

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 37 (1964)

Heft: IV-V

Artikel: Elektrische Feldgradienten und Sauerstoff-Polarisierbarkeit in Alkali-Feldspäten (NaAlSi₃O₈ und KAlSi₃O₈)

Autor: Hafner, Stefan / Hartmann, Peter

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113489>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 16.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Elektrische Feldgradienten und Sauerstoff-Polarisierbarkeit in Alkali-Feldspäten ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ und KAlSi_3O_8)

von **Stefan Hafner***) und **Peter Hartmann**

Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH und Physik-Institut der Universität Zürich

(30. I. 1964)

Abstract: Several attempts have been made to calculate electric field gradients in crystals using point charge models. For crystals with high lattice symmetry providing axial symmetric field gradients, such calculations are often ambiguous because the insufficiently known higher moments of the charge distribution of the ions give remarkable contributions to the field gradients. For crystals with low lattice symmetry the calculations are less ambiguous since the field gradient then is a tensor. The field gradients at the sites of Al and Na were calculated for triclinic Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) and Microcline (KAlSi_3O_8), whose crystal structures are simple and very well known. The electronic dipole moments of O^{2-} were determined and taken into account; the quadrupole moments of O^{2-} were neglected. The comparison between the calculated field gradients and the *NQR* experiments show that good agreement is obtained for all field gradients if an O^{2-} polarizability $\alpha = 0,30 - 0,35 \text{ \AA}^3$ is introduced. This leads to Sternheimer factors of Na and Al which are about twice the theoretical values for the free Na and Al ions. The rather low value of α is assumed to be due to the partially covalent character of binding between O and the cations Na and Al. The sign of the field gradients could be definitively fixed.

1. Einleitung

In den vergangenen Jahren sind eine Reihe von elektrischen Feldgradienten $\nabla \mathbf{E}(A)$ am Ort eines Atomkerns A in Kristallen bekannt geworden, die durch das Ausmessen der Quadrupolaufspaltung in magnetischen Kernresonanzspektren bestimmt wurden. Diese *FG* liefern eine überprüfbare Aussage über die im Kristall vorhandene Ladungsverteilung $\rho(r)$, welche ja bei gegebener Kristallstruktur eindeutig festgelegt ist. Es ist unter der Annahme, dass A als Ion angenommen werden darf:

$$[\nabla \mathbf{E}(A)]_{jk} = (1 - \gamma_\infty) \int \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_k} \frac{\rho(r)}{r} d\tau. \quad (1)$$

Hier bedeuten γ_∞ Sternheimerfaktor des Ions A , r die Entfernung zu A und x_{jk} die kartesischen Koordinaten bezüglich A . Das Integral ist über einen hinreichend grossen Bereich zu erstrecken. $\nabla \mathbf{E}$ ist ein symmetrischer Tensor mit verschwindender Spur.

Während die Sternheimerfaktoren theoretisch berechnet werden können und heute für viele Ionen bekannt sind, ist die Ladungsdichte $\rho(r)$ praktisch in sämtlichen Kristallen noch nicht mit genügender Genauigkeit bestimmt.

*) The University of Chicago, Institute for the Study of Metals, Chicago, Illinois.

Um $\nabla \mathbf{E}(A)$ zu berechnen und mit den gemessenen Werten vergleichen zu können, ist deshalb (1) nicht anwendbar, sondern es muß ein geeignetes Strukturmodell als Arbeitshypothese ausgewählt werden.

Das einfachste Modell ist das reine Punktmodell, bei dem sämtliche Atome als Ionen mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung betrachtet werden. In diesem Falle reduziert sich (1) zu

$$[\nabla \mathbf{E}(A)]_{jk} = (1 - \gamma_\infty) [\nabla \mathbf{E}^P(A)]_{jk} = (1 - \gamma_\infty) \sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_k} \frac{e_i}{r_i}, \quad (2)$$

wobei e_i die Ladung des i -ten Ions bedeutet.

