

Elektrostatische Gitterenergien für den Bixbyit-Typ

VON HELGA-ELISABETH V. MERTENS UND J. ZEMANN

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, 34 Göttingen, Lotzestr. 16–18, Deutschland

(Eingegangen am 21 Februar 1966)

Madelung numbers α were computed for M_2O_3 structures of the bixbyite type (C type of the oxides of the rare earths) for a varying parameter u of M(2), but with all the M–O distances within the coordination polyhedra kept equal and constant. The maximum of α corresponds very well to the observed structures.

Der Bixbyit-Typ (oder C-Typ der Oxide der Seltenen Erden) tritt bei Oxiden M_2O_3 auf, in welchen der Wirkungsradius des Metallions im Goldschmidt'schen System, d.h. bezogen auf $r_{O^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$, zwischen $\sim 0,70 \text{ \AA}$ und $\sim 1,05 \text{ \AA}$ liegt (Zachariasen, 1928). Eine Zusammenstellung der Vertreter dieses Typs und die röntgenographische Literatur bis zum Jahre 1962 findet man in Wyckoff (1964). Seitdem ist eine Neutronenbeugungsarbeit über In_2O_3 erschienen (Betzl, Hase, Kleinstück & Tobisch, 1963), sowie die Verfeinerung der Struktur von Y_2O_3 aus Einkristalldaten (Paton & Maslen, 1965), welche derzeit wohl die genaueste Parameterbestimmung für ein Oxid dieses Typs darstellt.

Der Bixbyit-Typ ist formal-geometrisch nahe mit dem CaF_2 -Typ verwandt. Um von diesem zum Bixbyit-Typ zu kommen, muss man auf spezielle Weise ein Viertel der Anionen entfernen. Dabei verdoppelt sich die Gitterkonstante; die Symmetrie der zugehörigen Raumgruppe erniedrigt sich von $Fm\bar{3}m$ (O_h^h) auf $Ia\bar{3}$ (T_h^7). Die Atomanordnung in den hierher gehörenden Oxiden stellt eine schwache Verzerrung dieses 'Idealtyps' unter Erhaltung der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ dar. Die Gitterkonstante und die Parameter der Atome unterscheiden sich bei den verschiedenen Vertretern nicht sehr stark.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, zu untersuchen, ob für den Bixbyit-Typ die beobachteten Abweichungen von der 'Ideal'-Struktur elektrostatisch verstanden werden können und ob die Madelung'schen Zahlen für den Korund- und den Bixbyit-Typ den Umschlag vom ersteren in letzteren mit wachsendem Wirkungsradius des Metallions befriedigend erklären.

Abstandsberechnungen und Berechnungen von elektrostatischen Gitterenergien für Modelle des Bixbyit-Typs mit gleichen M–O-Abständen

Die Atomanordnung im Bixbyit-Typ ist folgendermaßen zu beschreiben:

Raumgruppe: $Ia\bar{3}$ (T_h^7)

Punktlagenbesetzung:

8 M(1) auf $8(b)$: $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ usw. (Punktsymmetrie: $\bar{3}$)

24 M(2) auf $24(d)$: $u0\frac{1}{4}$ usw. (Punktsymmetrie: 2)

48 O auf $48(e)$: xyz usw. (Punktsymmetrie: 1)

Für die 'Ideal'-Struktur gilt: $u=0$, $x=\frac{1}{8}$, $y=\frac{1}{8}$, $z=\frac{3}{8}$; tatsächlich beobachtet man ungefähr folgende Parameter: $u=-0,03$, $x=0,12$, $y=0,11$, $z=0,35$. Beide Arten von M^{3+} -Ionen sind von sechs Sauerstoffen koordiniert, und zwar M(1) mit symmetriegebunden gleichen Abständen (Koordinationsfigur: nach einer 3-zähligen Achse abgeflachtes Oktaeder), die M(2) hingegen mit verschiedenen Abständen – von den sechs M(2)–O-Abständen sind immer je zwei symmetriegebunden gleich. Die Koordinationsfigur um die M(2) erhält man für den 'Idealtyp', indem man von einer würfelförmigen Koordination an einer der Begrenzungsflächen zwei sich diagonal gegenüberliegende Atome entfernt; bei den tatsächlich auftretenden Strukturen ist diese Figur verzerrt. Die Sauerstoffe sind im 'Idealtyp' genau, sonst verzerrt tetraedrisch von einem M(1) und drei M(2) umgeben.

