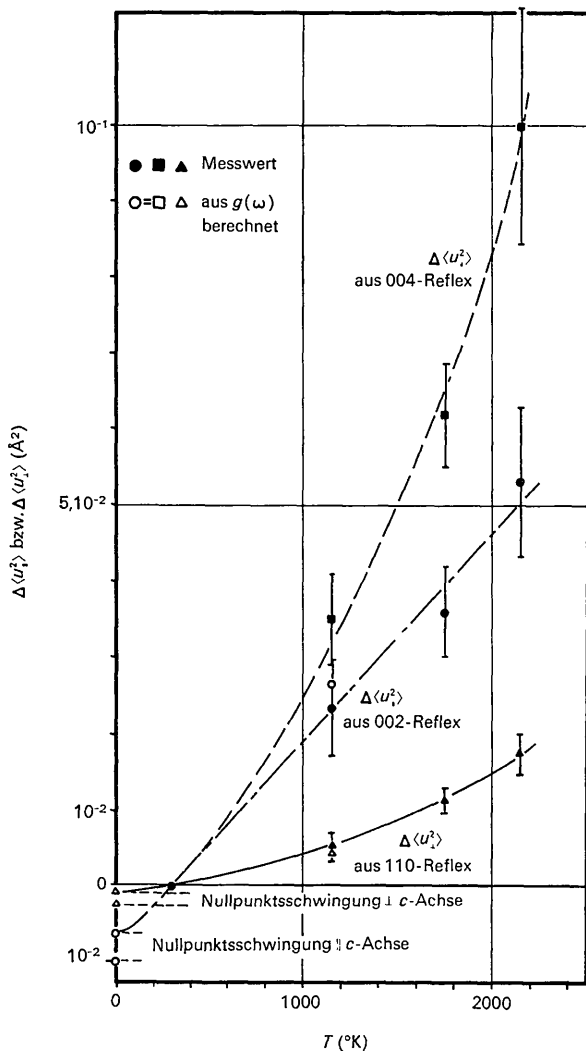


Fig. 6. Mittlere quadratische Schwingungsamplitude der Atome im Graphitgitter parallel und senkrecht zur c -Achse.

$\Delta\langle u^2 \rangle = [\langle u^2(T) \rangle - \langle u^2(300) \rangle]$ parallel zur c -Achse des Gitters ($\Delta\langle u_1^2 \rangle$) im Bereich von 300–2150°K etwa 4 mal so gross wie senkrecht zu c ($\Delta\langle u_2^2 \rangle$). Der grosse Unterschied zwischen den aus der Abnahme des 002- bzw. 004-Reflexes bestimmten Werten von $\Delta\langle u_2^2 \rangle$ kann für 1150°K noch aus dem Fehler erklärt werden, liegt aber bei 1750 und 2150°K ausserhalb des Fehlerbalkens. Bei hohen Temperaturen kann man nicht mehr, wie hier durchgeführt, mit harmonischer Näherung rechnen, sondern es müssen im Exponenten von Gleichung (2) auch anharmonische Anteile berücksichtigt werden.

Wie aus Fig. 6 ersichtlich ist, zeigen die Änderungen der mittleren quadratischen Auslenkungen für die beiden Polarisationsrichtungen parallel bzw. senkrecht zur c -Achse verschiedene Temperaturabhängigkeit. $\Delta\langle u_1^2 \rangle$ zeigt einen ungefähr T^2 proportionalen Verlauf, während $\Delta\langle u_2^2 \rangle$ innerhalb der Fehlergrenzen proportional T ist. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Gleichung (2), denn die coth-Funktion ändert sich

mit zunehmendem T (d.h. abnehmendem Argument) zunächst parabolisch und dann linear in T . Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Energie der Schwingungen mit $e^{\lambda}||c$ niederenergetischer sind als die senkrecht dazu polarisierten.

Obleich eine Debye-Temperatur für Graphit kaum physikalische Bedeutung hat, ist es üblich und zweckmässig, anstelle von $\langle u^2 \rangle$ die Debye-Temperatur Θ_D anzugeben. Die Ergebnisse dieser Arbeit (siehe Tabelle 1) sollen im folgenden mit den Θ_D -Werten anderer Autoren verglichen werden.

