

Acta Cryst. (1967). **22**, 434

Der Einfluss von Temperaturfaktor und Abbruchseffekt auf die Form und Höhe der Fouriermaxima von Kohlenstoff. Von RUDOLF ALLMANN, *Mineralogisches Institut der Universität Marburg, 355 Marburg, Deutschhausstr. 10, Deutschland*

Eingegangen am 3. September 1966)

The Fourier transforms of the scattering factor of carbon, affected by a temperature factor ($B=0.0, 1.0, 2.5, 5.0$ and 8.0 \AA^2) and the cut-off effect [$\max(\sin \theta/\lambda)=3.0, 0.75$ and 0.35 (a.u.)^{-1}] are compared with the unaffected electron density of a carbon atom in the valence state separately for the electrons of the K shell and the L shell.

Kürzlich wurden von mir partielle Atomformfaktorkurven (d.h. getrennt für die K - und die L -Schale) von Kohlenstoff im Valenzzustand aus Hartree-Fock-Funktionen nach Jucys (1947) neu berechnet (Allmann, 1967). Dabei fiel die grosse Diskrepanz zwischen dem quantenchemisch berechneten Elektronendichtemaximum von $841,2 \text{ e.\AA}^{-3}$ (!) und den sich bei Fouriersynthesen ergebenden Werten in der Grössenordnung von 10 e.\AA^{-3} für das Kohlenstoffatom auf.

Deshalb sollte durch Rückrechnung der Atomformfaktortwerte $f(\sin \theta/\lambda)$ in Elektronendichtewerte $\rho(r)$ festgestellt werden, wie sich die beiden Grössen Temperaturfaktor und Abbruchseffekt auf die Höhe und Form der Fouriermaxima zahlenmässig auswirken. Die Rückrechnung erfolgte getrennt für die K -Schale ($1s^2$) und die L -Schale ($2s 2p^3$) für fünf verschiedene Werte des Temperaturfaktors B (in \AA^2) und drei verschiedene reziproke Abbruchsradien $(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (in a.u.^{-1} , s. Tabelle 1; $1 \text{ a.u.} = 0,5292 \text{ \AA}$). Letztere entsprechen folgenden Wellenlängen: $=0,176; 0,707 \text{ \AA}$ ($\approx \text{Mo K}\alpha$ -Strahlung) und $1,513 \text{ \AA}$ ($\approx \text{Cu K}\alpha$ -Strahlung). Die numerische Lösung der auftretenden Integrale erfolgte nach der Näherungsformel von Simpson mit einer Intervallbreite von $0,025 \text{ a.u.}^{-1}$ für $\sin \theta/\lambda$. Der

Verlauf der Elektronendichte für diese 15 Fälle sowie der unverfälschte Verlauf, der sich direkt durch die Quadrierung der Wellenfunktionen ergibt, ist in Tabelle 1 in e.(a.u.)^{-3} angegeben. ($1 \text{ e.(a.u.)}^{-3} = 6,7486 \text{ e.\AA}^{-3}$).

Es ist zu erkennen, dass der Einfluss sowohl von Temperaturfaktor als auch von Abbruchseffekt auf die sehr steile und schmale Elektronendichte der K -Schale bedeutend grösser ist als auf die weiter ausgedehnte L -Schale (diese hat, herrührend vom $2s$ -Elektron, nur im Zentrum ein kleines scharfes Maximum). Während das Bild der K -Schale stark verfälscht wiedergegeben wird, gilt dies für die L -Schale nur in der Nähe des Kerns. Der Einfluss auf den äusseren Teil der L -Schale ist dagegen recht gering. Das gilt vor allem für diejenigen Abstände vom Kern, für die aufgrund der Bildung chemischer Bindungen die Hauptabweichungen von der kugelsymmetrischen Elektronenverteilung des isolierten Atoms erwartet werden müssen ($\frac{1}{2} \text{ C-C} \approx 0,7 \text{ \AA}$).

Es ist deshalb bei Differenzsynthesen zur genauen Berechnung von Elektronendichten angebracht, nicht die Gesamt-Atomformfaktoren des Kohlenstoffs zur Berechnung der Strukturfaktoren zu benutzen (diese gelten ja streng nur für isolierte Atome), sondern nur die partiellen

Tabelle 1. Einfluss von Temperaturfaktoren und Abbruchseffekt auf die Form der Fouriermaxima von Kohlenstoff (getrennt für die K - und die L -Schale)

(a) K -Schale ($1s^2$)