Zur Erhöhung der Übersicht ist es bei der Anwendung gitterenergetischer Berechnungen auf kristallstrukturelle Probleme zweckmässig, die Anzahl der Variablen auf solche Weise zu reduzieren, dass man dabei möglichst wenig an Aussagekraft einbüsst. Da in den experimentell bestimmten Strukturen des vorliegenden Typs alle M–O-Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder recht ähnlich sind*, so scheint es berechtigt und angebracht zu sein, nur Modelle mit durchwegs gleichen M–O-Abständen zu berücksichtigen. Man erreicht damit zugleich, dass für die Lage des Maximums der Gitterenergie ein vom Metall radial-symmetrisches und mit der Entfernung rasch abfallendes Kraftglied ('Abstossungsglied M–O') belanglos ist.

Im einzelnen wurde wie folgt vorgegangen. Ausgehend vom 'idealen' Bixbyit-Typ ($u=0$, $x=\frac{1}{8}$, $y=\frac{1}{8}$, $z=\frac{3}{8}$), in welchem alle M–O-Abstände gleich – und zwar $a_0 \cdot \sqrt{3}/8$ – sind, wurde der u -Parameter in Hundertstel-Schritten bis $u=-0,05$ variiert; zusätzlich wurde auch $u=-0,0328$ gesetzt, was dem experimentellen Wert für Y_2O_3 entspricht. In jeder der so entstandenen Kationenanordnungen wurde für den Sauerstoff der Punkt gesucht, welcher von den vier benachbarten M-Atomen [$1 \times M(1)$ und $3 \times M(2)$] gleich weit entfernt ist. Die Gitterkonstante wurde zugleich so ge-

* Aus den Parameterangaben für Y_2O_3 (Paton & Maslen, 1965) berechnet man z.B.: M(1)–O = $2,247$ ($6 \times$), M(2)–O = $2,26_2$ ($2 \times$), $2,28_0$ ($2 \times$) u. $2,34_5 \text{ \AA}$ ($2 \times$). Die angegebenen Multiplizitäten gelten innerhalb eines Koordinationspolyeders.

ändert, dass der M–O-Abstand seine Grösse behält. Die sich dabei ergebenden Sauerstoff-Parameter und Gitterkonstanten sind in Tabelle 1 angegeben. Den Verlauf der Kantenlängen in den Koordinationspolyedern um M(1) und M(2) bei dieser Deformation zeigt Fig. 1. Dem besseren Verständnis soll Fig. 2 dienen, in welcher ein kleiner Ausschnitt aus der Atomanordnung des Bixbyit-Typs dargestellt ist. Man entnimmt Fig. 1, dass sich mit wachsendem u -Parameter die Kantenlängen der Koordinationspolyeder gegenüber dem 'Idealtyp' etwas angleichen. Jedoch selbst in diesem messen – bezogen auf den mittleren M–O-Abstand in Y_2O_3 – die kleinsten O–O-Abstände 2,63 Å. Das ist keineswegs ungewöhnlich klein, zumal es sich dabei um gemeinsame Kanten zwischen zwei Polyedern handelt. Die Abweichung des u -Parameters für M(2) von $u=0$ ist also aus Abstandsbetrachtungen allein nicht verständlich.