Einige neue Arbeiten haben (2) benutzt, um gemessene FG relativ ionischer Kristalle mit berechneten FG zu vergleichen¹⁻⁵). Die Übereinstimmung ist aber fast in keinem Falle befriedigend.

Eine Verfeinerung des Modells wird erreicht, wenn man die höheren Momente der elektronischen Ladungsverteilung der Ionen (Dipol-, Quadrupolmomente usw.) berücksichtigt:

$$\nabla \mathbf{E}(A) = (1 - \gamma_\infty) [\nabla \mathbf{E}^P(A) + \nabla \mathbf{E}^D(A) + \nabla \mathbf{E}^Q(A) + \dots]. \quad (3)$$

Dabei ist

$$[\nabla \mathbf{E}^D]_{jk} = \sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_k} \left[\sum_l \frac{\partial}{\partial x_l} \left(\frac{1}{r_i} \right) \mathbf{p}_i \right] \quad (4a)$$

mit

$$\mathbf{p}_i = \alpha \mathbf{E}_i, \quad (4b)$$

wo $\mathbf{E}_i$ das elektrische Feld am Ort des i -ten Ions ist, und

$$[\nabla \mathbf{E}^Q]_{jk} = \sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_k} \left[\sum_{m \leq n} \frac{\partial^2}{\partial x_m \partial x_n} \left(\frac{1}{r_i} \right) Q_{mn} \right] \quad (5a)$$

mit

$$Q_{mn} = \beta (\nabla \mathbf{E}_i)_{mn}. \quad (5b)$$

Für die Berechnung von $\nabla \mathbf{E}(A)$ muss man also die Ionen-Koordinaten, ihre Ladungen e_i , die elektrischen Felder $\mathbf{E}_i$ sowie die elektronischen Polarisierbarkeiten α , β kennen. Die letzteren wurden in neuester Zeit für viele Ionen theoretisch berechnet⁶⁻⁹). BRUN und HAFNER¹⁰⁾¹¹⁾ haben gezeigt, dass diese höheren Momente den FG beträchtlich beeinflussen können. Bei ihren Beispielen Spinell (MgAl_2O_4) und Korund (Al_2O_3) waren die von den Sauerstoffionen herrührenden Grössen $\nabla \mathbf{E}^D$ und $\nabla \mathbf{E}^Q$ am Ort von Al sogar grösser als der reine Punktladungsanteil $\nabla \mathbf{E}^P$ ¹²⁾. Es fragt sich darum, ob dem nach (2) berechneten FG überhaupt irgendeine Bedeutung zugemessen werden darf.

Die meisten bisherigen Arbeiten, die eine Berechnung von $\nabla \mathbf{E}$ versuchten, befassten sich mit relativ einfachen Verbindungen mit hoher Kristallsymmetrie. Dies bietet mehrere Vorteile:

a) Ist der FG -Tensor am Ort von A achsialsymmetrisch (was der Fall ist, wenn durch A eine 3-, 4- oder 6-zählige Drehachse geht), so besitzt $\nabla \mathbf{E}(A)$ nur eine einzige Hauptachse, deren Richtung ($= z$) durch die Symmetrieachse eindeutig fest-

gelegt ist. (2) vereinfacht sich dann zu

$$\nabla E^P = (1 - \gamma_\infty) \sum_i \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5} e_i = V_{zz}, \quad (6)$$

das heisst ∇E^P ist durch *eine* skalare Grösse bestimmt.

b) Durch Symmetrie bedingte äquivalente Atomlagen reduzieren die Summe in (6) oft erheblich.

c) Die Atomkoordinaten sind wegen der vorhandenen Symmetrie meist wesentlich genauer bestimmt, als solche von tiefsymmetrischen Strukturen.