Temperaturfaktor B	$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$	$r =$														
		0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0 a.u.			
0.0 \AA^2	=	121.703	11.759	1.248	0.140	0.016	0.002	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3.0 a.u. ⁻¹	75.731	11.370	1.359	0.208	0.006	-0.026	-0.012	-0.007	-0.005	-0.003	-0.002	-0.001	-	-	-
	0.75	14.746	10.658	3.174	-0.538	-0.181	0.335	-0.007	-0.083	0.001	0.037	-0.021	0.014	-	-	-
	0.35	2.413	2.237	1.765	1.138	0.530	0.082	-0.142	0.071	-0.002	-0.030	-0.007	0.014	-	-	-
1.0 \AA^2	3.0 a.u. ⁻¹	6.768	4.998	2.069	0.524	0.093	0.014	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.75	5.922	4.696	2.224	0.508	0.045	0.049	-0.006	-0.011	0.001	0.005	-0.003	0.002	-	-	-
	0.35	1.885	1.755	1.404	0.935	0.474	0.123	-0.098	0.043	0.001	-0.023	-0.004	0.009	-	-	-
	3.0 a.u. ⁻¹	2.389	2.067	1.342	0.658	0.246	0.072	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-
2.5 \AA^2	0.75	2.371	2.060	1.345	0.658	0.244	0.073	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.35	1.336	1.251	1.023	0.713	0.401	0.154	-0.050	0.019	0.003	-0.011	-0.002	0.005	-	-	-
	3.0 a.u. ⁻¹	0.980	0.906	0.716	0.483	0.279	0.138	0.012	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.75	0.980	0.906	0.716	0.483	0.279	0.138	0.012	-	-	-	-	-	-	-	-
5.0 \AA^2	0.35	0.805	0.762	0.644	0.480	0.309	0.164	-0.001	0.004	0.002	-0.004	0.000	0.002	-	-	-
	3.0 a.u. ⁻¹	0.517	0.491	0.421	0.326	0.228	0.144	0.029	0.003	-	-	-	-	-	-	-
	0.75	0.517	0.491	0.421	0.326	0.228	0.144	0.029	0.003	-	-	-	-	-	-	-
	0.35	0.487	0.466	0.408	0.324	0.233	0.149	0.027	0.004	0.001	-0.001	-	-	-	-	-

(b) L -Schale ($2s 2p^3$)

0.0 \AA^2	=	2.942	0.302	0.189	0.223	0.209	0.168	0.073	0.028	0.011	0.004	0.0006	-	-	-	-
	3.0 a.u. ⁻¹	1.787	0.292	0.192	0.225	0.208	0.157	0.073	0.028	0.010	0.004	0.0005	-	-	-	-
	0.75	0.327	0.290	0.228	0.208	0.206	0.174	0.073	0.026	0.010	0.005	0.0002	-	-	-	-
	0.35	0.267	0.263	0.248	0.225	0.195	0.161	0.077	0.027	0.010	0.005	0.0007	-	-	-	-
1.0 \AA^2	3.0 a.u. ⁻¹	0.270	0.249	0.221	0.208	0.189	0.157	0.074	0.029	0.011	0.004	0.0006	-	-	-	-
	0.75	0.252	0.243	0.224	0.207	0.188	0.157	0.074	0.029	0.011	0.004	0.0006	-	-	-	-
	0.35	0.251	0.257	0.233	0.212	0.184	0.152	0.076	0.028	0.011	0.005	0.0007	-	-	-	-
	3.0 a.u. ⁻¹	0.223	0.220	0.209	0.193	0.170	0.143	0.073	0.031	0.012	0.005	0.0007	-	-	-	-
2.5 \AA^2	0.75	0.223	0.219	0.209	0.193	0.170	0.143	0.073	0.031	0.012	0.005	0.0007	-	-	-	-
	0.35	0.229	0.225	0.213	0.193	0.169	0.141	0.074	0.030	0.012	0.005	0.0007	-	-	-	-
	3.0 a.u. ⁻¹	0.195	0.192	0.183	0.168	0.149	0.126	0.071	0.032	0.013	0.005	0.0008	-	-	-	-
	0.75	0.195	0.192	0.183	0.168	0.149	0.126	0.071	0.032	0.013	0.005	0.0008	-	-	-	-
5.0 \AA^2	0.35	0.197	0.193	0.183	0.168	0.148	0.126	0.071	0.032	0.013	0.005	0.0008	-	-	-	-
	3.0 a.u. ⁻¹	0.166	0.163	0.156	0.144	0.128	0.111	0.067	0.033	0.015	0.006	0.0009	-	-	-	-
	0.75	0.166	0.163	0.156	0.144	0.128	0.111	0.067	0.033	0.015	0.006	0.0009	-	-	-	-
	0.35	0.166	0.163	0.156	0.144	0.128	0.111	0.067	0.033	0.015	0.006	0.0009	-	-	-	-

Formfaktorwerte für die *K*-Schale. Dadurch wird bei der Differenzbildung nur die vom Bindungszustand recht unabhängige Elektronendichte der *K*-Schale abgezogen und die gesamte Elektronendichte der 4 Valenzelektronen bleibt zurück, ohne dass man dabei irgendwelche Modelle für die Verteilung der Bindungselektronen in die Rechnung

Tabelle 2. Einfluss von Temperaturfaktor und Abbruchseffekt auf die Höhe der maximalen Gesamt-Elektronendichte $\rho(0)$ in $e \cdot \text{\AA}^{-3}$

