

Mesure de la Temperature de Debye de CsI par diffraction de Rayons X*

PAR ROSTISLAV DE KOUCHKOVSKY

Service de physique du solide et de résonance magnétique, Centre d'études nucléaires de Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 3 septembre 1973, accepté le 4 janvier 1974)

The Debye temperature of powdered CsI has been measured at room temperature from continuous diffractometric recording of β -filtered Cu K reflexions, using a dead-time correction formula [Kouchkovsky, R. de (1974). *Acta Cryst.* A30, 406–408] and taking into account the variation with Bragg angle of the $K\alpha_2/K\alpha_1$ intensity ratio. The value determined, $112 \pm 3^\circ\text{K}$ at 23°C , is slightly below the one that can be deduced from elastic moduli (115°K), and in good agreement with the general theoretical predictions. Unfortunately, there is some discrepancy with the value calculated from a frequency distribution curve recently published.

Introduction

Des trois seuls halogénures alcalins qui cristallisent suivant la structure B2, à savoir CsCl, CsBr et CsI, l'iodure de césium est celui qui se prête le mieux à la définition et à la mesure, par diffraction des rayons X, d'une température globale moyenne de Debye, par suite de la proximité de ses éléments dans la classification périodique. De plus, cette température est basse, ce qui justifie à l'ambiante l'hypothèse de l'équipartition énergétique: les calculs de Joshi & Mitra (1960) et de Fedorov & Bystrova (1966) donnent, à partir des modules élastiques, une valeur voisine de 115°K à l'ambiante.

A notre connaissance, la seule détermination expérimentale de la température de Debye de CsI par diffraction de rayons X est celle de Wasastjerna (1946): cet auteur a en effet trouvé la même moyenne quadratique de déplacement atomique pour Cs et I, et l'on peut en tirer une température de Debye, à l'ambiante, de 96°K environ. Il est connu que les valeurs déduites des rayons X sont systématiquement inférieures à celles qu'on atteint à partir des modules élastiques, mais l'importance du présent écart conduisait à procéder à une nouvelle détermination par rayons X.

Pour la mesure des intensités diffractées, nous nous sommes délibérément restreint à l'équipement de base de notre diffractomètre (rayonnement K filtré, détecteur Geiger-Müller, enregistrement continu), compte tenu de la formule de correction de temps mort que nous avons proposée (Kouchkovsky, 1974) et de l'expression ci-dessous de l'énergie X d'un doublet $K\alpha$.

Energie X d'un doublet $K\alpha$

La prise en compte, dans l'expression classique de la puissance diffractée intégrée (*cf.* par exemple Warren,

1969), de tous les facteurs d'absorption rencontrés depuis l'anode jusqu'au détecteur de photons X, permet de montrer que le rapport r des intensités $K\alpha_2/K\alpha_1$ à attribuer à chaque doublet hkl s'écrit, pour la diffractométrie de poudre Bragg-Brentano sous rayonnement non polarisé,†

$$r = r_0 \eta Q, \quad (1)$$

† Le facteur de structure est le même pour les composantes d'un même doublet hkl .

Tableau 1. Valeurs du paramètre Q de (1), en fonction de la nature de l'anode et de l'angle de Bragg de $K\alpha_1$

