

bonded to C atoms in sucrose follows from the simple relation,

$$2\pi^2 a_0^2 / (\alpha \zeta^2) = 2\pi^2 a_0^2 / (\alpha \zeta_{\text{SDS}}^2) - 1.7 \quad (8)$$

where $\zeta_{\text{SDS}} = 1.16 \text{ bohr}^{-1}$. From (8) the value for ζ is 1.23 bohr^{-1} . This estimate is very close to the molecular optimized exponent of 1.24 bohr^{-1} reported by Hehre, Stewart & Pople (1969). We conclude from this analysis that an error of -1.7 \AA^2 in $B_{\text{X-ray}}$ for H atoms bonded to C is reasonable and is consistent with *ab initio* molecular-orbital calculations on a variety of small molecules that contain hydrogen and first-row atoms. It is not clear why a similar discrepancy for H atoms bonded to O in sucrose is not found. For $B_{\text{X-ray}} - B_{\text{X}}$ of 0.45 \AA^2 , the ζ exponent is 1.14 bohr^{-1} . From molecular-orbital calculations (Hehre, Stewart & Pople, 1969) one would expect ζ to be $\sim 1.28 \text{ bohr}^{-1}$. This would give rise to an error of -2.7 \AA^2 in $B_{\text{X-ray}}$. In the sucrose crystal, however, the H atoms in the hydroxyl groups are extensively hydrogen-bonded. It could well be that this perturbation makes the charge cloud about the proton rather more diffuse than for the isolated molecule. It is interesting to note that H(O4) has the largest negative value of $B_{\text{X-ray}} - B_{\text{X}}$ (-1.23 \AA^2) for the hydroxyl hydrogens. This hydrogen is the only non-hydrogen-bonded hydroxyl hydrogen in sucrose. For H(O3), $B_{\text{X-ray}} - B_{\text{X}}$ is -0.28 \AA^2 and for

all other OH's the discrepancy is either zero or positive.

The author is grateful to Professor G. A. Jeffrey for pointing out that H(O4) is not hydrogen-bonded in the sucrose crystal. This research was supported by the National Science Foundation under Grant MPS74-17592.

References

- BROWN, G. M. & LEVY, H. A. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 790-797.
 COPPENS, P. (1970). *Thermal Neutron Diffraction*, pp. 82-100. Oxford: Univ. Press.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609-610.
 HANSON, J. C., SIEKER, L. C. & JENSEN, L. H. (1972). *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* **8**, 133-148.
 HANSON, J. C., SIEKER, L. C. & JENSEN, L. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 797-808.
 HEHRE, W. J., STEWART, R. F. & POPLE, J. A. (1969). *J. Chem. Phys.* **51**, 2657-2664.
 HVOSLEF, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 23-35.
 JENSEN, L. H. & SUNDARALINGAM, M. (1964). *Science*, **145**, 1185-1186.
 MASON, R., PHILIPS, D. C. & ROBERTSON, G. B. (1965). *Mol. Phys.* **9**, 277-279.
 STEWART, R. F. (1970). *J. Chem. Phys.* **52**, 431-438.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.

Acta Cryst. (1976). **A32**, 185

Die Elektronendichte in Lithiumhydroxid (LiOH)

VON S. GÖTTLICHER UND B. KIESELBACH

Fachgebiet Strukturforschung der Technischen Hochschule Darmstadt, 61 Darmstadt, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 5. Mai 1975; angenommen am 2. Juli 1975)

The electron density in LiOH has been determined by X-ray diffraction. The intensities were measured on single-crystal plates and corrected for extinction, double reflexion and thermal diffuse scattering. The values found by integration over the electron density were 2.0 e in lithium (Li^+), 8.7 e in oxygen ($\text{O}^{-0.7}$) and 0.3 e in the hydrogen ($\text{H}^{+0.7}$). One electron is distributed over a wide range between the LiOH layers in the lattice.

Einleitung

Lithiumhydroxid bildet ein tetragonales Schichtgitter der Raumgruppe $P4/nmm$. Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a=b=3,549$ und $c=4,334 \text{ \AA}$ enthält zwei Formeleinheiten LiOH. Die Lithiumatome liegen in der in Fig. 1 angegebenen Aufstellung in den Eckpunkten und auf der Mitte der Basisfläche, die Sauerstoffatome in $\frac{1}{2}0z(\text{O})$ und $0\frac{1}{2}z(\text{O})$, die Wasserstoffatome in $\frac{1}{2}0z(\text{H})$ und $0\frac{1}{2}z(\text{H})$, mit $z(\text{O})=0,194$, $z(\text{H})=0,407$. Die Lage- und Schwingungsparameter der Atome wurden von Dachs (1959) bestimmt, wobei gefunden wurde, dass die z-Komponenten der mittleren Schwin-

gungsamplituden der Lithium- und Sauerstoffatome grösser sind als die Komponenten in der xy -Ebene. Für den Wasserstoffkern bestimmte Dachs erheblich grössere Schwingungsamplituden in Richtung x und y , die er als Drehschwingung der OH-Gruppe deutete.

Über die Ladung der Ionen liegen Informationen aus Kernquadrupolresonanzmessungen von Campbell & Coogan (1965) und von Coogan (1965) vor, die zu einem Modell mit zwei Elektronen im Bereich des Lithiums (Li^+), 8,7 Elektronen im Bereich des Sauerstoffs ($\text{O}^{0.7-}$) und 1,3 Elektronen im Bereich des Wasserstoffs ($\text{H}^{0.3-}$) führten. Die Ladungsverteilung in der OH-Gruppe wurde von Bader & Gangi (1971) quanten-

mechanisch berechnet. Das Ergebnis dieser Arbeit behandeln wir bei der Diskussion unserer experimentell bestimmten Elektronendichte.

Ziel dieser Arbeit war die experimentelle Bestimmung der Elektronenverteilung im Lithiumhydroxid aus den Intensitäten der Röntgeninterferenzen, die an planparallelen Einkristallplatten in Abhängigkeit von der Plattendicke gemessen und auf Extinktion, Absorption, Umweganregung und thermisch diffuse Streuung korrigiert wurden.