Als erster hat Magnus (1923) aus Messungen der spezifischen Wärme im Temperaturintervall von 40–1100°K die Debye-Temperaturen Θ_D^{\parallel} und Θ_D^{\perp} berechnet. Er erhielt Übereinstimmung für: $\Theta_D^{\parallel} = 760^{\circ}\text{K}$ und $\Theta_D^{\perp} = 2280^{\circ}\text{K}$. Ebenfalls aus einem Fit der spezifischen Wärme im Bereich von 15–1000°K erhielten Krumhansl & Brooks (1953) $\Theta_D^{\parallel} = 900^{\circ}\text{K}$ und $\Theta_D^{\perp} = 2500^{\circ}\text{K}$. Aus Streuexperimenten mit Neutronen und Röntgenstrahlen hat Bacon (1952) aus der Intensitätsabnahme des 004-Reflexes zwischen 300°K und 800°K Θ_D^{\perp} zu 700°K bestimmt, ein Wert, der sehr gut mit dem in dieser Arbeit für das Temperaturintervall von 300–1150°K ermittelten Θ_D^{\perp} übereinstimmt. Da die betrachteten Temperaturen z.T. kleiner als Θ_D sind, können die Θ_D -Werte dieser Arbeit nicht genau mit denen von Magnus bzw. Krumhansl & Brooks übereinstimmen. Die aus dem Verlauf der spezifischen Wärme für Temperaturen kleiner als 1100°K bestimmten Θ_D^{\perp} -Werte liegen nur um ca. 15 bzw. 35% höher als der Wert dieser Arbeit (670°K), während die Θ_D^{\parallel} der genannten Autoren doppelt so gross sind. Diese Abweichungen waren auf Grund des Frequenzspektrums von Graphit (Fig. 1) zu erwarten. Schwingungen der Atome parallel zur Symmetrieachse des Gitters sind auch bei tiefen Temperaturen schon merklich angeregt, d.h. der über den Temperaturbereich von 0–1100°K gemittelte Debye-Waller-Faktor (für $e^{\lambda}||c$) wird nicht wesentlich grösser sein als der aus dem Intervall von 300–1150°K berechnete. Dagegen sind Phononen, deren Polarisationsvektor e^{λ} senkrecht auf c steht, bei Temperaturen unterhalb 300°K kaum angeregt, so dass bei Messungen der spezifischen Wärme im Temperaturbereich von $0 \leq T \leq 1100^{\circ}\text{K}$ und deren recht schwieriger Analyse leichter Fehler entstehen können. Deshalb ist dem in dieser Arbeit gemessenen Wert, für den sonst keine Vergleichsmessung vorliegt, wohl der Vorzug zu geben.

Aus den Frequenzspektren von Young & Koppel (1965) können für den Temperaturbereich von 300–1150°K mittlere Debye-Temperaturen von 625°K für e^{λ} parallel c und von 1460°K für e^{λ} senkrecht c berechnet werden. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (vergl. Fig. 6 und Tabelle 1).

Nicht sinnvoll erscheint auf Grund der extremen Anisotropie der Bindungskräfte des Graphits die Angabe von einer einzigen Debye-Temperatur von 420°K (Flubacher, Leadbetter & Morrison, 1960).

Herrn Professor H. Maier-Leibnitz und Herrn Professor T. Springer danke ich für die Anregung dieser Arbeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn Privatdozent Dr W. Schmatz für wertvolle Hinweise und zahlreiche Diskussionen sowie Herrn Privatdozent Dr H. Vonach für die verständnisvolle Förderung der Experimente und sein stetiges Interesse an ihrem Fortgang. Den Herren der Reaktorbetriebsleitung des FRM und dem technischen Personal danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Messungen.

Literatur

- BACON, G. E. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 492.
 BACON, G. E. (1956). *J. Appl. Chem.* **6**, 477.
 BEDFORD, L. A. W. (1966). AERE-R 5217.
 BERNAL, J. D. (1924). *Proc. Roy. Soc. A* **106**, 749.
 FLUBACHER, P. A., LEADBETTER, A. J. & MORRISON, J. A. (1960). *Phys. Chem. Solids*, **13**, 160.
 GRUDSKAYA, L. E., ZAKHARIN, YA. A., TSIRLIN, YU. A., SHIRAN, N. V. & SHAKHOVA, K. V. (1965). *Opt. Spectr. (USSR)*, **18**, 253.