$^\circ 2\theta$	Mo	Cu	Co	Fe	Cr
10	0,9999	0,9999	1,0000	1,0000	1,0000
20	0,9995	0,9998	0,9998	0,9998	0,9999
30	0,9988	0,9995	0,9996	0,9996	0,9997
40	0,9981	0,9992	0,9993	0,9994	0,9995
50	0,9974	0,9989	0,9991	0,9991	0,9993
60	0,9972	0,9988	0,9990	0,9991	0,9992
70	0,9981	0,9992	0,9993	0,9994	0,9995
80	1,0010	1,0004	1,0003	1,0003	1,0003
90	1,0063	1,0025	1,0022	1,0021	1,0017
100	1,0137	1,0056	1,0048	1,0045	1,0038
110	1,0229	1,0093	1,0080	1,0076	1,0063
120	1,0338	1,0136	1,0118	1,0111	1,0093
125	1,0402	1,0162	1,0140	1,0132	1,0110
130	1,0480	1,0192	1,0166	1,0157	1,0131
134	1,0556	1,0222	1,0192	1,0181	1,0150
138	1,0652	1,0258	1,0223	1,0210	1,0175
142	1,0779	1,0306	1,0264	1,0249	1,0207
144	1,0859	1,0335	1,0290	1,0273	1,0226
146	1,0955	1,0370	1,0319	1,0301	1,0250
148	1,1072	1,0411	1,0355	1,0334	1,0277
150	1,1216	1,0462	1,0398	1,0374	1,0310
151	1,1302	1,0491	1,0423	1,0398	1,0329
152	1,1400	1,0524	1,0451	1,0424	1,0351
153	1,1511	1,0560	1,0482	1,0453	1,0375
154	1,1639	1,0602	1,0517	1,0486	1,0402
155	1,1788	1,0649	1,0557	1,0523	1,0432
156	1,1962	1,0702	1,0602	1,0566	1,0467
157	1,2169	1,0764	1,0654	1,0614	1,0506
157,5	1,2287	1,0798	1,0683	1,0641	1,0528
158	1,2417	1,0835	1,0715	1,0670	1,0552
158,5	1,2562	1,0875	1,0748	1,0702	1,0577
159	1,2722	1,0919	1,0785	1,0736	1,0604
159,5	1,2901	1,0966	1,0824	1,0773	1,0634
160	1,3103	1,1017	1,0867	1,0813	1,0666

* Ce texte représente le condensé d'un travail qui a été déposé à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30332: 56 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

où

r_0 = valeur de r au sortir de l'anode;

$\eta = 1 - [1 + 3\sum t\mu - (\lambda/\mathcal{R}) \cdot (\Delta\mathcal{R}/\Delta\lambda)] \cdot (\Delta\lambda/\lambda)$ fait intervenir d'une part les absorbants (fenêtre du tube X, milieu ambiant, filtre $K\beta$, écrans éventuels) par leurs épaisseurs t et coefficients linéaires d'absorption μ , d'autre part le rendement \mathcal{R} de comptage quantique du détecteur (λ = longueur d'onde $K\alpha_1$ et $\Delta\lambda = \lambda_{K\alpha_2} - \lambda_{K\alpha_1}$);

ϱ = paramètre traduisant l'influence du facteur de Lorentz et polarisation et dont le Tableau 1 permet l'interpolation avec 3 décimales exactes: un exemple extrême (Mo et $160^\circ 2\theta$) montre que r peut différer de plus de 30% de sa valeur originelle.

Dans notre cas (anode de Cu), $r_0 = 0,497$ (Compton & Allison, 1935) et $\eta = 0,986$.

D'autre part, Chipman & Paskin (1959) ont proposé, dans le cadre de l'approximation à un phonon, une correction de diffusion thermique applicable à un échantillon polycristallin cubique monoatomique. Généralisé quant aux modes réticulaires possibles, ce terme correctif s'écrit $2\mathcal{H}\xi M$, avec

$$\mathcal{H} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6n} \cdot \frac{a}{\lambda}}, \quad \xi = \varphi \cos \theta, \quad M = B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2, \quad (2)$$

où n est le nombre d'atomes de la maille (1 pour le cubique simple, 2 pour le centré, 4 pour le 'faces centrées'), a le paramètre de la maille, φ l'extension totale de la raie de diffraction en rad 2θ , B le paramètre de Debye-Waller, et θ l'angle de Bragg. On peut montrer que, pour les anodes usuelles, l'écart relatif maximal entre les termes correctifs des composantes d'un même

doublet $K\alpha$ est de l'ordre de 10%, ce qui est négligeable.

Si alors on enregistre, sous rayonnement $K\alpha$ filtré, différentes raies d'un même échantillon dans les mêmes conditions (mêmes haute tension de tube X, vitesse goniométrique et fente réceptrice), le nombre de coups (au-dessus du fond continu) correspondant à un doublet (hkl) est

$$N \sim \underbrace{(1 + r_0 \eta \varrho) i D \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin \theta \sin 2\theta} m f f^*}_Y \times \exp \left[- \underbrace{2B(1 - \mathcal{H}\xi) (\sin \theta / \lambda)^2}_X \right], \quad (3)$$

où i est l'intensité électrique du tube X, D l'ouverture angulaire de la fente de divergence, m le facteur de multiplicité (hkl), f le facteur de diffusion atomique, et N le comptage global mesuré, corrigé du temps mort comme annoncé dans l'Introduction.

