

Acta Cryst. (1963). 16, 1064

Gitterenergetische Berechnungen an Tonerde-Granaten. Von L. BORN und J. ZEMANN, Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, Göttingen, Lotzestr. 16-18, Deutschland

(Eingegangen am 20. März 1963)

Die Struktur der Granate ist schon lange bekannt (Menzer, 1928). Seit kurzem liegen Verfeinerungen der Atomanordnung in den Tonerde-Granaten Grossular, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (Abrahams & Geller, 1958) und Pyrop, $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (Zemann & Zemann, 1961; Gibbs & Smith, 1962) vor. Ihre wesentlichen Ergebnisse sind: 1. Die Silikat-‘Tetraeder’ sind in beiden Granaten bezüglich der SiO-Abstände innerhalb der Fehlergrenzen gleich; die Abweichung von der geometrischen Idealgestalt ist in beiden Fällen sehr ähnlich. 2. Der AlO-Abstand ist im Pyrop deutlich kleiner als im Grossular. 3. Der Drehwinkel α der Silikat-‘Tetraeder’ ist beim Pyrop deutlich grösser als beim Grossular (vgl. Tabelle 1).

Im Anschluss an qualitative Überlegungen zur Kristallchemie der Granate (Zemann, 1962) soll hier unter-

sucht werden, ob der experimentelle Befund, dass der Drehungswinkel α der Silikat-‘Tetraeder’ beim Pyrop grösser ist als beim Grossular, gitterenergetisch begründet werden kann. Das allgemeine Problem wurde folgendermassen vereinfacht: 1. Die SiO_4^{4-} -Gruppe soll starr sein mit $\text{SiO} = 1.64 \text{ \AA}$ und $\varphi = 50^\circ$. 2. Die AlO-Abstände im Koordinationspolyeder um Al^{3+} sollen unveränderlich 1.92 \AA betragen. — Nach der Postulierung starrer SiO_4^{4-} -Gruppen ist für unser Problem zwar noch die Verteilung der Ladungen im Radikal wichtig, nicht jedoch der Energiebetrag der SiO-Bindung. Es brauchte folglich energetisch weder der kovalente Anteil an dieser Bindung noch das Abstossungsglied zwischen Silizium und Sauerstoff berücksichtigt zu werden. Wegen der angenommenen Konstanz der AlO-Abstände konnte ferner das Abstossungsglied zwischen Aluminium und Sauerstoff ausgelassen werden, weil dadurch die Lage des Maximums der Gitterenergie als Funktion von α nicht beeinflusst wird. Innerhalb der SiO_4^{4-} -Gruppe wurden drei Ladungsverteilungen (entsprechend Si^{4+} , Si^{2+} und Si^0) angenommen; von der gesamten elektrostatischen Gitterenergie wurde jeweils der Anteil der isolierten SiO_4^{4-} -‘Tetraeder’ subtrahiert.

Der elektrostatische Anteil der Gitterenergie wurde nach Ewald (1921) berechnet. Es wurden beide Glieder in der Formel dieses Autors benutzt, weil dadurch am leichtesten eine hohe numerische Genauigkeit zu erreichen ist. Für die Abstossungskräfte wurde der Ansatz $\lambda \cdot r^{-n}$ gewählt. Über das zweite Glied der Ewald’schen Formel konnte der Ansatz für die Multiplizität der interatomaren

Tabelle 1. Wichtige experimentelle Strukturdaten für Grossular und Pyrop

φ ist der Winkel der SiO-Bindung mit der 4-Achse; α gibt den kleineren der beiden Winkel, welche die O-O-Kante (über die 4-Achse) der SiO_4 -Gruppe mit zwei Würfelflächen bildet. Fehlerangaben bei A. & G. und G. & S.: Standard-Abweichung, bei Z. & Z.: geschätzter Maximalfehler.

	Grossular		Pyrop	
	A. & G.	Z. & Z.	G. & S.	
Si-O	$1.644 \pm 6 \text{ \AA}$	$1.62 \pm 2 \text{ \AA}$	$1.639 \pm 5 \text{ \AA}$	
φ	51.4°	49.9°	49.9°	
α	25.0°	27.5°	27.7°	
Al-O	$1.956 \pm 6 \text{ \AA}$	$1.89 \pm 2 \text{ \AA}$	$1.887 \pm 5 \text{ \AA}$	

Tabelle 2. λ - und n -Werte des Abstossungsgliedes für verschiedene Ladungsverteilungen innerhalb der SiO_4^{4-} -Gruppe

