

Rechenprogramme zur Berechnung der *Madelung*schen Zahl und Neuberechnung am Spinell-Typ

Von

Richard Fischer und Herbert Ludwiczek

Aus dem Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien,
Österreich

(Eingegangen am 31. Oktober 1974)

Computer Programs for the Calculation of Madelung Constants and Their Recalculation for Spinel Type

According to the formulas of *Bertaut* and *Ewald* two computer programs for the calculation of the *Madelung* constant have been written. The *Madelung* constants have been compared with values given in literature. There have been differences only in case of spinels. The new computed values are listed in this paper.

Bei Betrachtung über die Stabilität von Kristallstrukturen unter Zugrundelegung des elektrostatischen Modells werden die *Madelung*schen Zahlen von verschiedenen Strukturmodellen benötigt. Zwei voneinander unabhängig erstellte Rechenprogramme zur Berechnung dieses elektrostatischen Anteils der Gitterenergie sollen hier beschrieben werden.

Das Gitterenergieprogramm Bertau (*R. F.*)

Das Programm Bertau gestattet, elektrostatische Gitterenergien von Ionenkristallen aller zentrischen und azentrischen Raumgruppen zu berechnen. Aus den üblichen Angaben (Atomparameter, Symmetrie, Gitterkonstante) wird der *Madelung*anteil der Gitterenergie nach *Bertaut*¹ berechnet. Diese Berechnung erfolgt nach der Formel

$$w = w_1 - w_2 + w_3 \quad (1)$$

wobei

$$w_1 = \frac{1}{2\pi V} \sum_{\mathfrak{h}} \frac{|F(\mathfrak{h})|^2}{\mathfrak{h}^2} \exp\left(\frac{-\pi \mathfrak{h}^2}{K^2}\right) \quad (2)$$

$$w_2 = \frac{1}{2\pi V} K \sum_j q_j^2 \quad (3)$$

$$w_3 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{ERFC}(\sqrt{\pi} K r_{ij}) \quad (4)$$

ist.

Diese Beziehungen entsprechen fast vollkommen den Formeln (44), (46) und (47) von Bertaut¹. Auch die Bedeutung der Symbole möge dieser Arbeit entnommen werden.

Das Programm gibt außer den gitterenergetischen Werten (Coulombsche Struktur Faktoren, Einzelwerte für w_3 , „Madelungszahlen“ bezogen auf Einheitszelle, Formeleinheit bzw. kleinsten Abstand) je nach Programmsteuerzahlen auch die (ggf. speziellen) symmetrischen Punktlagen in der Einheitszelle und die interatomaren Abstände aus. Entsprechend der Dimensionierung des Programms dürfen in der asymmetrischen Einheit max. 30 verschiedene Atomsorten (N) enthalten sein. Die höchste Zähligkeit der allgemeinen Punktlage (M) darf 192 betragen, wobei jedoch $N \cdot M \leq 2400$ bleiben muß.

Das Potentialprogramm Elpot (H. L.)

Die elektrostatische Gitterenergie U

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \in Z} q_i \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} = \frac{1}{2} \sum_{i \in Z} q_i \cdot U_i, \quad (5)$$

wobei der Index i die Ionen in der Elementarzelle Z zählt, j über alle Ionen läuft, q die Ladung des Ions und \vec{r} der Ortsvektor des Ions ist, wird folgendermaßen berechnet².

$$U_i = P_1(\vec{r}_i) + P_2(\vec{r}_i) \quad (6)$$

$$P_1(\vec{r}_i) = \frac{1}{\pi V} \cdot \sum_{\vec{l} \neq \vec{0}} \left(\sum_{\mu \in Z} q_\mu \cdot e^{-2\pi \cdot \vec{l} \cdot \vec{r}_\mu} \right) \cdot e^{2\pi \cdot \vec{l} \cdot \vec{r}_i} \cdot \frac{1}{|\vec{l}|^2} \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2}{E^2} |\vec{l}|^2\right) \quad (7)$$

$$P_2(\vec{r}_i) = \sum_{\vec{l}} \left(\sum_{\mu \in Z} q_\mu \cdot \frac{\text{ERFC}(E \cdot |\vec{R}|)}{|\vec{R}|} \right), \quad (8)$$

$$\vec{R} = \vec{l} + \vec{r}_\mu - \vec{r}_i$$

Der Wert der Zahl E (> 0) bestimmt das Konvergenzverhalten der beiden Reihen in (7) und (8) und kann nach den Erfordernissen des speziellen Problems beliebig gewählt werden. Wenn in der Reihe (8) $\vec{R} = \vec{0}$ ist, wird dieser Summand durch $-\frac{2E}{V\pi}$ ersetzt; das bedeutet, daß der Aufpunkt, der mit einem Gitterpunkt zusammenfällt, aus der Reihe (5) ausgenommen wird.