Bei den von BRUN und HAFNER¹¹⁾ gewählten Beispielen war $\nabla E(\text{Al}^{+3})$ achsial-symmetrisch und lieferte zu wenig Information für eine zuverlässige Diskussion der in Spinell und Korund effektiv vorhandenen höheren elektronischen Momente der Ionen, da der einzigen gemessenen Grösse $V_{zz}(\text{Al}^{+3})$ die *drei* theoretischen Grössen $\gamma_\infty(\text{Al}^{+3})$, $\alpha(\text{O}^{-2})$ und $\beta(\text{O}^{-2})$ gegenüberstanden. Es stellte sich daher die Frage nach der Situation in gut untersuchten tiefsymmetrischen Kristallen, in denen ∇E durch keine Symmetriebedingung reduziert wird.

2. Die Feldgradienten in den Feldspäten $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ und KAlSi_3O_8

Die Feldspäte Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) und Mikroklin (KAlSi_3O_8) gehören heute wohl zu den bestbekannten tiefsymmetrischen Kristallstrukturen. Die Strukturdaten finden sich in Tabelle 1. Von beiden Verbindungen existieren äusserst zuverlässige zwei- und dreidimensionale Fourier-Synthesen¹³⁻¹⁶⁾. In beiden Fällen gaben die dreidimensionalen Verfeinerungen¹⁴⁾¹⁶⁾ für alle 39 verschiedenen Atomkoordinaten nur kleine Abweichungen von den Werten der ersten Synthesen¹³⁾¹⁵⁾. Die letzteren stellen somit bereits sehr gute Näherungen dar.

BRUN et al.¹⁷⁾ sowie HARTMANN¹⁸⁾¹⁹⁾ haben die Feldgradienten am Ort von Al und Na gemessen, die zusammen 15 voneinander unabhängige Werte liefern. Vernachlässigt man die Oktopole und höheren Momente, so stehen diesen 15 Grössen die vier theoretischen Grössen $\gamma_\infty(\text{Al}^{+3})$, $\gamma_\infty(\text{Na}^+)$, $\alpha(\text{O}^{-2})$ und $\beta(\text{O}^{-2})$ gegenüber.

Tabelle 1
Gitterkonstanten von Albit und Mikroklin

	Albit		Mikroklin	
	13)	14)	15)	16)
a	8,138 Å	8,138 Å	8,5784 Å	8,563 Å
b	12,789 Å	12,789 Å	12,9600 Å	12,963 Å
c	7,156 Å	7,156 Å	7,2112 Å	7,216 Å
α	94° 20'	94° 20'	90° 18'	90° 39'
β	116° 34'	116° 34'	115° 58'	115° 50'
γ	87° 39'	87° 39'	89° 7 1/2'	87° 42'

Die Gitterkonstanten beziehen sich auf eine vergrösserte Elementarzelle (triklines, basisflächenzentriertes Gitter); siehe hierüber LAVES²⁶⁾. Alle Atomlagen haben die Punktsymmetrie C_1 . Atomkoordinaten siehe 13) bis 16). Die Achsen des Mikroklin der Strukturanalyse von BAILEY und TAYLOR wurden gemäss der heute üblichen Aufstellung^{13), 14), 16), 26)} umorientiert und die Atomkoordinaten entsprechend korrigiert.

Überschlagsrechnungen zeigen sofort, dass die elektronischen Kationenmomente klein sind und nicht berücksichtigt werden müssen. Es war unsere Absicht, $\nabla \mathbf{E}^P$, $\nabla \mathbf{E}^D$ und $\nabla \mathbf{E}^Q$ am Ort von Al und Na in Albit bzw. von Al in Mikroklin rechnerisch zu bestimmen und dann die Gleichung (3) zu diskutieren.

Die Berechnung von $\nabla \mathbf{E}^Q$ musste leider aufgegeben werden. Da die $\nabla \mathbf{E}^Q(\text{O}^{-2})$, die zur Ermittlung der $Q(\text{O}^{-2})$ notwendig sind, für jede Struktur 8 verschiedene Tensoren mit total 40 unabhängigen Grössen bilden, die gemäss (3) mindestens bis zur zweiten Ordnung entwickelt werden sollten, wäre die Rechnung ins Unermessliche gestiegen. Wenn auch die $\nabla \mathbf{E}^Q$ sehr wahrscheinlich bedeutend kleiner sind als die $\nabla \mathbf{E}^D$, so dürften sie im Prinzip natürlich nicht vernachlässigt werden.