Für alle geometrischen Modelle von Tabelle 1 wurde die Madelung'sche Zahl α berechnet; das Ergebnis ist in dieselbe Tabelle aufgenommen. Wie in einer Reihe von früheren Arbeiten aus diesem Institut (vgl. Born & Zemann, 1964; Born, 1964; Sahl & Zemann, 1965; Sahl, 1965) wurden die Formeln von Ewald (1921) in der Modifikation von Bertaut (1952), welche die Berechnung der Einzelpotentiale vermeidet, benutzt. Um bei der Berechnung das Glied mit der Fehlerfunktion vernachlässigen zu können, wurde in der Formel 44 von Bertaut (1952) $K=1,45$ gesetzt und ein entsprechend grosser Ausschnitt aus dem reziproken Gitter berücksichtigt. Der Radius der Begrenzungskugel wurde so gelegt, dass bei den $h00$ -'Reflexen' noch die 68. Ordnung berücksichtigt wurde. Der Fehler der Madelung'schen Zahlen α in Tabelle 1 überschreitet nicht ± 3 in der sechsten Ziffer. Man entnimmt Tabelle 1, dass die Lage des Maximums von α sehr gut mit dem beobachteten Parameter u für M(2) zusammenfällt. Auch die zugehörigen x -, y - und z -Parameter entsprechen gut den experimentellen Werten – nach Paton & Maslen (1965) gilt für Y_2O_3 : $u = -0,0328$, $x = 0,122$, $y = 0,111$, $z = 0,346$. Fig. 1 zeigt, dass eine Abweichung vom 'Ideal'-Modell über $u = -0,035$ hinaus zunächst nicht abnorm kurze O–O-Abstände ergeben würde; nach Tabelle 1 wirken jedoch die elektrostatischen

Kräfte einer solchen weitergehenden Deformation entgegen.

Ähnliche Berechnungen wie hier am Bixbyit-Typ wurden am Korund-Typ schon vor vielen Jahren durchgeführt (Schmaeling, 1928). Danach beträgt dort für Modelle mit durchwegs gleichen M–O-Abständen der Maximalwert der Madelung'schen Zahl $\alpha = 25,0312$.

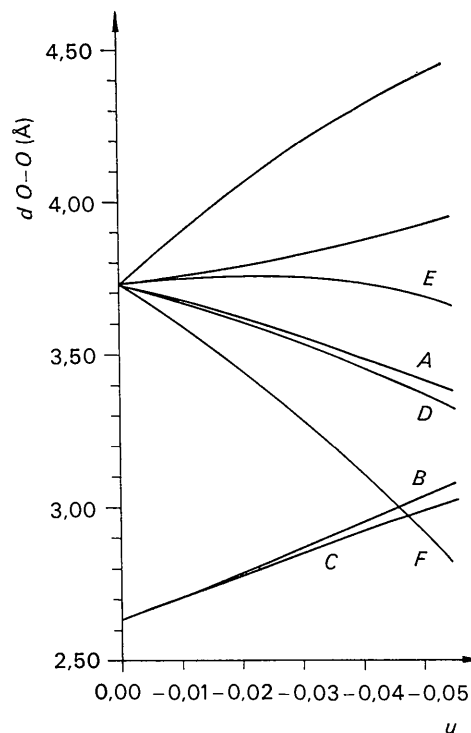


Fig. 1. O–O-Abstände in den Koordinationspolyedern als Funktion von u . M–O = 2,28₃₄ Å (= Mittelwert der M–O-Abstände in Y_2O_3). A: O–O-Kanten um M(1). 6× im Polyeder; sie liegen in Ebenen \perp zu den 3-zähligen Achsen. B: Gemeinsame O–O-Kanten um M(1) und M(2). Um M(1) 6×, um M(2) 2× im Koordinationspolyeder. C: O–O-Kanten um M(2). 4× im Polyeder; sie gehören immer jeweils 2 Polyedern um M(2) an. D: u . E: O–O-Kanten um M(2). Je 2× im Polyeder. F: O–O-Kante um M(2). 1× im Polyeder. Die nicht durch Buchstaben bezeichneten Kurven sind die O–O-Abstände, welche im 'Ideal'-Modell den Diagonalen der quadratischen Fläche entsprechen.