Mit Hilfe der Neutronenbeugung wurden die Ergebnisse von Dachs hinsichtlich der Lageparameter bestätigt. Für die Schwingungsparameter ergaben sich geringfügige Änderungen.

Experimenteller Teil

Züchtung der LiOH-Einkristalle

Die Kristalle züchteten wir nach dem Ramsperger-Verfahren (Ramsperger & Melvin, 1927) durch langsames Abkühlen der Schmelze in einem spitzen Silbertiegel. Da das Ausgangsprodukt (99% LiOH + 1% Li_2CO_3 der Fa. Merck) geringe Mengen Wasser enthielt, wurde der mit LiOH-Pulver gefüllte Tiegel in einem zylindrischen Eisenbehälter mehrere Stunden im Vakuum auf 300°C erwärmt. Dann wurde die Temperatur bis über den Schmelzpunkt (462°C) erhöht und der Behälter mit Argon gefüllt. Durch langsames Abkühlen der Schmelze über mehrere Tage, bei Einhaltung eines nach oben gerichteten Temperaturgradienten von etwa $1^\circ/\text{cm}$, erhielten wir klare, durchsichtige Kristalle von etwa 1 cm Durchmesser und 3 cm Länge.

Messung der Intensitäten der Röntgeninterferenzen und Extinktionskorrektur

Aus den Kristallen haben wir planparallele Platten parallel zu den Ebenen (001), (100) und (110) geschliffen und die Intensitäten der Röntgeninterferenzen mit monochromatischer Mo $K\alpha$ -Strahlung bei Verwendung eines LiF-Monochromators in möglichst symmetrischer Durchstrahlung in Abhängigkeit von der Plattendicke gemessen. Da (100) und (110)-Platten verwendet wurden, war die Abweichung von der symmetrischen Durchstrahlung maximal $22,5^\circ$. Absolutwerte der Intensitäten erhielten wir durch Messung der Intensität des auf die Kristallplatte faltenden Röntgenstrahles, wobei dieser durch ein Filter auf den siebzigsten Teil der Intensität geschwächt wurde. Das gleiche Filter benutzen wir auch bei der Messung der stärksten Reflexe, deren Intensitäten im Maximum über den linearen Bereich von Szintillationszähler und Elektronik hinausragten.

Aus den Intensitäten berechneten wir durch Polarisations-, Lorentz- und Absorptionskorrektur die Beträge der Strukturamplituden $|F_{hkl}|$. Der lineare Absorptionskoeffizient wurde experimentell zu $\mu_0 = 1,13 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Für die Vorpolarisation am Monochromator wählten wir den Mittelwert zwischen

den nach der kinematischen und dynamischen Theorie gültigen Formeln. Der maximale Fehler in den LiOH-Strukturamplituden läge bei der Gültigkeit eines der beiden Extremwerte bei etwa 1,5%.

Durch Extrapolation von $\log |F|$ auf die Plattendicke null wurden die Strukturamplituden auf Extinktion korrigiert (Fig. 2). Am grössten war die Korrektur bei der Messung des 200-Reflexes an der (010)-Platte wo sie bei 0,4 mm Plattendicke noch 30% der Intensität oder 15% der Strukturamplitude betrug.

Umweganregung

Bei der sehr schwachen Interferenz 111 erhielten wir bei der Messung in symmetrischer Durchstrahlung der

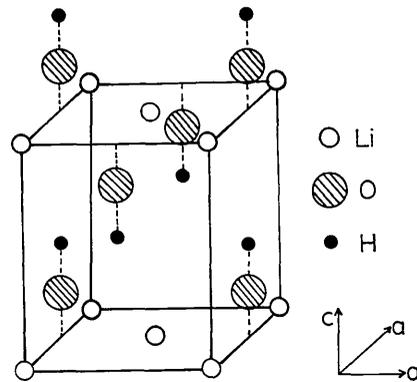


Fig. 1. Die Elementarzelle von Lithiumhydroxid.

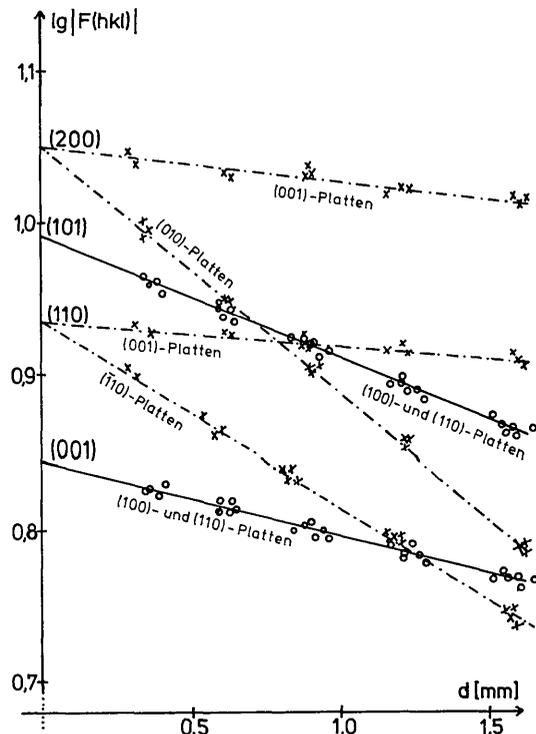


Fig. 2. Korrektur der stärksten Reflexe auf Sekundärextinktion durch Extrapolation von $\log |F|$ auf die Plattendicke 0.