Ladung Si	Ladung O	$\lambda_{\text{O-O}}$	$n_{\text{O-O}}$	$\lambda_{\text{Mg}^{2+}\text{-O}}$	$n_{\text{Mg}^{2+}\text{-O}}$	$\lambda_{\text{Ca}^{2+}\text{-O}}$	$n_{\text{Ca}^{2+}\text{-O}}$
4+	2-	17.6	11	1.51	11	2.07	10
2+	1.5-	10.7	11	1.05	11	1.51	10
0	1-	3.81	11	0.58 ₆	11	1.00	10

Tabelle 3. Relative Gitterenergien E' von Granat-Modellen in Abhängigkeit von α

$E' = (E_{\text{Coul.}, \text{ges.}} - E_{\text{Coul.}, \text{SiO}_4}) + E_{\text{Abstoss.}, \text{O-O}} + E_{\text{Abstoss.}, \text{Me}^{2+}\text{-O}}$
Die Zahlenwerte für E' beziehen sich auf eine Elementarzelle; Masseinheit ist $\text{e}^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$

α	α	Ladung von Si: 4+ von O: 2-		Ladung von Si: 2+ von O: 1,5-		Ladung von Si: 0 von O: 1-	
		E' (Pyrop)	E' (Gross.)	E' (Pyrop)	E' (Gross.)	E' (Pyrop)	E' (Gross.)
10°	12.326 ₇ Å	162.08	158.82	162.62	160.20	161.30	159.61
15	12.186 ₇	165.57	161.73	165.54	162.70	163.60	161.61
20	11.992 ₈	167.88	163.08	167.91	164.35	165.97	163.48
21	11.947 ₆	168.22	163.15	168.33	164.57	166.46	163.83
22	11.900 ₄	168.49	163.13	168.62	164.74	166.85	164.17
23	11.851 ₂	168.68	162.99	169.07	164.85	167.45	164.49
24	11.799 ₉	168.79	162.73	169.38	164.88	167.93	164.78
25	11.746 ₆	168.80	162.33	169.64	164.84	168.42	165.05
26	11.691 ₃	168.70	161.77	169.85	164.70	168.90	165.29
27	11.634 ₁	168.46	161.02	169.98	164.45	169.38	165.50
28	11.574 ₉	168.08	160.06	170.03	164.07	169.81	165.62
29	11.513 ₈	167.52	158.84	169.99	163.53	170.24	165.70
30	11.450 ₈	166.75	157.32	169.83	162.82	170.64	165.71
35	11.108 ₃	156.97	142.89	165.58	154.35	171.55	163.62

Abstände überprüft werden. Die beiden Parameter λ und n wurden der Arbeit von Lennard-Jones & Dent (1926) entnommen. Hierbei wurde O^{1-} wie F^{1-} behandelt, und bei $O^{1.5-}$ kamen als λ -Werte die Mittel aus den tabellierten Angaben für O^{2-} und F^{1-} zur Anwendung (Tabelle 2). — Für alle Rechnungen wurden eigene IBM-650-Programme aufgestellt; bei der Berechnung der Atomabstände war ein Programm von Templeton nützlich.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Sie zeigt: 1. Unabhängig von der Ladungsverteilung innerhalb des SiO_4^{4-} -Radikals liegt bei Pyrop das Maximum der Gitterenergie bei grösseren α -Werten im Vergleich zum Grossular; das entspricht dem experimentellen Befund. 2. Für die Ladungsverteilung Si^{2+} und $O^{1.5-}$ entsprechen die berechneten α -Werte sehr gut den beobachteten. In letzterem Ergebnis darf man wohl einen erneuten Hinweis dafür sehen, dass die Bindungsverhältnisse in der SiO_4^{4-} -Gruppe von rein elektrostatisch gegen einen Bindungszustand mit einem merklichen kovalenten Anteil abweichen (vgl. Pauling, 1945; Noll, 1961; Bloomfield, Lawson & Rey, 1961). Wegen der Unsicherheiten in der Berechnung der Abstossungsenergie sind die Fehlergrenzen beim Rückschluss auf die Ladungsverteilung innerhalb der Silikattetraeder natürlich beträchtlich; der qualitative Befund dürfte jedoch gesichert sein. Weiteren Berechnungen wurden die experimentellen AlO-Abstände von Grossular und Pyrop zugrunde gelegt. Die Lagen der Maximalwerte der Gitterenergie verschoben sich dabei so unerheblich, dass das Ergebnis dieser Arbeit davon nicht berührt wird. — Es sei noch angegeben, dass der elektrostatische Teil der Gitterenergie für Grossular für die von Abrahams & Geller (1958) bestimmte Struktur unter Annahme rein ionogener Bindung (also Si^{4+} , O^{2-}) $436,76 \text{ e}^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$ pro Elementarzelle beträgt.