Rappelons que dans (3) les grandeurs se rapportent à $\lambda_{K\alpha_1}$ et que pour un cristal cubique monoatomique

$$B = \frac{11491}{AT} \left[\frac{\psi(x)}{x^2} + \frac{1}{4x} \right] \text{ en } \text{Å}^2, \quad (4)$$

où A est la masse atomique de l'élément, T et θ la température du cristal et sa température de Debye (absolues), $x = \theta/T$ et $\psi(x)$ est la fonction de Debye, dont on possède des tables détaillées (Cooper, Jordan & Kempter, 1959). θ est facilement extrait de B , c'est à dire de la pente de la droite $\ln(N/Y) = -2BX + c'e$, d'après (3).

Tableau 2. *Caractéristiques expérimentales de l'enregistrement des raies de CsI (Cu K filtré au Ni; 36 kV; vitesse goniométrique $0,04^\circ 2\theta/\text{min}$; fente réceptrice $0,05^\circ 2\theta$)*

(1) (211) et (510) réenregistrées en fin d'expérience, à titre de vérification. (2) Position de $K\alpha_1$, ramenée à 23°C . (3) Nombre de coups de $K\alpha$ corrigé du temps mort ($115 \mu\text{s}$) et de la dérive du générateur X. (4) $r = 0,490 \times \varrho$ (Tableau 1). (5) Ramené à 10 mA. (6) Ramené à la fente de divergence de 1° . (7) Extension en $^\circ 2\theta$ prise du sommet du doublet $K\alpha$ vers les petits angles: les valeurs résultent du lissage à l'estime de la courbe expérimentale $\varphi/2 = f(2\theta)$.

hkl	$2\theta,^\circ$	N	r	i	D	m	ff^*	$\varphi/2$	$\mathcal{H}\xi$
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)			(7)	
110	27,603	271341	0,490	1,4	1	12	8599,6	0,98	0,063
200	39,420	79084	—	2,4	1	6	7098,9	0,98	0,061
211	{ 48,809	362776	—	2,4	2,124	24	6160,0	0,98	0,059
	{ 48,807	357994	—	2,4	—	24	6160,0	0,98	0,059
220	56,975	93933	—	2,2	—	12	5495,0	0,99	0,058
310	64,455	96863	—	1,8	—	24	4989,1	1,00	0,056
222	71,502	46129	—	2,6	3,147	8	4584,9	1,01	0,054
321	78,254	129726	—	1,6	—	48	4248,7	1,02	0,052
411 } 330 }	91,362	91865	0,492	2,6	—	36	3714,5	1,05	0,049
420	97,894	36135	0,493	2,0	—	24	3496,1	1,08	0,047
332	104,539	39617	0,494	2,4	—	24	3302,8	1,13	0,046
422	111,395	32880	0,495	2,4	—	24	3130,1	1,20	0,045
510 } 431 }	{ 118,602	110971	0,496	2,6	—	72	2975,5	1,30	0,044
	{ 118,599	112613	0,496	2,6	—	72	2975,5	1,30	0,044
521	134,923	54658	0,501	1,8	—	48	2708,7	1,74	0,044
530 } 433 }	159,052	96046	0,535	1,8	—	48	2489,1	2,50	0,030

Conditions expérimentales

L'iodure de césium CsI provient des établissements Merck, qui donnent comme impuretés principales Ba (50 p.p.m.), Rb (10 p.p.m.), Na, K et Sr (5 p.p.m.). La poudre a été soigneusement broyée et tamisée, puis, après mélange avec une solution à 0,5% de nitrocellulose dans l'acétate d'isoamyle, déposée, pour évaporation lente, dans la cuvette d'un porte-échantillon en duralumin. La rugosité de l'échantillon est ainsi réduite au minimum; quant à la porosité, elle n'altère les intensités X que d'un facteur constant (cf. par exemple Suortti, 1972). L'uniformité de l'échantillon a été vérifiée plage par plage, par enregistrement et comp-