(110)-Platte eine um den Faktor 15 zu hohe Intensität. Bezeichnen wir die Plattennormale mit $[\bar{1}10]$, so liegen parallel zur Plattenebene die Streuvektoren $[110]$ und $[001]$, die sich zu $[111]$ addieren. Da $[110]$ und $[001]$ senkrecht zueinander stehen, liegen alle drei reziproken Gitterpunkte gleichzeitig auf der Ewaldkugel. Da die Reflexe 110 und 001 sehr stark sind, beobachten wir bei der Messung der Interferenz 111 die sehr hohe Umwegenregung. Die Korrektur erfolgte durch Dreh-

ung der Kristallplatte um den Streuvektor $[111]$, wobei der Effekt bereits ein Grad neben dem Maximum so weit abgeklungen war, dass das integrale Reflexionsvermögen fehlerfrei gemessen werden konnte. In Fig. 3 ist der Intensitätsverlauf im Reflexmaximum bei Drehung um die Netzebenenormale aufgetragen.

Thermisch diffuse Streustrahlung

Die Beiträge der thermisch diffusen Streustrahlung (TDS) haben wir durch numerische Integration über die TDS-Intensität in den bei der Messung überstrichenen Bereichen des reziproken Raumes, analog zu dem beim NaCl angegebenen Verfahren (Göttlicher, 1968) berechnet. Die Grösse des Detektorfensters betrug 12×12 mm im Abstand von 172 mm vom Kristall. Der Kristall wurde von $\omega_0 - 2,5^\circ$ bis $\omega_0 + 2,5^\circ$ gedreht, wobei ω_0 die Winkelstellung des ω -Kreises des Diffraktometers im jeweiligen Reflexmaximum ist. Die zur Berechnung der TDS-Intensität erforderlichen elastischen Konstanten bestimmten wir nach dem von Wooster (1962) angegebenen Verfahren aus dem Intensitätsverlauf an den Flanken einiger Reflexe. Z.B. erhielten wir c_{11} und c_{33} aus dem Intensitätsverlauf beim Reflex 600 bzw. $0,0,10$ im $\omega-2\theta$ -scan, c_{44} am Reflex 600 im ω -scan bei der Kristalldrehung um die b -Achse und c_{66} bei Drehung um die c -Achse.

Zur Bestimmung von c_{12} und c_{13} haben wir zunächst die Intensitätsverteilung um verschiedene reziproke Gitterpunkte mit den bereits bekannten Werten für die elastischen Konstanten c_{11} , c_{33} , c_{44} und c_{66} berechnet und dabei unterschiedliche Werte für c_{12} und c_{13} eingesetzt, wie es in Fig. 4 für die Bestimmung von c_{13} am Reflex 600 dargestellt ist. Durch Vergleich des experimentellen und berechneten Intensitätsverlaufes wurde die Grössenordnung der noch fehlenden elastischen Konstanten mit der für die Intensitätskorrektur der Braggreflexe erforderlichen Genauigkeit abgeschätzt. In der folgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse angegeben.

Die Fehler von 20% bei den Diagonalgliedern und 50% bei c_{12} und c_{13} bedingen eine Ungenauigkeit der auf TDS korrigierten Temperaturparameter von etwa $0,02 \text{ \AA}^2$. In Fig. 5 sind die Logarithmen der TDS-Korrekturfaktoren $\ln(1/\alpha)$ über $\sin^2 \theta/\lambda^2$ aufgetragen, wobei α der auf die Intensität des Braggreflexes bezogene Anteil der thermisch diffusen Streustrahlung ($I_{\text{TDS}} = \alpha \cdot I_{\text{Bragg}}$) ist. Die Punkte liegen in guter Näherung auf einer Geraden, wodurch bewiesen ist, dass sich durch die TDS-Korrektur nur die thermischen Parameter verändern.

Neutronenbeugung

Um die Lagen der Wasserstoffkerne und die Schwingungsparameter der Atome zu bestimmen,

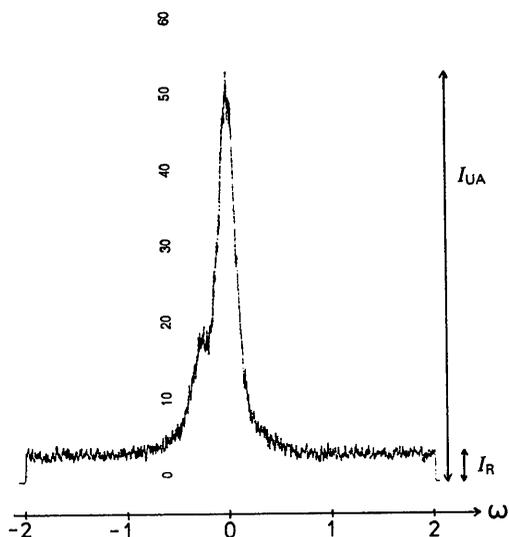


Fig. 3. Umwegenregung am Reflex 111. ω = Verdrehung der Kristallplatte aus der symmetrischen Lage um den Vektor 111. I_R = Maximum des 111-Reflexes ohne Umwegenregung. I_{UA} = Maximum des 111-Reflexes mit Umwegenregung.

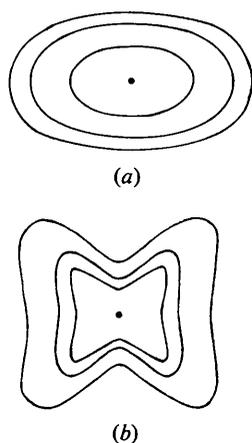


Fig. 4. Zur Bestimmung der elastischen Konstanten c_{13} . Berechnete Intensitätsverteilung um den reziproken Gitterpunkt 600. (a) mit $c_{13} = 0,05$; (b) mit $c_{13} = 0,20$.

Tabelle 1. Elastische Konstanten von Lithiumhydroxid (LiOH)

$$\begin{aligned} c_{11} &= 0,19 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2 \pm 20\% \\ c_{33} &= 0,30 \cdot 10^{12} \\ c_{44} &= 0,06 \cdot 10^{12} \\ c_{66} &= 0,18 \cdot 10^{12} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{12} &= 0,02 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2 \pm 50\% \\ c_{13} &= 0,05 \cdot 10^{12} \end{aligned}$$

haben wir die Intensität von 100 Neutroneninterferenzen gemessen, wobei auf Extinktion durch Messung bei zwei verschiedenen Plattendicken korrigiert wurde. Nach least-squares Verfeinerung erhielten wir Lageparameter, die gut mit den von Dachs (1959) angegebenen Werten übereinstimmten. Bei den thermischen Parametern ergaben sich geringfügige Differenzen.