$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ in a.u. ⁻¹	Temperaturfaktor <i>B</i> in \AA^2				
	0.0	1.0	2.5	5.0	8.0
∞	841.2	(47.5)	(17.6)	(7.9)	(4.6)
3.0	523.1	47.5	17.6	7.9	4.6
0.75	101.7	41.7	17.5	7.9	4.6
0.35	18.1	14.4	10.6	6.8	4.4

hineinstecken muss. Obwohl man dadurch 4 von 6 Elektronen pro Kohlenstoff belässt, ist doch der Einfluss des Abbrucheffektes selbst bei Verwendung der relativ langwelligen Cu *K* α -Strahlung weitgehend eliminiert (vergl. Tabelle 1).

In Tabelle 2 sind die maximalen Gesamt-Elektronendichten des Kohlenstoffs für die durchgerechneten Fälle in $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ angegeben. Daraus folgt z.B., dass man bei Atomen mit einem Temperaturfaktor von $B \leq 1 \text{\AA}^2$ bei Verwendung von Mo *K* α -Daten (gesamte Ausbreitungskugel) einen 3–5-mal höheren Wert für das Elektronendichtemaximum erhält als bei Verwendung von Cu *K* α -Daten. Bei grösseren Temperaturfaktorwerten fällt der Abbruchseffekt weniger stark ins Gewicht.

Literatur

- ALLMANN, R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 432.
JUCYS, A. (1947). *J. Phys. USSR*, **11**, 49.

Acta Cryst. (1967). **22**, 435

On the relation between the monoclinic and the orthorhombic form of yttrium hydroxychloride, $[\text{YCl}(\text{OH})_2]_n$. By K. DORNBERGER-SCHIFF, *Institut für Strukturforchung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, German Democratic Republic*, and R. F. KLEVTSOVA, *Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Department, Academy of Sciences of the USSR, Novosibirsk, USSR*

(Received 15 September 1966)

The two known modifications of yttrium hydroxychloride are the two structures of maximum degree of order belonging to one and the same family of OD-structures built of two kinds of layer of composition $[\text{Y}(\text{OH})_2]_n$ and Cl_n respectively. The Cl_n layer possesses higher symmetry than the $\text{Y}(\text{OH})_n$ layer and this explains the OD-character and the polymorphism. The energies of interaction of these layers are discussed qualitatively.

The monoclinic and the orthorhombic form of $\text{YCl}(\text{OH})_2$ have recently been investigated (Klevtsova & Klevtsov, 1965, 1966). They are closely related. They both consist of layers of composition $[\text{YCl}(\text{OH})_2]_n$ which are very similar, with the translational vectors of the single layer, *i.e.* the *a* and *b* axis, of the monoclinic form corresponding to those of the orthorhombic form, and the distances between consecutive layers are also very similar (Table 1). Thus, not only the atomic distances and coordination numbers but also the bond angles and the way the coordination polyhedra around the Y ion are joined together are practically the

Table 1. Cell parameters of the two forms of yttrium hydroxychloride

	Orthorhombic*	Monoclinic	
<i>a</i>	6.21 \AA	6.14 \AA	$\beta = 107^\circ$
<i>b</i>	3.62	3.62	
<i>c</i>	12.56	6.60	
	$c/2 = 6.28$	$c \sin \beta = 6.31$	

* For convenience of comparison the *b* and *c* axes of the orthorhombic form have been interchanged as compared with the notation used earlier (Klevtsov & Klevtsova, 1965). Thus the space group *Pcmn* results.

same. This can most easily be seen if the coordinates of one of these layers, *e.g.* the layer around $z = 0$ of the monoclinic form, are referred to orthogonal axes, taking $c_{\text{orthog}} = 2c_{\text{mon}} \times \sin \beta$. This leads to the transformed coordinates given in Table 2, in which the coordinates of the orthorhombic form are also given for comparison.

The question arises, how it is to be explained that these two modes of stacking the layers, which lead to different pairs of adjacent layers, occur within the same charge of crystallization in greater or lesser proportion. The answer to this question may be obtained, if we consider either of these structures as consisting of two different kinds of layer, one kind to consist of $[\text{Y}(\text{OH})_2]_n$ groups and the other of Cl atoms. The symmetry of the yttrium hydroxide layers is $P12_1/m(1)$, where the brackets around the symbol 1 indicate that the *c* direction is the direction of missing periodicity of the layer. The symmetry of the Cl layers is $P2_1/m 2_1/m (2/n)$ (Figs. 1 and 2).

The fact that the symmetry of the Cl layers is higher than the symmetry of the yttrium hydroxide layers explains the polymorphism as a kind of polytypism. In the monoclinic form successive yttrium hydroxide layers L_{2n} and L_{2n+2} are connected by the symmetry centre and the screw axis parallel to *b* which convert the Cl layer L_{2n+1} lying between