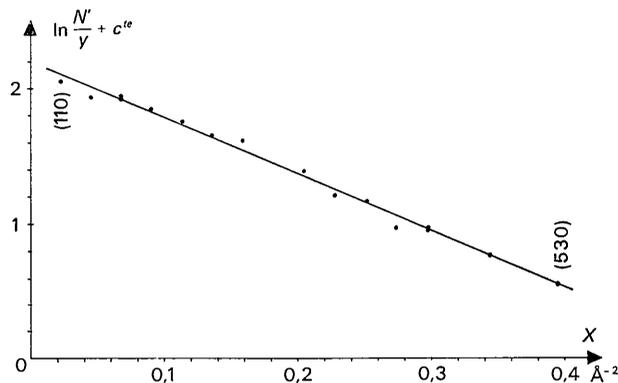


Fig. 1. Droite de régression, suivant (3), pour les raies enregistrées de CsI.

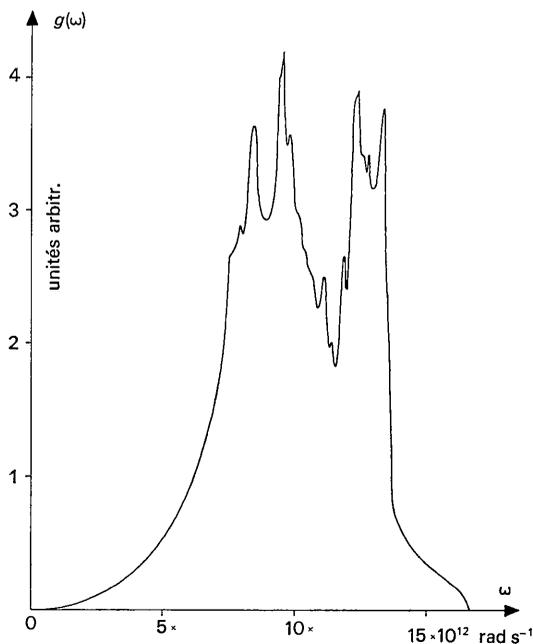


Fig. 2. Spectre de phonons de CsI, d'après Bührer & Hälgl (1971).

tages. Ajoutons que son absorption est convenablement élevée ($\mu \approx 1380 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{Cu } K\alpha$).

L'appareillage se compose d'un diffractomètre Norlco déjà ancien (anode de Cu), équipé d'un détecteur Geiger-Müller et suivi d'une baie électronique montée au laboratoire à partir d'éléments normalisés du C.E.A.: deux échelles de comptages permettent la mesure conjointe du nombre de coups total (doublet + fond continu) et de celui du fond continu qui encadre le doublet. Un écran cylindrique de Kapton* de 0,025 mm d'épaisseur ($\mu \approx 19 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{Cu } K\alpha$) entoure l'échantillon, ce qui permet, avec la climatisation du laboratoire, de maintenir stable à quelque $\pm 0,5^\circ\text{C}$ la température au voisinage de la poudre. Enfin, pour évaluer les termes D et i de (3), nous avons, par comptages de fluorescence, étalonné les fentes de divergence et vérifié que l'intensité X était précisément proportionnelle au débit électrique du tube X.

Résultats et discussion

Le Tableau 2 présente les principales mesures et données, et en particulier le terme correctif de diffusion thermique $\mathcal{H}\xi$ de (2), qui s'apprécie par rapport à l'unité. Le paramètre extrapolé, après correction de chaque pointé angulaire hkl suivant le coefficient linéaire de dilatation thermique, soit $4,96 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (Morlin, 1971), s'établit à $4,5675 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ à 23°C , température moyenne de l'expérience ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$). Précisons que, suivant les recommandations de Cromer (1965), nous avons retenu, pour les facteurs de diffusion atomique de I^- et Cs^+ , les valeurs calculées selon le modèle relativiste de Dirac-Slater (Cromer & Waber, 1964), et que nos corrections de dispersion sont celles de Cromer & Liberman (1970). Rappelons aussi que nous appliquons (3) après avoir ramené CsI au cas d'un cristal cubique centré, avec un motif de masse atomique $(132,905 + 126,904)/2$: on sait d'ailleurs que dans le cas général des halogénures alcalins et aux températures 'élevées', la moyenne quadratique des déplacements atomiques est indépendante des masses des particules (Waller rapporté par Blackman, 1956; voir aussi Huiszoon & Grönewegen, 1972).