Tabelle 1. Änderung der Sauerstoffparameter, der Gitterkonstante und der Madelung'schen Zahl mit Variation von u im Bixbyit-Typ

Die Längen aller M–O-Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder sind konstant gehalten.

u	x	y	z	a_0^*	α^\dagger
0,0000000	0,1250000	0,1250000	0,3750000	4,61880 ₂	24,493 ₀
-0,0100000	0,122651 ₁	0,122242 ₉	0,367553 ₂	4,64446 ₇	24,775 ₁
-0,0200000	0,120608 ₉	0,118942 ₄	0,360227 ₀	4,65907 ₄	24,986 ₅
-0,0300000	0,118881 ₁	0,115053 ₁	0,353046 ₈	4,66143 ₇	25,077 ₇
-0,0400000	0,117476 ₂	0,110527 ₆	0,346043 ₁	4,65043 ₉	25,072 ₆
-0,0500000	0,116402 ₇	0,105316 ₇	0,339253 ₄	4,62508 ₉	24,945 ₆
-0,03280000 _‡	0,118454 ₉	0,113852 ₂	0,351066 ₅	4,65975 ₀	25,087 ₉

* Gemessen in Vielfachen von M–O.

† Geschätzter Fehler: $\pm 0,000_3$.

‡ Experimentell bestimmter Parameter für Y_2O_3 (Paton & Maslen, 1965).

Unter der Voraussetzung durchwegs gleicher M–O-Abstände ist also selbst der optimale Korund-Typ elektrostatisch geringfügig – nämlich um ~ 10 kcal/mol bezogen auf $M-O=2,0 \text{ \AA}$ – ungünstiger als der optimale Bixbyit-Typ (vgl. Tabelle 1). Das ist jedoch grundsätzlich nicht verwunderlich; denn im Korund-Typ sind die Koordinationspolyeder je zu zweien über eine Fläche verknüpft, während im Bixbyit-Typ nur gemeinsame Kanten auftreten. Zu einem genaueren Vergleich dieser beiden Strukturtypen müsste man auch für rein ionare Modelle die nicht-Coulomb'schen Abstossungskräfte zwischen den Ionen berücksichtigen.

Die Gitterenergie für die experimentell bestimmte Struktur von Y_2O_3

Bei dem oben beschriebenen Vorgehen wurde durch das willkürliche Gleichsetzen und Konstanthalten der M–O-Abstände in den Koordinationspolyedern erreicht, dass die Struktur nur einen einzigen Deformations-Freiheitsgrad besitzt. In Wirklichkeit sind natürlich entsprechend der Anzahl der freien Atomparameter vier solche Freiheitsgrade vorhanden, wobei man die Madelung'sche Zahl auf irgendeinen charakteristischen Abstand in der Struktur zu beziehen hat. Da der Rechenaufwand zur Bewältigung des allgemeinen

Problems recht beträchtlich gewesen wäre, wurde auf seine Bearbeitung verzichtet. Das schien uns um so eher berechtigt zu sein, als man wegen unterschiedlicher M–O-Abstände zur sinnvollen kristallchemischen Auswertung auch den radialsymmetrischen nicht-Coulomb'schen Anteil der M–O-Bindung zur Gitterenergie ('Abstossungsglied M–O') berücksichtigen müsste, was nur approximativ möglich ist.