3. Die Berechnung der Feldgradienten

Die Berechnung der $\nabla \mathbf{E}(A)$ erfolgte nach der Gleichung

$$\nabla \mathbf{E}(A) = (1 - \gamma_\infty) (\nabla \mathbf{E}^P + \nabla \mathbf{E}^D), \quad (3)$$

in welcher die Grössen $\nabla \mathbf{E}^P$ und $\nabla \mathbf{E}^D$ unbekannt sind und $\nabla \mathbf{E}^D$ den Beitrag aller Sauerstoffdipole darstellt. $\nabla \mathbf{E}^P$ kann sofort nach (2) gefunden werden. Man hat lediglich darauf zu achten, dass die Anzahl der Punktladungen, deren Beiträge summiert werden, gross genug ist. DE WETTE²⁰⁾ wies mit Recht darauf hin, dass die Konvergenz der Summe an und für sich gut ist, dass aber eine starke Streuung des Resultats entsteht, wenn die Ladungssumme der Kristallkugel, die für die Summenbildung gewählt wurde, nicht genau verschwindet. Da in unserem Falle für $\nabla \mathbf{E}^P$ keine grosse Genauigkeit erforderlich war, weil andere Grössen der Gleichung (3) ebenfalls fehlerhaft sind, genügte eine einfache Summation innerhalb einer Kugel um A (Kugelradius etwa 22 Å), die etwa 4000 Ionen enthielt. Um ein Mass für die Streuung und den Fehler für $\nabla \mathbf{E}^P$ zu erhalten, wurde die Summation sechs- bzw. zehnmal unterbrochen und Zwischenresultate von kleineren Kugeln gebildet (siehe

Tabelle 2
Matrizen für die Koordinatentransformationen

Albit						
zweidimensionale Fourier-Synthese ¹³⁾			dreidimensionale Fourier-Synthese ¹⁴⁾			
x	y	z	x	y	z	
a	8,138 000	0	8,138 000	0	0	
b	0,524 349	12,752 423	0,524 349	12,752 423	— 0,819 331	
c	— 3,200 163	0	— 3,200 163	0	6,400 326	
Mikroklin						
dreidimensionale Fourier-Synthese ¹⁵⁾			dreidimensionale Verfeinerung ¹⁶⁾			
x	y	z	x	y	z	
a	8,578 400	0	8,563 000	0	0	
b	0,196 992	12,958 363	0,519 816	12,952 331	0,088 939	
c	— 3,157 784	0	— 3,144 733	0	6,495 122	

x, y, z sind die orthogonalen Komponenten der triklinen Achsen a, b, c

auch BRUN und HAFNER¹¹). Tabelle 2 gibt die für die Feldspäte verwendete Transformationsmatrix sowie die Werte für ∇E^P .

Für die Berechnung der ∇E^D müssen vorerst die Dipole $\mathbf{p}(\text{O}^{-2})$ und damit gemäss (4b) die elektrischen Feldstärken $\mathbf{E}(\text{O}^{-2})$ bekannt sein. Da in der Feldspat-Einheitszelle 8 nicht äquivalente Sauerstoffatome vorhanden sind, müssen 8 verschiedene elektrische Felder berechnet werden. Die Feldstärke kann angenähert werden durch die Gleichung:

$$\mathbf{E}(\text{O}^{-2}) = \mathbf{E}^P + \mathbf{E}^D + \mathbf{E}^Q + \dots, \quad (7)$$

wobei wiederum $\mathbf{E}^Q$ und höhere Terme vernachlässigt werden. Hier ist:

$$\mathbf{E}_j^P = \sum_i \text{grad}^j \left(\frac{1}{r_i} \right) e_i \quad (8)$$

und

$$\mathbf{E}_j^D = \sum_i \text{grad}^j \sum_l \frac{\partial}{\partial x_l} \left(\frac{1}{r_i} \right) \mathbf{p}_l. \quad (9)$$