Der dreidimensionale Laufindex $\vec{l} = (u, v, w)$ der beiden Teilsummen P_1 und P_2 , der den Ursprung der l -ten Zelle im direkten bzw. reziproken Gitter bedeutet, wird nach folgendem Schema erzeugt:

$$\left. \begin{array}{l} 1. \pm (u, v, w) \\ 2. \pm (v, w, u) \\ 3. \pm (w, u, v) \\ 4. \pm (n, n, n) \\ 5. \pm (n, n, -n) \\ 6. \pm (n, -n, n) \\ 7. \pm (-n, n, n) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{mit } u = n \\ -n \leq v \leq +n \\ -n < w < +n \end{array} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Der direkte bzw. reziproke Raum wird also nach „Parallelepiped-Schalen“ S_n abgetastet. Die Reihen werden abgebrochen, wenn für ein n alle Summanden kleiner als eine vorgegebene Schranke (z. B. 10^{-10}) sind.

Rechengenauigkeit

Mit beiden Programmen wurden *Madelung*sche Zahlen verschiedener Strukturen berechnet, wobei die so erhaltenen Werte miteinander sowie auch mit den in der Literatur³ veröffentlichten auf mindestens fünf Digitalstellen übereinstimmten. So wurden *Madelung*sche Zahlen für NaCl, CsCl, α -Al₂O₃, Rutil und Wurtzit berechnet. Theoretisch kann mit den Formeln nach *Ewald* das Potential bzw. nach jenen von *Bertaut* die elektrostatische Gitterenergie beliebig genau berechnet werden. Praktisch ist jedoch die Genauigkeit durch das endliche Zahlenvolumen einer Rechenmaschine begrenzt. Dieses wirkt sich u. a. bei Summationen dadurch aus, daß in den Reihen die Summanden keinen Beitrag mehr liefern, wenn der Summand eine gewisse absolute Größe unterschreitet. Bei Rechnungen mit einfacher Genauigkeit an der von uns verwendeten IBM 360/44 umfaßt die Mantissee von Gleitkommazahlen nur sechs Hexadezimalstellen, was etwas mehr als sieben Dezimalstellen entspricht, wodurch eben die oben angeführte Sicherheit der Berechnungen begründet werden kann. So hat z. B. *Emersleben*⁴ die *Madelung*sche Zahl für NaCl mit 1,74756459..., wir mit 1,747563 berechnet. Beim Vergleich von *Madelung*schen Zahlen eines Strukturtyps und Verwendung eines der beiden Programme bei ähnlich gehaltenen Rechenbedingungen hingegen darf die relative Genauigkeit um etwas mehr als eine Zehnerpotenz besser angenommen werden.

*Madelung*sche Zahlen des Spinell-Typs

Bei der Spinell-Struktur ergaben sich jedoch gewisse Differenzen zu den in der Literatur veröffentlichten Werten^{5, 6}. Da einerseits die

Tabelle 1

Sauerstoff- parameter	Nr.	Ladung des Kations		Madelungsche Zahlen			<i>d</i> (min) (Kation- Anion)
		zentr.	azentr.	Verwey (a)	Hoppe (b)	diese Arbeit (c)	
0,235	1	2	3	122,92	122,92	0,19053	
	2	2 ^{2/3}	2 ^{2/3}	128,26	128,26		
	3	3	2 ^{1/2}	131,80	131,80		
	4	4	2	145,91	145,91		
0,240	1	2	3	124,80	124,80	0,19919	
	2	2 ^{2/3}	2 ^{2/3}	128,58	128,58		
	3	3	2 ^{1/2}	131,34	131,34		
	4	4	2	143,09	143,09		
0,245	1	2	3	126,70	126,70	0,20785	
	2	2 ^{2/3}	2 ^{2/3}	128,99	128,99		
	3	3	2 ^{1/2}	134,84	131,01		
	4	4	2	140,54	140,54		
0,250	1	2	3	128,57	128,57	0,21651	
	2	2 ^{2/3}	2 ^{2/3}	129,46	129,46		
	3	3	2 ^{1/2}	134,67	130,77		
	4	4	2	138,20	138,20		
0,255	1	2	3	130,36	130,36	0,22517	
	2	2 ^{2/3}	2 ^{2/3}	129,92	129,92		
	3	3	2 ^{1/2}	134,53	130,56		
	4	4	2	135,98	135,98		
0,260	1	2	3	132,03	132,03	0,23383	
	2	2 ^{2/3}	2 ^{2/3}	130,31	130,31		
	3	3	2 ^{1/2}	134,36	130,32		
	4	4	2	133,6	133,83		
0,265	1	2	3	133,50	133,50	0,23596	
	2	2 ^{2/3}	2 ^{2/3}	130,57	130,57		
	3	3	2 ^{1/2}	134,10	129,97		
	4	4	2	131,5	131,65		