Unter Aufgabe der Forderung nach gleichen M–O-Abständen wurde nur für die experimentelle Struktur von Y_2O_3 (Paton & Maslen, 1965) die elektrostatische Gitterenergie berechnet. Da nun die M–O-Abstände untereinander etwas verschieden sind (sie variieren zwischen $2,24_7$ und $2,34_5 \text{ \AA}$), muss man für die Madelung'sche Zahl eine Bezugsgröße festlegen. Wählt man als diese das arithmetische Mittel d_a der M–O-Abstände (unter Berücksichtigung der Multiplizitäten der einzelnen Arten in der Struktur), so erhält man $\alpha_a = 25,104_7$; wählt man als Bezugsgröße das harmonische Mittel d_h der M–O-Abstände, welches (wieder unter Berücksichtigung der Multiplizitäten) definiert wird durch $\frac{n}{d_h} = \sum_n \frac{1}{d_{M-O}}$, so erhält man $\alpha_h = 25,098_2$.

Die Rechnungen wurden auf einer elektronischen Rechenmaschine vom Typ IBM 7040 durchgeführt.

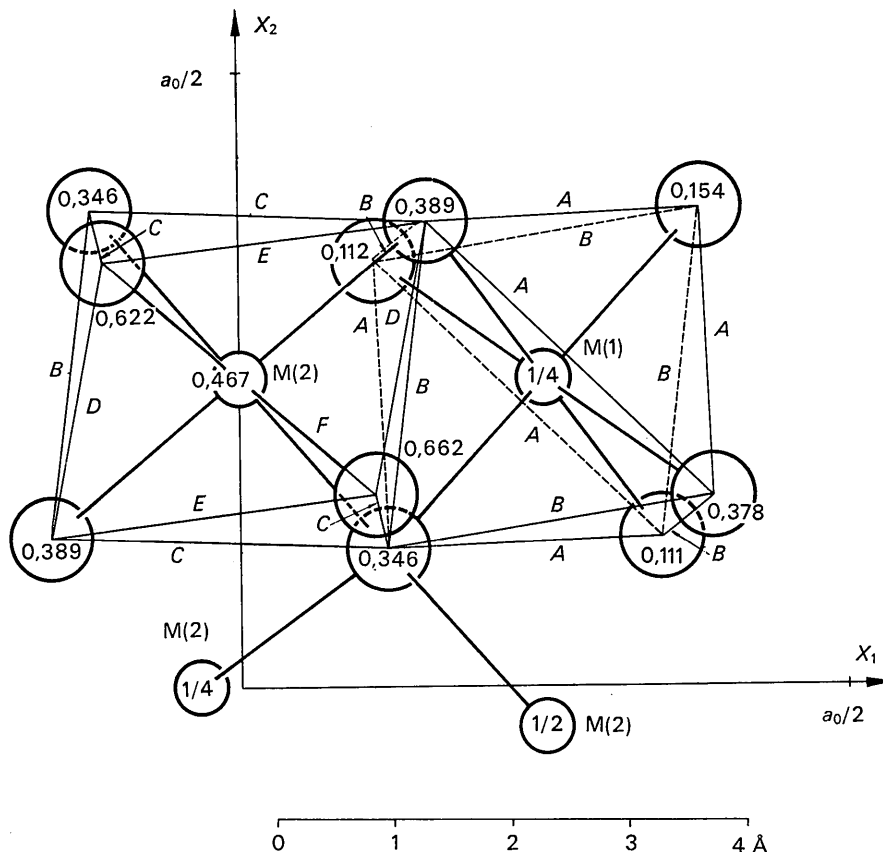


Fig. 2. Detail aus der Atomanordnung des Bixbyit-Typs. Die speziellen Zahlenwerte entsprechen Y_2O_3 . Kleine Kreise: Y^{3+} , grosse Kreise: O^{2-} . Die Buchstaben bezeichnen die gleichen Abstände wie in Fig. 1.

Für die Madelung'schen Zahlen wurde ein Programm von Herrn Dr K.Sahl benutzt, für die anderen Aufgaben (interatomare Abstände, Deformation der Struktur) Programme eines der Autoren (H.-E. v. Merrens).