Les résultats du Tableau 2 conduisent à la Fig. 1, suivant (3), et l'on en tire par moindres carrés, avec un coefficient de sécurité de 95%, $\theta_x = 112 \pm 3^\circ\text{K}$ à 23°C (sans correction de diffusion thermique, on trouve 114°K).

Il est remarquable que cette température soit nettement supérieure à celle ($\approx 96^\circ\text{K}$) qu'on peut tirer des mesures de Wasastjerna (1946) et très proche de la valeur calculée, à partir des modules élastiques expérimentaux, par les auteurs déjà cités, à savoir 114°K pour Fedorov & Bystrova (1966) et 115°K pour Joshi & Mitra (1960). Reprenant les calculs des premiers avec des déterminations plus précises de ces modules à 300°K (Vallin, Beckman & Salama, 1964), soit $c_{11} =$

* Marque déposée (film polymide de Du Pont De Nemours).

2,457, $c_{12}=0,647$, $c_{44}=0,629$ (10^{10} N/m²), on trouve $\Theta_E=115^\circ\text{K}$ (remarquons que CsI est relativement isotrope, avec un facteur $2c_{44}/(c_{11}-c_{12})\simeq 0,7$).

On sait* qu'en règle générale $\Theta_E/\Theta_X > 1$ aux températures 'élevées': c'est une conséquence de l'altération du modèle de Debye par la présence de pics vers la limite inférieure du spectre de phonons et du fait que les fréquences excitées ne sont pas les mêmes en diffraction de rayons X et lors de la mesure des modules élastiques. Mais les températures de Debye correspondantes diffèrent en général de quelques pour cent, et l'on s'explique mal l'importance du rapport $\Theta_E/\Theta_X=1,20$ qui ressort des mesures de Wasastjerna. Le cas de CsCl est exemplaire: Barnea & Post (1966) ont déterminé $\Theta_X=151^\circ\text{K}$ à 25°C et nous trouvons $\Theta_E=159^\circ\text{K}$ en appliquant les calculs de Fedorov et Bystrova aux valeurs des modules élastiques données dans Landolt-Börnstein (1969), d'où $\Theta_E/\Theta_X=1,05$, à comparer au rapport 1,03 qui résulte de nos mesures pour CsI.

Bührer & Hälgl (1971) ont récemment déterminé, par diffusion inélastique de neutrons, les courbes de dispersion de phonons de CsI. Ils en ont déduit le spectre reproduit sur la Fig. 2 et dont on peut tirer Θ_X . En effet, les relations (2) et (4) explicitées donnent

$$M = \frac{24\pi^2\hbar^2}{k_B m_a T} \left[\frac{\psi(x)}{x^2} + \frac{1}{4x} \right] \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2,$$

où k_B est la constante de Boltzmann et m_a la masse de l'atome. On a d'autre part (Blackman, 1955)

$$M = \frac{4\pi\hbar}{m_a} \int g(\nu) d\nu \int g(\nu) \nu^{-1} \left\{ \frac{1}{2} + \left[\exp \frac{2\pi\hbar\nu}{k_B T} - 1 \right]^{-1} \right\} d\nu,$$

où $g(\nu)$ est la distribution des fréquences ν . La combinaison de ces deux expressions, avec $\omega=2\pi\nu$, conduit à l'équation en $x \equiv \Theta_X/T$

$$3\sigma \left[\frac{\psi(x)}{x^2} + \frac{1}{4x} \right] = \left\{ \int_0^{x/\sigma} g(\omega) \omega^{-1} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\sigma\omega) - 1} \right] d\omega \right\} \times \left\{ \int_0^{x/\sigma} g(\omega) d\omega \right\}^{-1},$$

où $\sigma \equiv \hbar/(k_B T)$. Cette équation a été résolue par R. Conte sur IBM 360, à partir des valeurs numériques de l'histogramme $g(\omega)$ obligeamment fournies par Bührer (le pas est de $0,02 \cdot 10^{12}$ rad s⁻¹). On trouve $x=0,341$, soit $\Theta_X=101^\circ\text{K}$.