Für die Bestimmung der $\mathbf{E}^D$ müssen die Dipolmomente $\mathbf{p}_i$ und somit die Felder $\mathbf{E}_i(\text{O}^{-2})$ bekannt sein. Es wird also wegen dieser gegenseitigen Beeinflussung [vgl. (7)] ein Näherungsverfahren notwendig sein. Hierfür formen wir die Gleichung (9) um:

$$\mathbf{E}_j^D = \sum_i \mathbf{k}_{ij} \mathbf{p}_i = \alpha \sum_i \mathbf{k}_{ij} \mathbf{E}_i. \quad (10)$$

Die 24 Grössen $\mathbf{k}_{ij} \dots$ sind reine Strukturkonstanten, die durch die gegenseitigen Abstände der Sauerstoffatome und deren Dipolrichtungen bestimmt sind. Sie repräsentieren die elektrischen Felder, die am Ort der Sauerstoff-Punktlagen entstehen, wenn man das Sauerstoff-Punktgitter durch ein Gitter von Einheitsdipolen ersetzt. Ihre Berechnung erfolgte durch Summation über ein vorgegebenes Dipolgitter. Wegen der relativ grossen O-O-Abstände kann der Radius der Kugel um O_i^{-2} , innerhalb welcher die Summe zu bilden ist, klein gehalten werden.

Die elektrischen Felder sind schliesslich

$$\mathbf{E}(\text{O}^{-2}) = \mathbf{E}^P(\text{O}^{-2}) + \alpha \sum_i \mathbf{k}_{ij} \mathbf{E}_i(\text{O}^{-2}). \quad (11)$$

An Stelle der $\mathbf{E}_i$, die ja noch nicht bekannt sind, werden zunächst die $\mathbf{E}^P$ eingesetzt, worauf man erste Näherungen für die Felder $\mathbf{E}(\text{O}^{-2})$ erhält. Durch mehrfache Iteration, die sich auch auf die Grössen $\mathbf{k}_{ij}$ erstrecken muss, da die Richtung der Felder am Ort der Sauerstoffatome durch keine Symmetriebedingung festgelegt ist und sich im Verlaufe des Verfahrens ändert, erhält man schliesslich Näherungswerte von beliebiger Genauigkeit.

Die Konvergenz der Iteration erwies sich als gut. Der zweite Term der rechten Seite von (11) bleibt übrigens klein, so dass es hier noch nicht notwendig ist, α sehr genau zu kennen. Die Ermittlung der Grössen $\mathbf{E}^P$, das heisst der Feldbeiträge der Punktladungen, erfolgt gemäss (8) durch Aufsummieren innerhalb einer genügend grossen Kugel, wobei auch hier zur Überprüfung der Konvergenz Zwischenresultate gebildet wurden.

Tabelle 3
Berechnete Tensoren ∇E^P und ∇E^D

Albit	zweidimensionale Fourier-Synthese ¹³⁾					
	$V_{xx}^*)$	V_{xy}	V_{yy}	V_{xz}	V_{yz}	V_{zz}
$\nabla E^P(\text{Na})$	- 0,244	0,235	0,073	- 0,175	- 0,392	0,171
$\nabla E^D(\text{Na})$	0,173	- 0,087	- 0,066	0,136	0,135	- 0,107
$\nabla E^P(\text{Al})$	- 0,291	0,466	- 0,729	- 0,356	- 0,324	1,020
$\nabla E^D(\text{Al})$	0,124	- 0,634	0,436	0,168	0,275	- 0,560
Mikroklin						
dreidimensionale Fourier-Synthese ¹⁵⁾						
$\nabla E^P(\text{Al})$	0,011	0,451	- 0,745	- 0,414	- 0,324	0,734
$\nabla E^D(\text{Al})$	0,269	- 0,691	0,440	0,326	0,219	- 0,709
Albit						
dreidimensionale Fourier-Synthese ¹⁴⁾						
$\nabla E^P(\text{Na})$	- 0,297	0,170	0,142	- 0,151	- 0,489	0,155
$\nabla E^D(\text{Na})$	0,140	- 0,059	- 0,052	0,113	0,119	- 0,088
$\nabla E^P(\text{Al})$	0,066	0,526	- 0,942	- 0,388	- 0,517	0,875
$\nabla E^D(\text{Al})$	0,146	- 0,631	0,520	0,227	0,304	- 0,666
Mikroklin						
dreidimensionale Verfeinerung ¹⁶⁾						
$\nabla E^P(\text{Al})$	- 0,082	0,409	- 0,594	- 0,404	- 0,324	0,676
$\nabla E^D(\text{Al})$	0,320	- 0,607	0,329	0,303	0,224	- 0,650