Literatur

BERTAUT, F. (1952). *J. Phys.* **13**, 499.

BETZL, M., HASE, W., KLEINSTÜCK, K. & TOBISCH, J. (1963). *Z. Kristallogr.* **118**, 473.

BORN, L. (1964). *N. Jb. Miner. Mh.* p.81.

BORN, L. & ZEMANN, J. (1964). *Beitr. z. Mineralogie Petrogr.* **10**, 2.

EWALD, P. P. (1921). *Ann. Phys. Lpz.* **64**, 253.

NEWHAM, R. E. & DE HAAN, Y. M. (1962). *Z. Kristallogr.* **117**, 235.

PATON, M. G. & MASLEN, E. N. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 307.

SAHL, K. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1027.

SAHL, K. & ZEMANN, J. (1965). *Tschermaks min. u. petr. Mitt.* **10**, 97.

SCHMAELING, V. (1928). *Z. Kristallogr.* **67**, 1.

WYCKOFF, R. W. G. (1964). *Crystal Structures*. 2. Ed. Vol. 2. New York: Interscience.

ZACHARIASEN, W. (1928). *Z. Kristallogr.* **67**, 455.

Acta Cryst. (1966). **21**, 470

The Theory of the Borrmann Effect in Terms of Difference Equations*

BY BERNARD BORIE

Metals and Ceramics Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37830, U.S.A.

(Received 18 January 1966)

The Borrmann effect must be described theoretically in terms of the dynamical theory of X-ray diffraction. This is conventionally done with the Ewald-von Laue formulation of that theory. It is shown that the effect may be equally well described with the simpler Darwin theory. A system of difference equations similar to those of Darwin is solved, yielding two systems of waves in the crystal with different refractive indices and different absorption coefficients. As in the Ewald-von Laue treatment, for one state of polarization the linear absorption coefficient essentially vanishes for one set of waves, giving rise to the phenomenon of anomalous transmission.

Introduction

Possibly the most significant new development in X-ray diffraction physics in the last few years has been the emergence of the Borrmann effect, or anomalous transmission, as an important new tool for studying the crystalline nature of solids. The phenomenon observed is that, given a perfect crystal oriented to diffract with the diffracting planes normal to its irradiated surface (Laue geometry), for one of the states of polarization of the incident X-radiation the linear absorption coefficient essentially disappears. The energy of the radiation is thus interchanged between two electromagnetic waves, one in the primary beam direction and one in the diffracted beam direction, throughout the thickness of the crystal, corresponding to a net energy flow along the diffracting planes. Since there is very little attenuation due to photoelectric absorption, very intense, parallel, plane polarized beams of X-rays may be transmitted through nearly perfect crystals large enough completely to absorb the incident radiation under normal circumstances.

Anomalous transmission may be accounted for theoretically only in terms of the dynamical theory of X-ray diffraction. Two formulations of that theory exist: that due to Darwin, later modified by Prins, and that due to Ewald and extended by von Laue. The Darwin theory is the simpler of the two, but has been reserved for diffraction in the Bragg geometry, *i.e.* the case in which the diffracting planes are parallel to the irradiated surface so that the incident and diffracted beams make equal angles with the surface. The unusual diffraction phenomena associated with the Borrmann effect have been treated only in terms of the more elegant (and more difficult) Ewald theory.

We show here that the Borrmann effect may equally well be described in terms of the simple Darwin theory.

Theory

The notation used and the formulation of the problem follows closely James's (1950) treatment of the Darwin theory in Bragg geometry. Fig. 1 is analogous to James's Fig. 24 (James, 1950, page 55). It represents a family of planes of atoms parallel to the crystal surface. The planes are numbered, beginning with the zero plane at the surface. Incident onto the crystal is a beam

* Research sponsored by the U.S. Atomic Energy Commission under contract with the Union Carbide Corporation.