In Tabelle 2 sind die Lageparameter und die Temperaturfaktoren aus Röntgen- und Neutronenbeugung gegenübergestellt, wobei für die Temperaturparameter die Beziehung gilt:

$$f = f_0 \cdot \exp - \left[\frac{\beta_{11}}{a^2} (h^2 + k^2) + \frac{\beta_{33}}{c^2} l^2 \right].$$

Tabelle 2. Temperaturparameter und Lageparameter aus Röntgen- und Neutronendaten

		Röntgen		Neutronen	Dachs (1959)
		a	b		
Li	β_{11}	0,28	0,35	0,32	0,22
	β_{33}	0,76	0,83	0,83	0,63
O	z	0,193		0,194	0,194
	β_{11}	0,28	0,35	0,33	0,30
H	β_{33}	0,53	0,60	0,70	0,51
	z	0,352		0,410	0,407
	β_{11}	0,65	0,72	1,30	1,35
	β_{33}	0,66		0,89	0,66

a vor TDS-Korrektur.
b nach TDS-Korrektur.

Berechnung der Elektronendichte

Die Elektronendichte ρ haben wir nach dem üblichen Verfahren (Witte & Wölfel, 1955), bei dem Abbrucheffekte der Fourierreihe mit Hilfe von Fourierintegralen unterdrückt werden, berechnet. Wir zerlegten ρ in $\rho_G + \Delta\rho$, näherten die Atomformamplituden im Bereich der Messgrenze durch Gauss-Funktionen

$$f_G = \sum_i A_i \exp - \left[\alpha_i \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \gamma_i \frac{l^2}{c^2} \right].$$

an und berechneten durch Fouriertransformation den Anteil ρ_G

$$\rho_G = \sum A_i \sqrt{\frac{\pi^3}{\alpha_i^2 \gamma_i}} \exp - \left[\frac{\pi^2}{\alpha_i} [(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2] + \frac{\pi^2}{\gamma_i} (z - z_0)^2 \right].$$

x_0, y_0 und z_0 sind die Schwerpunktlagen der Atome. Aus den Formamplituden f_G berechneten wir Strukturamplituden F_G , und mit den Differenzen $\Delta F = F_{\text{exp}} - F_G$ als Fourierkoeffizienten den Elektronendichteanteil $\Delta\rho$. Die Funktionen f_G wählten wir so, dass die Überlappung von ρ_G benachbarter Atome vernachlässigbar klein war, und dass ΔF an der Messgrenze gegen null konvergierte. Für dieses Verfahren benötigen wir die Formamplituden der Atome im hohen $\sin \theta/\lambda$ -Bereich. Der Beitrag der Li-Ionen zu den Strukturamplituden

$h + k = 2n + 1$ ist wegen der Basiszentrierung des Teilgitters null. Im hohen $\sin \theta/\lambda$ -Bereich kann auch der Wasserstoffanteil vernachlässigt werden, so dass die Strukturamplituden dieser Reflexe näherungsweise nur von der Formamplitude f_0 und den Lageparametern u_i des Sauerstoffs abhängen. f_0 konnte deshalb

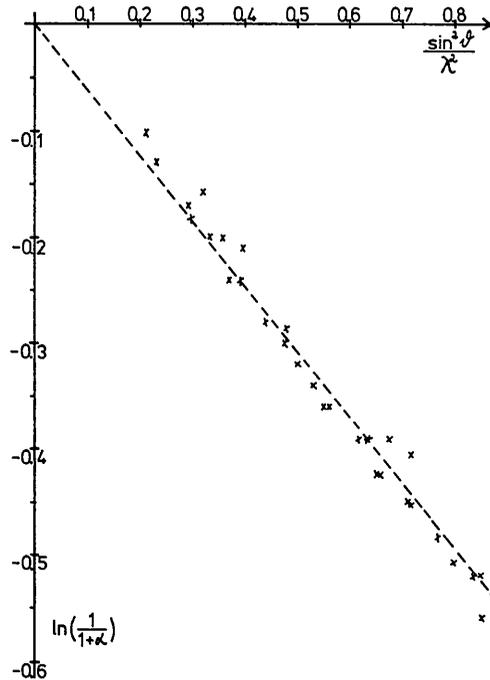


Fig. 5. Die TDS-Korrekturfaktoren als Funktion von $\sin^2 \theta/\lambda^2$.

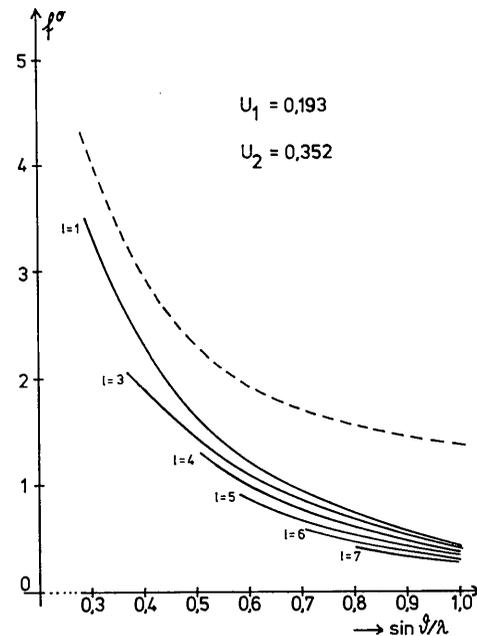


Fig. 6. Atomformamplituden des Sauerstoffs als Funktion von $\sin \theta/\lambda$ für verschiedene Werte von l.

einfach aus den experimentellen F -Werten bestimmt werden. Bei der Berechnung wurden die aus Röntgen-
daten ermittelten Lageparameter verwendet. Mit den