*) 10^{14} elektrostatische Einheiten (c.g.s.).

Die Sauerstoffpolarisierbarkeiten, die für die Berechnung von ∇E^P verwendet wurden, sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 4
Berechnete elektrische Felder $E(\text{O}^{-2})$

Ort*)	erste Fourier-Synthesen ^{13) 15)}						dreidimensionale Verfeinerungen ^{14) 16)}					
	Albit			Mikroklin			Albit			Mikroklin		
	$E_x^\dagger)$	E_y	E_z	E_x	E_y	E_z	E_x	E_y	E_z	E_x	E_y	E_z
$\text{O}_A(1)$	- 0,51	- 2,60	1,82	- 0,68	- 2,17	1,43	- 0,54	- 2,64	1,63	- 0,87	- 2,23	1,96
$\text{O}_A(2)$	- 2,98	- 0,38	- 1,98	- 2,09	0,04	- 1,90	- 3,05	- 0,19	- 1,90	- 2,27	- 0,07	- 2,17
$\text{O}_B(0)$	1,48	- 1,41	- 2,24	1,37	0,08	- 2,44	1,84	- 1,14	- 2,54	1,69	0,43	- 2,69
$\text{O}_B(m)$	- 0,08	0,21	- 1,87	- 0,17	0,33	- 1,97	- 0,59	0,09	- 1,79	- 0,58	0,45	- 2,01
$\text{O}_C(0)$	- 3,82	0,08	- 1,32	- 3,27	0,28	- 1,49	- 3,69	- 0,15	- 1,23	- 3,26	0,29	- 1,71
$\text{O}_C(m)$	- 2,90	- 2,12	- 1,41	- 3,17	- 1,72	- 0,94	- 2,82	- 1,58	- 1,75	- 3,39	- 1,98	- 0,65
$\text{O}_D(0)$	1,29	- 1,70	- 2,85	1,11	- 1,15	- 2,61	1,23	- 1,61	- 2,80	1,33	- 0,97	- 2,94
$\text{O}_D(m)$	2,04	1,51	- 0,85	1,66	1,83	- 1,37	1,88	1,14	- 1,15	1,81	1,84	- 1,45

Numerierung der Sauerstoffe gemäss ¹³⁾

†) 10^6 elektrostatische Einheiten (c.g.s.)

Tabelle 5

Berechnete elektronische Polarisierbarkeit α von O^{-2} und Sternheimerfaktoren γ_{∞} von Na^{+} und Al^{+3}

berechnet aus	erste Fourier-Synthesen ^{13), 15)}			dreidimensionale Verfeinerungen ^{14), 16)}		
	$\alpha(\text{\AA}^3)$	$\gamma_{\infty}(Na^{+})$	$\gamma_{\infty}(Al^{+3})$	$\alpha(\text{\AA}^3)$	$\gamma_{\infty}(Na^{+})$	$\gamma_{\infty}(Al^{+3})$
$\nabla E(Na, \text{Albit})$	0,31	— 11,25		0,24	— 7,13	
$\nabla E(Al, \text{Albit})$	0,35		— 10,88	0,36		— 4,90
$\nabla E(Al, \text{Mikroclin})$	0,38		— 5,02	0,35		— 4,16

Die theoretischen Werte sind für $\gamma_{\infty}(Na^{+})$: $-4,53^{21)}$, für $\gamma_{\infty}(Al^{+3})$: $-2,59^{21)}$, bzw. $-2,31^{22)}$; für $\alpha(O^{-2})$: $2,7-3,7 \text{\AA}^3$ ⁸⁾. TESSMAN et al.²⁴⁾ geben für $\alpha(O^{-2})$ $0,5-3,2 \text{\AA}^3$ an (Bestimmungen aus der Lichtbrechung).