L'écart avec notre valeur (112°K) est important, mais l'explication en réside peut-être dans les modèles appliqués par Bührer et Hälgl pour construire la courbe $g(\omega)$ de CsI. En effet, ces auteurs ont calculé, d'après ce spectre, la température de Debye de chaleur spéci-

fique: si l'accord avec l'expérience est excellent aux basses températures, au-dessus de 100°K environ on observe un écart croissant, la valeur calculée étant inférieure à la valeur mesurée de quelque 20°K vers 160°K . Ce désaccord semble restreindre, pour l'ambiante, la validité des modèles utilisés. Quoi qu'il en soit, la concordance des mesures de modules élastiques de CsI par différents auteurs, comme l'accord entre les modèles proposés pour en déduire Θ_E légitiment la valeur de $\Theta_E=115^\circ\text{K}$ à l'ambiante. Par ailleurs, compte tenu des difficultés que présente la mesure des intensités X , il semble possible d'attribuer à l'impossibilité d'atteindre une précision suffisante la faible valeur de Θ_X qu'on peut tirer des expériences de Wasastjerna, lesquelles, rappelons-le, remontent à 1946.

Conclusion

Nous avons déterminé la température de Debye de CsI par mesure au diffractomètre à rayons X des intensités des réflexions d'une poudre. Un certain nombre de corrections nous ont permis d'évaluer ces intensités à partir de l'enregistrement continu du diagramme de diffraction. La validité de ces corrections est confirmée par la cohérence des résultats ($\Theta_X=112 \pm 3^\circ\text{K}$ à 23°C , avec un coefficient de sécurité de 95%). Cette valeur est d'autre part en excellent accord avec celle qu'on peut déduire des modules élastiques. Par contre, nous n'avons pas pu rapprocher notre mesure de la température de Debye que permet d'atteindre le spectre de phonons récemment déterminé par Bührer & Hälgl (1971). Ce désaccord, relevé par ces auteurs en ce qui concerne la température de Debye de chaleur spécifique, pourrait être attribué à une inadéquation pour l'ambiante des modèles utilisés.

Références

- BARNEA, Z. & POST, B. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 181-182.
 BLACKMAN, M. (1955). *Handbuch der Physik*, Band VII, Teil 1, p. 377. Berlin: Springer-Verlag.
 BLACKMAN, M. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 734-737.
 BÜHRER, W. & HÄLGL, W. (1971). *Phys. Stat. Sol. (b)*, **46**, 679-686.
 CHIPMAN, D. R. & PASKIN, A. (1959). *J. Appl. Phys.* **30**, 1998-2001.
 COMPTON, A. H. & ALLISON, S. K. (1935). *X-rays in Theory and Experiment*, 2ème éd., pp. 639, 640. Princeton: Van Nostrand.
 COOPER, D. L., JORDAN, T. L. & KEMPTER, C. P. (1959). *X-ray Crystallographic Intensity Functions*. Report LA-2299, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 224-227.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **33**, 1891-1898.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1964). *Scattering Factors Computed from Relativistic Dirac-Slater Wave Functions*. Report LA-3056, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico.
 FEDOROV, F. I. & BYSTROVA, T. G. (1966). *Sov. Phys. Crystallogr.* **11**, 333-337.

* Voir par exemple Herbstein (1961) pour une revue des différentes déterminations de la température de Debye.