Um Unklarheiten zu vermeiden, sei besonders darauf hingewiesen, dass die physikalische Aussagekraft unserer Berechnungen wesentlich an die Konstanz der Bindungsverhältnisse innerhalb der SiO_4 -Gruppen gebunden ist. Der energetische Beitrag dieser Radikale zur gesamten

Gitterenergie ist jedenfalls beträchtlich; im Falle des rein elektrostatischen Modelles, in welchem er leicht berechnet werden kann, beträgt er $252,60 \text{ e}^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$ pro Elementarzelle — er ist hier also sogar grösser als die Restbeträge E' , die in Tabelle 3 angegeben sind. Für die Konstanz der Bindungsverhältnisse zwischen Silizium und Sauerstoff spricht folgendes: 1. Der experimentelle SiO-Abstand ist bei Grossular und Pyrop innerhalb der Fehlergrenzen gleich. 2. Die Änderung der elektrostatischen Gitterenergie beträgt beim Drehen der SiO_4 -Gruppen aus der Gleichgewichtslage um 5° etwa $2 \text{ e}^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$ pro Zelle, was etwa $0,3 \text{ eV}$ pro Sauerstoff entspricht; aus dieser Energie-Änderung müssen zudem in erster Linie (und wahrscheinlich praktisch allein) die Änderungen der elektrostatischen Energie durch Abstandsänderungen $Me^{2+}-O$ und $O-O$ gedeckt werden. — Von Interesse ist in diesem Zusammenhang wohl noch ferner, dass sich das hier verwendete Modell für die SiO_4^{4-} -Gruppe auch bei gitterenergetischen Berechnungen an Olivin bewährt hat.

Eine ausführliche Veröffentlichung ist in den *Beiträgen zur Mineralogie und Petrographie* vorgesehen.

Literatur

- ABRAHAMS, S. C. & GELLER, S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 437.
 BLOOMFIELD, P., LAWSON, A. W. & REY, C. (1961). *J. Chem. Phys.* **34**, 749.
 EWALD, P. P. (1921). *Ann. Phys. Lpz.* **64**, 253.
 GIBBS, G. V. & SMITH, J. V. (1962). Program 1962 Annual Meetings of the Geological Soc. of America etc., p. 59A.
 LENNARD-JONES, J. E. & DENT, B. M. (1926). *Proc. Roy. Soc. A*, **112**, 230.
 MENZER, G. (1928). *Z. Kristallogr.* **69**, 300.
 NOLL, W. (1961). *Fortschr. Min.* **39**, 354.
 PAULING, L. (1945). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 ZEMANN, A. & ZEMANN, J. (1960). *Acta Cryst.* **14**, 835.
 ZEMANN, J. (1962). *Beitr. Min. Petrogr.* **8**, 180.

Acta Cryst. (1963). **16**, 1065

Eine Methode zur schnellen Berechnung räumlicher Atomkoordinaten durch Fouriersumma-tion. Von E. HÖHNE. *Institut für Strukturfor-schung der Deutschen Akademie der Wissen-schaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, Deutschland*

(Eingegangen am 10. Dezember 1962 und wiedereingereicht am 28. März 1963)

Bekanntlich wird eine dreifache periodische Elektronendichtefunktion $\varrho(x,y,z)$ durch die folgende dreifache Fourierreihe:

$$\varrho(x,y,z) = \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (1)$$

berechnet. Sehr vorteilhaft ist dabei die Benutzung von tabellierten cos- und sin-Funktionswerten, z.B. Beevers-Lipsonstreifen (Beevers & Lipson, 1934) verschiedene andere Rechenverfahren und Programme für elektronische Rechenautomaten. Praktisch kann dann diese dreifache Summe auf zwei verschiedene Weisen berechnet werden.

Verfahren 1: Man denkt sich den Kristallraum in n_3 Schnitte (z.B. senkrecht zur z -Richtung) zerlegt und berechnet nacheinander jeden Schnitt (n_3 bedeutet die Anzahl der Stützpunkte in der z -Richtung). Dann wird in Gl. 1 zunächst die eindimensionale Summation

$$\sum_l F(hkl) \exp[-2\pi ilz_j] = Q(h,k,z_j), \quad z_j = 0 \cdots n_3 - 1 \quad (2)$$

ausgeführt. $Q(h,k,z_j)$ sind die Fourierkoeffizienten für die n_3 zweidimensionalen Schnitte:

$$\sum_h \sum_k Q(h,k,z_j) \exp[-2\pi i(hx + ky)] = \varrho(x,y,z_j) \quad (3)$$