Für die Berechnung von ∇E^D ist die Wahl der Sauerstoffpolarisierbarkeit α wesentlich, da ∇E^D praktisch proportional zu α ist [vgl. (4a), (4b) und (11)]. Weil keine Werte für α in Feldspäten zur Verfügung stehen, wurden α und γ_{∞} als Variable behandelt und aus dem System von 5 Gleichungen (der Tensor ∇E hat 5 unabhängige Elemente):

$$\nabla E(A)_{exp} = (1 - \gamma_{\infty}) [\nabla E^M + \nabla E^D]$$

mittels einer Ausgleichsrechnung bestimmt (siehe Tabelle 5). Mit den gefundenen Werten $\bar{\alpha}$ und $\bar{\gamma}_{\infty}$ wurde schliesslich $\nabla E(A)$ gemäss Gleichung (3) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 und Fig. 1a bis 1c zusammengestellt.

4. Diskussion

Die Gegenüberstellung der berechneten Eigenwerte der FG -Tensoren mit den gemessenen Werten zeigt folgende Ergebnisse:

1. Das reine Punktladungsmodell ist völlig ungenügend.
2. Durch die Berücksichtigung der Sauerstoffdipole wird in allen drei Fällen eine stark verbesserte Übereinstimmung erzielt. Mit zunehmender positiver Polarisierbarkeit bewegen sich die berechneten Hauptachsenrichtungen in die Nähe der experimentell bestimmten Richtungen.
3. Das Resultat der Ausgleichsrechnung ist für die Polarisierbarkeit überraschend: Für alle drei Fälle, die ganz unabhängig voneinander sind, erhält man Werte, die zwischen $0,3$ und $0,4 \text{\AA}^3$ liegen. Durch mögliche Fehler (fehlerhafte Atomkoordinaten, elektrische Felder usw.) wird α nur wenig beeinflusst.

Um die Frage zu beantworten, welchen Einfluss mögliche Fehler der Atomkoordinaten auf die FG ausüben, wurde die Rechnung sowohl mit den Koordinaten der zweidimensionalen, als auch mit denen der genaueren dreidimensionalen Fouriersynthesen durchgeführt. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen ist aber nicht sehr gross (Tabellen 5 und 6).