gegenseitige Übereinstimmung zwischen den beiden Programmen in allen bisher berechneten Fällen und andererseits die Übereinstimmung der beiden Programme mit den eben angeführten Literaturdaten befriedigend ist, sind wir sicher, daß die hier neu berechneten Spinell-Daten innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen zuverlässig sind.

Da bei neueren Arbeiten diese ungenauen *Madelung*schen Zahlen der Spinell-Typen sehr oft benützt werden^{6, 7}, sollen (Tab. 1) die neu berechneten Werte zusammen mit den bisher verwendeten^{5, 6} angegeben werden. Da der Bezug der *Madelung*schen Zahlen auf kürzesten Kation—Anion-Abstand, d_{\min} , im wesentlichen nur bei binären Verbindungen aussagekräftig ist, wurden diese in Tab. 1 auf die Gitterkonstante $a = 1$ bezogen. Die Werte von *Hoppe*⁶ wurden daher unter Verwendung des in Tab. 1 angegebenen d_{\min} umgerechnet.

Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, erzielen Berechnungen mit den hier beschriebenen Programmen gegenüber den Werten von *Verwey*⁵ beim Spinell 4 eine größere Genauigkeit. Bei den Spinellen 1 und 3 hingegen ist die Übereinstimmung nur mehr dann gegeben, wenn der Sauerstoff-Parameter (in zentrischer Aufstellung) $\frac{1}{4}$ beträgt. Bei allen anderen Sauerstoff-Parametern treten jedoch deutliche Abweichungen auf. Vermutlich wurden von *Verwey*⁵ bei diesen Spinellen die neutralen Polyeder nach *Evjen*⁸ schlecht gewählt. Die *Madelung*schen Zahlen der Spinelle 1 und 2 nach *Hoppe*⁶ stimmen mit den hier berechneten genau überein; lediglich beim Spinell 3 lieferten unsere Berechnungen vollkommen andere Werte. Eine Diskussion über das Stabilitätsverhalten der Spinelle bleibt einer späteren Arbeit vorbehalten.

Herrn Prof. Dr. *J. Zemann* möchten wir für wertvolle Anregungen und Diskussionen danken. Die Rechnungen konnten dankenswerterweise an der IBM 360 des Interfakultären Rechenzentrums der Universität Wien durchgeführt werden.

Literatur

- ¹ *F. Bertaut*, J. Physique Radium **13**, 499 (1952).
- ² *P. P. Ewald*, Ann. Physik **64**, 253 (1921).
- ³ *Qu. C. Johnson* und *D. H. Templeton*, J. Chem. Phys. **34**, 2004 (1961); *G. Simon* und *G. R. Zeller*, J. Phys. Chem. Solids **35**, 187 (1974).
- ⁴ *O. Emersleben*, Wiss. Z. Univ. Greifswald **3**, 607 (1953/54).
- ⁵ *E. J. W. Verwey*, *F. de Boer* und *J. H. van Santen*, J. Chem. Phys. **16**, 1091 (1948).
- ⁶ *R. Hoppe*, Advances in Fluorine Chemistry (*J. C. Tatlow*, *R. D. Peacock*, *H. H. Hyman* und *M. Stacey*, Hrsrg.), Vol. 6, S. 387. London: Butterworths. 1970.

- ⁷ *K. Haefner* und *H. Jagodzinski*, *Acta Cryst.* **20**, 17 (1966); *G. Blasse*, *Philips Res. Repts. Suppl.* **3** (1964); *H. B. Callen*, *S. E. Harrison* und *C. J. Kriessman*, *Phys. Rev.* **103**, 852 (1956); *J. B. Goodenough* und *A. L. Loeb*, *Phys. Rev.* **98**, 391 (1955).
- ⁸ *H. M. Evjen*, *Phys. Rev.* **39**, 675 (1932).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. R. Fischer
Institut für Mineralogie
und Kristallographie
Universität Wien
Dr.-Karl-Lueger-Ring 1
A-1010 Wien
Österreich