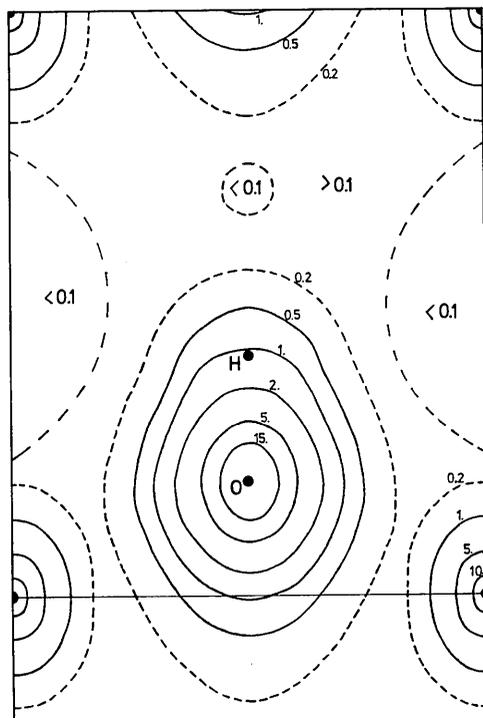


Fig. 7. Elektronendichte in der $x0z$ -Ebene der Elementarzelle ohne TDS-Korrektur.

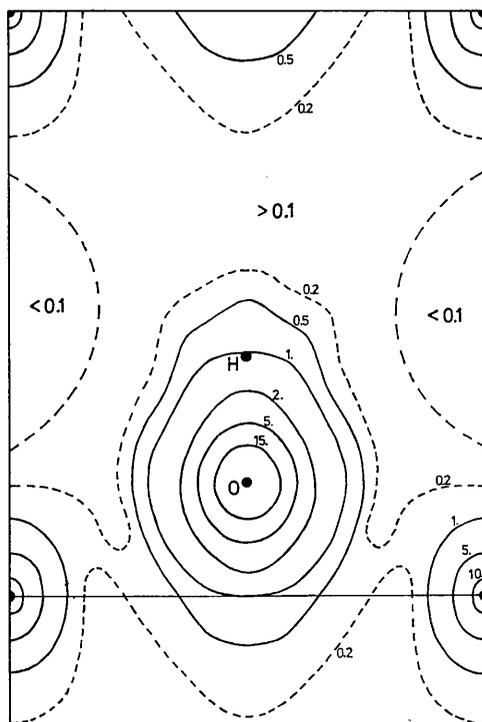


Fig. 8. Elektronendichte in der $x0z$ -Ebene der Elementarzelle nach der TDS-Korrektur.

Parametern aus Neutronendaten erhielten wir kein befriedigendes Ergebnis, was wahrscheinlich auf die nicht-kugelsymmetrische Ladungsverteilung um den Wasserstoffkern zurückzuführen ist. Wegen der anisotropen Temperaturfaktoren war zu erwarten, dass die Formamplituden, je nach dem Wert l , auf verschiedenen Kurven liegen (Fig. 6). Mit Hilfe dieser Sauerstoff-Formamplituden erhielten wir aus den Reflexen $h+k=2n$ die Formamplituden des Li und den sehr geringen Anteil des Wasserstoffs, die im betrachteten θ/λ -Bereich hinreichend genau durch zwei Gaussterme ausgedrückt werden konnten.

In Tabelle 3 finden wir die Werte von A_i , α_i und γ_i , die in die oben angegebene Formel zur Berechnung von f_G eingesetzt wurden.

Tabelle 3. Zur Darstellung der Atomformamplituden durch Gauss-Funktionen

Li	$A_1=0,385$ $A_2=1,190$	$\alpha_1=0,422$ $\alpha_2=0,902$	$\gamma_1=0,896$ $\gamma_2=1,376$
O	$A_1=1,640$ $A_2=0,340$	$\alpha_1=0,340$ $\alpha_2=0,683$	$\gamma_1=0,583$ $\gamma_2=0,926$
H	$A_1=0,0072$ $A_2=0,083$	$\alpha_1=\gamma_1=0,825$ $\alpha_2=\gamma_2=1,435$	

Die Vorzeichen der Strukturamplituden

Im allgemeinen setzt man bei der Elektronendichtebestimmung die Vorzeichen der Strukturamplituden gleich denen der entsprechenden theoretischen Werte, die man aus Hartree-Fock-Atomformamplituden und den Lageparametern berechnet. Nach dieser Methode konnte beim LiOH das Vorzeichen von F_{111} nicht bestimmt werden, da der Betrag dieser Strukturamplitude so klein ist, dass die Abweichung von der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung allein das Vorzeichen umkehren kann. Wir haben deshalb die Elektronendichte mit beiden Vorzeichen berechnet. Bei der in Fig. 1 angegebenen Aufstellung der Elementarzelle erhielten wir mit $F_{111} = +0,27$ e/Zelle in einem weiten Bereich um den Punkt $00\frac{1}{2}$ negative Elektronendichtewerte von etwa $-0,1$ e \AA^{-3} , während mit $F_{111} = -0,27$ e/Zelle der tiefste Wert bei $+0,01$ e \AA^{-3} lag, wodurch das negative Vorzeichen bestätigt ist. Nach der gleichen Methode war auch bei der Elektronendichtebestimmung in Diamant und Silicium das Phasenproblem für die verbotene Interferenz 222 gelöst worden (Göttlicher & Wölfel, 1959).

Ergebnisse

In Fig. 7 ist die Elektronendichte, die aus nicht auf thermisch diffuse Streustrahlung korrigierten Strukturamplituden berechnet wurde, in der $x0z$ -Ebene der Elementarzelle gezeichnet.

In Fig. 8 finden wir die Elektronendichte nach der TDS-Korrektur. Die durch die TDS-Korrektur bedingte Erhöhung der Temperaturfaktoren führt wegen der höheren Überlappung der mittleren Elektronen-

dichten benachbarter Atome zu höheren Elektronendichtewerten zwischen Lithium und Sauerstoff. Diese sollte man jedoch nicht als Bindungseffekt deuten, weil sie vorwiegend durch die langwelligen Terme des Phononenspektrums verursacht wird, für die die Elementarzelle näherungsweise als schwingende starre Gruppe betrachtet werden kann.