- HERBSTEIN, F. H. (1961). *Advanc. Phys.* **10**, 313–355.
 HUISZON, C. & GRÖNEWEGEN, P. P. M. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 170–172.
 JOSHI, S. & MITRA, S. (1960). *Proc. Phys. Soc.* **76**, 295–298.
 KOUCHKOVSKY, R. DE (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 406–408.
 LANDOLT-BÖRNSTEIN (1969). *Numerical Data and Functions*.
 New series, group III, Vol. 2, p. 5. Berlin: Springer-Verlag.
 MORLIN, Z. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2493–2494.
 SUORTTI, P. (1972). *J. Appl. Cryst.* **5**, 325–331.
 VALLIN, J., BECKMAN, O. & SALAMA, K. (1964). *J. Appl. Phys.* **35**, 1222–1223.
 WARREN, B. E. (1969). *X-ray Diffraction*, pp. 49, 56. Reading, Mass.: Addison-Wesley.
 WASASTJERNA, J. A. (1946). *Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math.* **13**(5), 1–24.

Acta Cryst. (1974). **A30**, 413

Multiple Diffraction of X-rays and the Phase Problem. Computational Procedures and Comparison with Experiment*

BY R. COLELLA

Purdue University, Physics Department, W. Lafayette, Indiana 47907, U.S.A.

(Received 7 November 1973; accepted 14 January 1974)

The general theory of n -beam X-ray diffraction ($n > 2$) has been developed in the framework of classical dynamical theory and applied to the Bragg case. It is shown that the crystal wave-vectors are the eigenvalues of a $4n \times 4n$ dispersion matrix. The boundary conditions are applied to a parallel-sided crystal slab and show that for an infinite thickness only $2n$ wave fields survive. The Umweganregung plot of Ge(222) with Cu $K\alpha$ radiation has been considered in detail. The integrated intensity of an Umweganregung peak is defined here as a double integral with respect to θ (angle of incidence) and φ (azimuthal angle). The 222–113 and 222– $\bar{1}\bar{1}\bar{3}$ absolute integrated intensities were measured on a dislocation-free Ge crystal. Excellent agreement is obtained between experimental and calculated values. The ratio between the two integrated intensities (of the order of 7) did not change appreciably for a Ge mosaic crystal, although both reflections exhibited increases with respect to the perfect-crystal values. Since the two Umweganregung peaks considered in this experiment involve crystallographically equivalent reflections with different phases, it is suggested that the present technique can in principle be used for phase determination in crystal structure analysis.

Introduction

The inability to extract phase information in a diffraction experiment is commonly referred to as the 'phase problem'. A common statement frequently found in the literature is that only the magnitudes $|F_H|$ of the structure factors can be determined, essentially because present experimental techniques are able to measure intensities, not amplitudes. Indeed, when the restrictions imposed on the charge density $\rho(\mathbf{r})$ are taken into account, the phase problem can be analytically solved, at least in principle (Karle, 1964). Mathematical complexities, however, frequently arise, especially in the case of non-centrosymmetric crystals, so that we can still talk of a 'phase problem'.

The idea of extracting phase information from a scattering experiment is indeed one of the fundamental problems in metrology. This point has been discussed extensively by Goldberger, Lewis & Watson (1963), who also have made some interesting suggestions on how this could be done. The idea is to irradiate an object from two different, independent sources and

measure simultaneously the correlation in the intensity fluctuations in the two detectors. It is interesting to note that one of the experiments proposed by these authors is based on multiple diffraction of X-rays.

A new physical method for phase determination has been recently proposed, in which use is made of recoilless nuclear resonance fluorescence of γ -radiation (Parak, Mössbauer, Biebl, Formanek & Hoppe, 1971). This method looks promising, although it is limited to crystals containing ^{57}Fe in their cell, or another suitable Mössbauer scattering center.

The fact that in multiple diffraction the intensities of the diffracted beams are affected by the relative phases of the structure factors involved was recognized long time ago (Lipscomb, 1949; Fankuchen & Ekstein, 1949). An intuitive consideration immediately suggests that this is the case. In fact in two-beam diffraction the crystal wave vectors, eigenvalues of the dispersion matrix, involve only the products $F_H F_{\bar{H}}$, which are real if absorption is neglected,† whereas in n -beam diffrac-

† When absorption is important the products $F_H F_{\bar{H}}$ are no longer real and the phases do play some role on the intensities. This is the basis of a well known traditional method of phase determination.

* Work supported by the National Science Foundation (MRL Program GH 33574).