- GUINIER, A. (1963). *X-ray Diffraction*. San Francisco, London: Freeman.
 GUREVICH, I. I. & TARASOV, L. V. (1968). *Low-Energy Neutron Physics*. Amsterdam: North Holland.
 HOFMEYER, C. (1965). *Nukleonik*, **7**, 286.
 JAMES, R. W. (1962). *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. London: Bell.
 KORNBIHLER, S. (1965). *Nukleonik*, **7**, 281.
 KRUMHANSL, J. A. & BROOKS, H. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 1663.
 LEMMEL, H. D. (1965). *Nukleonik*, **7**, 265.
 LUDSTECK, A. (1969). Dissertation, Technische Hochschule, München.
 MAGNUS, A. (1923). *Ann. Phys., Lpz.* **70**, 303.
 NELSON, I. B. & RILEY, D. P. (1945). *Proc. Phys. Soc.* **57**, 477.
 REINSCH, C. (1961). *Z. Phys.* **163**, 424.
 WALKER, P. L. JR, MCKINSTRY, H. A. & WRIGHT, C. C. (1953). *Ind. Eng. Chem.* **45**, 1711.
 WYCKOFF, R. W. G. (1963). *Crystal Structures*, 2nd. ed. New York: Interscience.
 YOSHIMORI, A. & KITANO, Y. (1956). *J. Phys. Soc. Japan*, **11**, 352.
 YOUNG, J. A. & KOPPEL, J. U. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 357

Acta Cryst. (1972). **A28**, 65

Anomalous Dispersion Effects in the Calculation of Electron Density

BY A. DEL PRA AND M. MAMMI

Institute of Organic Chemistry, University of Padova, Italy

AND G. FERRARIS

Institute of Mineralogy, University of Torino, Italy

(Received 15 March 1971)

When anomalous scatterers are present the electron density function is complex, both for centrosymmetric and non-centrosymmetric crystals. By neglecting $\Delta f''$ in the calculation of the phase angles, the electron density map shows satellite maxima weighted according to $\Delta f''$ in positions defined by combinations of interatomic vectors, as in Ramachandran's β general synthesis. On the other hand, when $\Delta f''$ is accounted for, but the experimental data are not collected according to the point group symmetry, the electron density distribution calculated by the usual formulae shows maxima which are seriously affected both in position and shape. The errors are of the same type as those found in the least-squares refinement, when $\Delta f''$ is neglected.

Introduction

It is well known that the general expression for the X-ray atomic scattering factor, f , of an atom is complex (see, e.g., James, 1950):

$$f = f^0 + \Delta f' + i\Delta f'' = f^* + i\Delta f'' \quad (1)$$

where f^0 is calculated on the assumption that the electrons are 'free'; the terms $\Delta f'$ and $\Delta f''$ are functions of the binding energy of the electrons and of the energy of the incident X-rays. For wavelengths commonly used in X-ray structure analysis, the contributions of $\Delta f'$ and $\Delta f''$ are significant whenever 'heavy atoms' are present. In fact it was shown (Cruickshank & McDonald, 1967) that neglecting $\Delta f''$ in the determination of polar structures containing atoms heavier than oxygen (with Cu $K\alpha$ radiation), or sulphur (with

Mo $K\alpha$), the accuracy of the coordinates cannot be better than 0.005 Å, unless experimental data are collected in a proper way (Cruickshank & McDonald, 1967). The error in coordinates may be unexpectedly high, e.g. 0.05 Å for the z coordinate of the thorium atom in the structure of thorium nitrate pentahydrate (Ueki, Zalkin & Templeton, 1966). Furthermore, neglect of $\Delta f'$ and $\Delta f''$ generally affects the temperature parameters.

On the other hand, both a better agreement obtained between lengths of chemically equal bonds (see, e.g. McDonald & Cruickshank, 1967; Ferraris, 1969), and a comparison of X-ray and neutron diffraction results (cf. Ueki, Zalkin & Templeton, 1966) show that more reliable results are achievable after applying the anomalous dispersion correction. For most of the current structure analyses, however, these corrections