In der xOz -Ebene finden wir die für die Diskussion der chemischen Bindung wichtigen benachbarten Li- und OH-Ionen. Die anisotropen Schwingungen bedingen eine Verzerrung der Dichtelinien, auch im inneren Bereich der Atome, zu Ellipsen. Da diese Verzerrung bei der folgenden Diskussion stört, haben wir die Elektronendichte auf isotrope Schwingungen umgerechnet, indem wir zuerst aus den experimentellen Strukturamplituden (F_{exp}) Strukturamplituden für isotrop schwingende Atome (F_{isotr}) und dann die Elektronendichte berechneten.

Für die Berechnung der F_{isotr} -Werte gilt

$$F_{isotr} = \frac{F_{exp}}{\exp(-0,25l^2/c^2) + 2\alpha \cdot f_{Li} \{1 - \exp[-(0,48 - 0,25)l^2/c^2]\}} \begin{cases} \alpha = 1 \text{ für } h+k=2n \\ \alpha = 0 \text{ für } h+k=2n+1 \end{cases}$$

Die Zahlenwerte 0,25 und 0,48 erhielten wir aus den anisotropen Temperaturfaktoren für Sauerstoff

$$(\beta_{33}^O - \beta_{11}^O) = 0,25$$

und für Lithium

$$(\beta_{33}^{Li} - \beta_{11}^{Li}) = 0,48$$

Nach dieser Umrechnung ist die Elektronendichteverteilung im gesamten Lithiumion und im inneren Bereich des Sauerstoffs kugelsymmetrisch (Fig. 9). Die Elektronenverteilung im äusseren Bereich des Sauerstoffs ist in z -Richtung verzerrt. Im Bereich des Wasserstoffs beobachten wir kein ausgeprägtes Maximum der Elektronendichtefunktion.

Die Elektronendichte des Sauerstoffs fällt hier lediglich ein wenig flacher ab als auf der dem Wasserstoff gegenüberliegenden Seite. Um diese Verzerrung zum Wasserstoff hin abzuschätzen, haben wir den unteren Teil der Elektronendichte der OH-Gruppe an einer durch den Sauerstoffkern gelegten xy -Ebene gespiegelt und vom oberen Teil subtrahiert. Die Differenz (Fig. 10) ergibt die Elektronenverteilung um das Proton. Das Integral über diese Elektronendichteverteilung ist etwa gleich 0,3 e. Durch Integration über den verbleibenden Rest der OH-Gruppe erhielten wir 8,7 e, die dem Sauerstoff zuzuordnen sind; die Integration über das Lithium ergab 2,0 e. Insgesamt erhielten wir die folgenden Ionenladungen: Li^+ , $O^{0,7-}$ und $H^{0,7+}$.

Das fehlende Elektron ist über einen weiten Bereich zwischen den LiOH-Schichten des Gitters verteilt.

Campbell & Coogan (1965) und Coogan (1965) erhielten durch Messung der Quadrupolaufspaltung der Kernresonanzlinie des 7Li die Ladungsverteilung Li^+ , $O^{0,79-}$, $H^{0,21-}$.

Dieses Ergebnis stimmt mit unserem Resultat überein, wenn man die zwischen den LiOH-Schichten liegende Elektronendichte zum Wasserstoff hinzurechnet.

Für die OH-Gruppe liegen theoretische Rechnungen (SCF) von Bader & Gangi (1971) vor. In diesen Arbei-

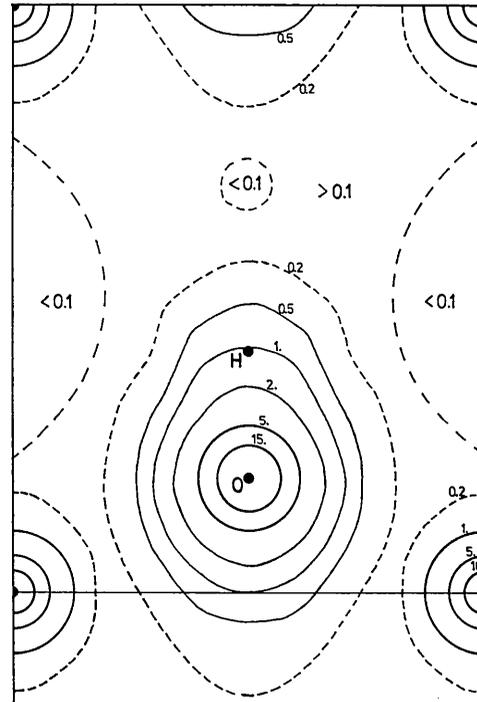


Fig. 9. Elektronendichte in der xOz -Ebene der Elementarzelle auf isotrope Schwingungen umgerechnet.

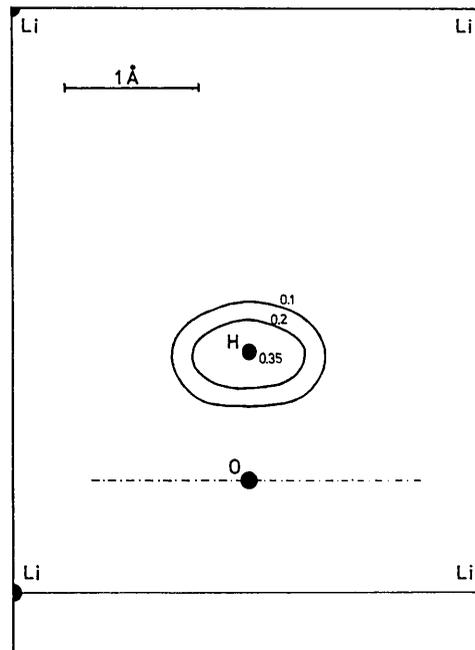


Fig. 10. Elektronendichte im Bereich des Wasserstoffatoms.

ten wurde auch kein ausgeprägtes Maximum der Elektronendichte sondern lediglich eine Verzerrung im Bereich des Wasserstoffs gefunden (Fig. 11). Um die theoretische Ladung des Wasserstoffs zu bestimmen, haben wir, wie oben beschrieben, die Elektronendichte im unteren Teil der Fig. 11 gespiegelt und von dem oberen Teil subtrahiert (Fig. 12).

