

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 Modells, 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 alleinig) 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 Fouriersummation. Von E. HÖHNE. Institut für Strukturforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften 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 elektrostatische 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

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

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

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

$\varrho(x, y, z_j)$ ist die Elektronendichtevertteilung auf den n_3 Schnittebenen des Kristallraumes.

Verfahren 2: Man denkt sich den Kristallraum in $n_1 \cdot n_2$ Stäbe zerlegt (n_1 und n_2 seien die Teilungen in der x - bzw. y -Richtung) und berechnet nacheinander die Elektronendichtevertteilung auf jedem Stab. Dazu werden zunächst bei festgehaltenen l -Werten die zweidimensionalen Summationen

$$\sum_h \sum_k F(hkl) \exp [2\pi i(hx_s + ky_t)] \\ = Q'(x_s, y_t, l) \quad \begin{matrix} s = 0 \dots n_1 - 1 \\ t = 0 \dots n_2 - 1 \end{matrix} \quad (4)$$

ausgeführt. $Q'(x_s, y_t, l)$ sind die Fourierkoeffizienten für die $n_1 \cdot n_2$ eindimensionalen Stäbe:

$$\sum_l Q'(x_s, y_t, l) \exp [-2\pi ilz] = \varrho(x_s, y_t, z), \quad (5)$$

$\varrho(x_s, y_t, z)$ ist die Elektronendichtevertteilung auf den $n_1 \cdot n_2$ Stäben des Kristallraumes.

Gl. (4) ist für $x_s = x$ und $y_t = y$ die lte verallgemeinerte Fourierprojektion $\varrho_l(x, y)$. (Clews & Cochran, 1949; Rossman & Shearer, 1958). Es gilt also:

$$\varrho_l(x, y, l) = \varrho_l(x, y) \quad (6)$$

Vorschlag eines Rechenverfahrens

Aus Gl. 6 und Gl. 5 folgt

$$\sum_l \varrho_l(x_s, y_t) \exp [-2\pi ilz] = \varrho(x_s, y_t, z). \quad (7)$$

Die vollständige räumliche Elektronendichtefunktion $\varrho(x, y, z)$ erhält man demnach als $n_1 \cdot n_2$ eindimensionale Fourierreihen (Gl. 7), wobei jeweils die Fourierkoeffizienten die Funktionswerte der verallgemeinerten Fourierprojektionen sind.

Setzen wir wie üblich

$$\varrho_l(x, y) = C_l(x, y) + iS_l(x, y), \quad (8)$$

so erhalten wir für die eindimensionale Summation (Gl. 7) folgenden Ausdruck:

$$\sum_l [C_l(x, y) + iS_l(x, y)] \cdot [\cos 2\pi lz + i \sin 2\pi lz] = \varrho(x, y, z). \quad (7')$$

Nach Trennung des Realteils vom Imaginärteil der Funktion und Berücksichtigung, dass $\varrho(x, y, z)$ eine reelle Funktion ist, folgt aus Gl. (7') für die Elektronendichtefunktion:

$$\varrho(x, y, z) = \sum_l C_l(x, y) \cos 2\pi lz + \sum_l S_l(x, y) \sin 2\pi lz. \quad (9)$$

Diese Auffassung der dreidimensionalen Summation bringt einige wesentliche Vorteile.

(1) Die verallgemeinerten Projektionen lassen bekanntlich wesentliche Schlüsse auf die räumliche Lage der Atome zu. Nach unserem Vorschlag als Zwischenergebnisse einer dreidimensionalen Summation verwendet, besitzen sie somit einen grossen Vorteil gegenüber den Zwischenergebnissen der Summation nach Verfahren 1.

(2) Aus verallgemeinerten Projektionen ist es jedoch prinzipiell schwierig, genaue Atomkoordinaten zu erhalten, da es zu Überlagerungen oder Überlappungen von Atomen kommt. Diese Fehler gibt es bei dem von uns vorgeschlagenen Verfahren nicht, da es sich hierbei um die exakte Berechnung der räumlichen Elektronendichtevertteilung handelt.

(3) Man kann jetzt für die Berechnung aller räumlichen Atomkoordinaten relativ viel Zeit sparen, wenn man die Stäbe parallel zu c nur an denjenigen Stellen x_s, y_t berechnet, in denen Nähe die Atomschwerpunkte zu erwarten sind (die ungefähren Lagen lassen sich z.B. aus den verallgemeinerten Projektionen entnehmen). Gegenüber einer vollständigen räumlichen Berechnung der Atomkoordinaten bringt dieses Verfahren eine Zeiteinsparung bis zu etwa 80%. Dies gilt auch bei Verwendung von elektronischen Rechenautomaten. Nach diesem Verfahren lassen sich kompliziertere Strukturen selbst mit Beevers-Lipsonstreifen in einer ökonomischen Zeit räumlich berechnen.

Die Methode, die Funktionswerte der verallgemeinerten Elektronendichte-Projektionen als Fourierkoeffizienten von eindimensionalen Fourierreihen zu benutzen, lässt sich auf alle Arten dreidimensionaler Fourierreihen (Pattersonsynthesen, Differenzsynthesen u.a.) anwenden.

Eine gewisse Verwandtschaft mit dem hier vorgeschlagenen Verfahren besitzt die von Sutor (1958) verwendete Methode zur Verfeinerung einer Koordinate (z) durch die Berechnung der Summe von Ableitungen $\partial/\partial z \ C_L(x, y) \cos 2\pi Lz$ bzw. $\partial/\partial z \ S_L(x, y) \sin 2\pi Lz$. Es fehlt jedoch die Fouriersummation und damit die Möglichkeit der exakten Berechnung der räumlichen Atomkoordinaten und weiter fehlt der Gedanke der Benutzung der Zwischenergebnisse. Die verschiedenen anderen Rechenverfahren, wie z.B. 'weighted projections' oder 'projected sections' u.a. möchten wir hier nicht diskutieren, da diese die räumliche Struktur nicht exakt zu berechnen gestatten.

Meinen Lehrer Prof. Dr. Dornberger-Schiff danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Literatur

- BEEVERS, C. A. & LIPSON, L. (1934). *Phil. Mag.* (7). **17**, 855.
 CLEWS, C. J. B. & COCHRAN, W. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 46.
 ROSSMANN, M. G. & SHEARER, H. M. M. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 829.
 SUTOR, D. J. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 83.