Die Integration über diese Differenz ergab hier 0,5 e gegenüber 0,3 e im experimentellen Ergebnis. In Fig. 11 ist das Ergebnis der Rechnungen der experimentell bestimmten Elektronendichte gegenüber gestellt. Das Maximum der theoretischen Elektronendichte im Wasserstoff liegt bei 1,4 e Å⁻³ gegenüber 0,35 e Å⁻³

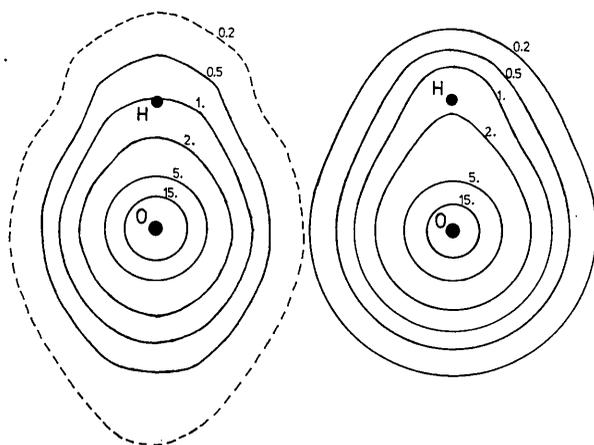


Fig. 11. Experimentelle Elektronendichte des OH⁻-Ions in LiOH (a) und theoretische Elektronendichte in der neutralen OH-Gruppe (b).

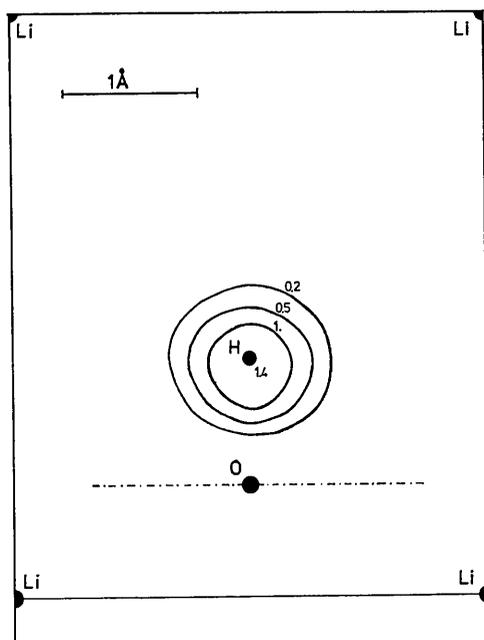


Fig. 12. Theoretische Elektronendichte im Bereich des Wasserstoffatoms der neutralen OH-Gruppe.

aus dem Experiment, jedoch rührt der Unterschied zum grössten Teil von den Gitterschwingungen her, die in der theoretischen Elektronendichte nicht berücksichtigt sind. Nach Umrechnen mit dem experimentell bestimmten Temperaturfaktor erhielten wir für das Maximum an Stelle von 1,4 den Wert von 0,6 e Å⁻³.

Diese Unterschiede sind sicher darauf zurückzuführen, dass die Rechnungen für die freie neutrale OH-Gruppe gelten, während experimentell die Ladungsverteilung im OH⁻-Ion, das im Kristall von elektrisch geladenen Nachbarn umgeben ist, bestimmt wurde.

Tabelle 4. Tabelle der Strukturamplituden des LiOH

Die Fehler liegen: Für $F > 2$ bei etwa 1%
 $1 < F < 2$ bei etwa 1-2%
 $F < 1$ bei etwa 2-5%

<i>h k l</i>	$ F $	<i>h k l</i>	$ F $	<i>h k l</i>	$ F $
2 0 0	10.93	5 2 2	0.79	0 0 5	2.30
4 0 0	3.74	6 2 2	0.40	1 0 5	0.42
6 0 0	1.42	3 3 2	2.24	2 0 5	1.87
1 1 0	8.50	4 3 2	0.93	3 0 5	0.29
3 1 0	2.17	5 3 2	1.07	4 0 5	1.11
5 1 0	0.97	6 3 2	0.45	5 0 5	0.12
2 2 0	6.86	4 4 2	0.48	1 1 5	1.12
4 2 0	2.75	5 4 2	0.52	2 1 5	0.33
6 2 0	1.20	0 0 3	2.49	3 1 5	0.94
3 3 0	1.21	1 0 3	1.78	4 1 5	0.19
5 3 0	0.76	2 0 3	1.58	5 1 5	0.49
4 4 0	1.67	3 0 3	1.08	2 2 5	1.55
0 0 1	6.95	4 0 3	0.88	3 2 5	0.25
1 0 1	9.65	5 0 3	0.58	4 2 5	0.94
2 0 1	4.74	6 0 3	0.51	5 2 5	0.14
3 0 1	3.75	1 1 3	0.48	3 3 5	0.62
4 0 1	1.90	2 1 3	1.36	4 3 5	0.15
5 0 1	1.48	3 1 3	2.75	4 4 5	0.61
6 0 1	0.67	4 1 3	0.71	0 0 6	0.89
7 0 1	0.63	5 1 3	1.38	1 0 6	0.93
1 1 1	0.27	6 1 3	0.39	2 0 6	0.84
2 1 1	5.83	2 2 3	1.18	3 0 6	0.70
3 1 1	0.45	3 2 3	0.87	4 0 6	0.44
4 1 1	2.19	4 2 3	0.77	5 0 6	0.40
6 1 1	0.95	5 2 3	0.50	1 1 6	0.34
2 2 1	3.23	6 2 3	0.45	2 1 6	0.80
3 2 1	2.78	3 3 3	1.83	3 1 6	0.27
4 2 1	1.50	4 3 3	5.63	4 1 6	0.51
5 2 1	1.25	5 3 3	1.00	2 2 6	0.62
6 2 1	0.57	4 4 3	0.56	3 2 6	0.60
3 3 1	0.21	5 4 3	0.32	4 2 6	0.39
4 3 1	1.47	0 0 4	1.19	3 3 6	0.19
5 3 1	0	1 0 4	2.67	4 3 6	0.39
6 3 1	0.72	2 0 4	0.98	0 0 7	0.33
4 4 1	0.82	3 0 4	1.69	1 0 7	0.55
5 4 1	0.81	4 0 4	0.55	2 0 7	0.30
0 0 2	3.70	5 0 4	0.91	3 0 7	0.42
1 0 2	4.27	6 0 4	0.23	4 0 7	0.27
2 0 2	1.78	1 1 4	0.69	1 1 7	0.53
3 0 2	1.96	2 1 4	2.04	2 1 7	0.48
4 0 2	0.74	3 1 4	0.38	3 1 7	0.40
5 0 2	0.92	4 1 4	1.19	4 1 7	0.33
6 0 2	0.45	5 1 4	0.11	2 2 7	0.26
1 1 2	6.51	6 1 4	0.61	3 2 7	0.37
2 1 2	2.72	2 2 4	0.80	0 0 8	0.37
3 1 2	3.43	3 2 4	1.39	1 0 8	0.12
4 1 2	1.31	4 2 4	0.46	2 0 8	0.33
5 1 2	1.51	5 2 4	0.78	1 1 8	0.45
6 1 2	0.61	3 3 4	0.25	2 1 8	0.13
2 2 2	1.12	4 3 4	0.89		
3 2 2	1.52	5 3 4	0.09		
4 2 2	0.60	4 4 4	0.27		

Abschätzung der Fehler

Die Fehler der Strukturamplituden (Tabelle 4) liegen bei den starken Reflexen unter 1% und bei den schwachen Reflexen zwischen 2 und 5%. Auf Grund der Fehlerfortpflanzung ergibt sich ein Fehler der Elektronendichte von etwa $0,05 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ in allgemeinen und $0,1 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ in speziellen Lagen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung des Diffraktometers und für personelle Unterstützung. Dem Verband der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln. Der Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, danken wir für Bereitstellung von Messzeit an einem Neutronenkanal des Reactors.

Literatur

- BADER, R. F. W. & GANGI, R. A. (1971). *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1831–1839.
 CAMPBELL, J. D. & COOGAN, C. K. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 2738–2746.
 COOGAN, C. K. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 823–830.
 DACHS, H. (1959). *Z. Kristallogr.* **112**, 60–67.
 GÖTTLICHER, S. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 122–129.
 GÖTTLICHER, S. & WÖLFEL, E. (1959). *Z. Elektrochem.* **63**, 891–901.
 RAMSPERGER, H. C. & MELVIN, E. (1927). *J. Opt. Soc. Amer.* **15**, 359–363.
 WITTE, H. & WÖLFEL, E. (1955). *Z. Phys. Chem. N. F.* **S. 296–329**.
 WOOSTER, W. A. (1962). *Diffuse X-ray Reflections from Crystals*. Oxford: Clarendon Press.

Acta Cryst. (1976). **A32**, 192

On the Use of Thermal Parameters in N.m.r. Second-Moment Calculations

BY U. SHMUELI, M. SHEINBLATT AND M. POLAK

Department of Chemistry, Tel-Aviv University, Ramat-Aviv, Israel

(Received 7 June 1975; accepted 19 August 1975)

A relationship between average small-amplitude molecular motion in a crystal and the mean-squared half width of an n.m.r. absorption line, *i.e.* the second moment, is rederived, extended and discussed. The average motion is represented by rigid-body tensors **T**, **L** and **S** of the atom groups considered and anisotropic vibration tensors of the atoms composing these groups. Thus, the geometrical part of the second moment is expressed in terms of conventional positional and thermal parameters. Three kinds of dipolar interactions, between nuclear spins, are considered: (*a*) nuclei belonging to the same group, (*b*) nuclei belonging to different non-bonded groups and (*c*) interactions between rigid segments of a non-rigid molecule. Equations applicable to the second moment of both single crystals and powder specimens are presented, and the simplified versions resulting from the assumption of isotropic motion are also derived. A discussion of possible limitations of the method and some programming considerations concerning its application are given.

Introduction

Average atomic and molecular motions in a crystal affect a number of physical properties but such effects appear to have been treated satisfactorily only in connexion with techniques in which the concept of mean-squared displacement is associated with a measurable quantity, such as diffraction by crystals or the Mössbauer effect. However, any property depending on interatomic distances should, at least in principle, depend on their variation with time and therefore a unified approach to the effect of motion on the measurable quantity seems to be of interest. The thermal parameters used by crystallographers are of considerable importance in this context, for two reasons. Firstly, the average-motion formalism in crystallography has been extensively developed and is, within the underlying restrictions, quite general, and secondly, the wealth of detail on average motion, accumulated so far by crystallographers, could well be

applied to other properties with advantage. Such considerations motivated our study of the effect of lattice vibrations on the nuclear magnetic resonance of crystals (Shmueli, Polak & Sheinblatt, 1973; Polak, Sheinblatt & Shmueli, 1974). In the present article, we wish to outline our approach to the problem and to extend the results derived previously.

Among the physical properties of crystals which can be predicted from the knowledge of a crystal structure, the nuclear magnetic resonance (n.m.r.) parameters are of the most extensively investigated. In particular, the mean-squared half width of an absorption line, known as the 'second moment', has been given much attention. A useful expression for the second moment of an n.m.r. absorption line, broadened by the dipolar interactions between nuclear spins, was derived by van Vleck (1948),

$$\langle \Delta H^2 \rangle = \frac{3}{2} I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 N^{-1} \sum_{i>j} \left(\frac{1-3 \cos^2 \theta_{ij}}{r_{ij}^3} \right)^2, \quad (1)$$