Tabelle 6
Gemessene und berechnete Feldgradienten

	Ort	erste Fourier-Synthesen ^{13), 15)}		dreidimensionale Verfeinerungen ^{14), 16)}	
		Eigenwerte $V_{xx} V_{yy} V_{zz}$ ††)	Richtungscosinus (bezüglich der kristallographi- schen Achsen x, y, z)	Eigenwerte $V_{xx} V_{yy} V_{zz}$ ††)	Richtungscosinus (bezüglich der kristallographi- schen Achsen x, y, z)
Albit $\nabla E = (1 - \gamma_\infty) \nabla E^P + \nabla E^D$ *	Na	-1,30 -2,08 3,38	0,475 0,522 0,708 0,821 -0,554 -0,141 -0,318 -0,648 0,692	-1,82 -1,99 3,81	0,570 0,483 0,664 0,790 -0,543 -0,283 -0,224 -0,687 0,691
	Na	-0,39 -1,47 1,86	0,837 0,145 0,527 -0,450 0,730 0,515 -0,310 -0,668 0,676	-0,87 -1,71 2,58	0,924 0,124 0,361 -0,343 0,687 0,640 -0,169 -0,716 0,678
	Na	-0,86 -3,26 4,12	0,837 0,145 0,527 -0,450 0,730 0,515 -0,310 -0,668 0,676	-1,27 -2,51 3,79	0,924 0,124 0,361 -0,343 0,687 0,640 -0,169 -0,716 0,678
	Na			$\mp 1,32$ $\mp 2,31$ $\pm 3,64$	0,932 0,023 0,362 -0,296 0,626 0,721 -0,210 -0,779 0,590
$\nabla E_{exp}^\dagger$ $\nabla E = (1 - \gamma_\infty) \nabla E^P$ *	Al	-0,65 -3,68 4,33	0,796 0,473 0,377 -0,527 0,849 0,046 -0,298 -0,235 0,925	-0,09 -4,39 4,48	0,848 0,212 0,487 -0,329 0,929 0,168 -0,417 -0,303 0,857
	Al	-0,28 -1,56 1,84	0,749 -0,630 0,205 0,607 0,776 0,170 -0,266 -0,003 0,964	0,49 1,37 -1,86	0,735 -0,358 0,576 -0,647 -0,116 0,754 0,203 0,927 0,317
$\nabla E = (1 - \gamma_\infty) (\nabla E^P + \nabla E^D)$ *	Al	-0,91 -5,17 6,08	0,749 -0,630 0,205 0,607 0,776 0,170 -0,266 -0,003 0,964	0,81 2,25 -3,06	0,735 -0,358 0,576 -0,647 -0,116 0,754 0,203 0,927 0,317
	Al			$\mp 0,58$ $\mp 2,47$ $\pm 3,05$	0,788 -0,488 0,375 -0,551 -0,288 0,783 0,274 0,824 0,496

Mikroklin									
$\nabla E = (1 - \gamma_\infty) \nabla E^{P*})$	Al	-0,34 -3,47 3,81	0,804 -0,387 -0,451	0,289 0,918 -0,271	0,519 0,087 0,850	-0,58 -2,97 3,55	0,782 -0,450 -0,432	0,354 0,890 -0,287	0,514 0,071 0,855
$\nabla E = (1 - \gamma_\infty) (\nabla E^P + \nabla E^D)^*)$	Al	1,34 -1,56 0,22	-0,028 0,941 -0,338	0,320 0,312 0,895	0,947 -0,134 -0,292	0,19 1,15 -1,34	0,114 0,934 0,338	-0,361 -0,278 0,890	0,925 -0,223 0,306
$\nabla E = (1 - \gamma_\infty) (\nabla E^P + \nabla E^D)^{**})$	Al	2,24 -2,61 0,37	-0,028 0,941 -0,338	0,320 0,312 0,895	0,947 -0,134 -0,292	0,27 1,66 -1,93	0,114 0,934 0,338	-0,361 -0,278 0,890	0,925 -0,223 0,306
$\nabla E_{exp}^{\dagger})$	Al					$\pm 1,17$ $\pm 1,81$ $\mp 2,98$	0,007 0,888 0,461	-0,356 -0,428 0,831	0,934 -0,170 0,313

*) theoretisches $\gamma_\infty^{21), 22)}$; **) γ_∞ gemäss Tabelle 5.

†) BRUN et al.¹⁷⁾, sowie HARTMANN¹⁸⁾; ††) 10¹⁴ elektrostatische Einheiten (c.g.s.).

Die Abweichungen zwischen den Eigenwerten der berechneten und gemessenen Feldgradienten sind für die dreidimensionalen Verfeinerungen deutlich kleiner als für die ersten Fourier-Synthesen. Das Vorzeichen der gemessenen Eigenwerte wird eindeutig festgelegt. Der Vergleich zwischen den verschiedenen Fourier-Synthesen gibt ein Mass für die Abhängigkeit der Eigenvektoren von leichten Veränderungen der Atomkoordinaten. Die verhältnismässig grossen Abweichungen der berechneten Eigenvektoren des Mikroklin von BAILEY und TAYLOR¹⁴⁾ lassen sich zum Teil wohl dadurch erklären, dass es sich hier um einen *intermediären* Mikroklin (LAVES²⁶⁾) handelt, der im Vergleich zum Mikroklin der Messungen und jenem der dreidimensionalen Verfeinerung leicht verschiedene Gitterkonstanten aufweist.

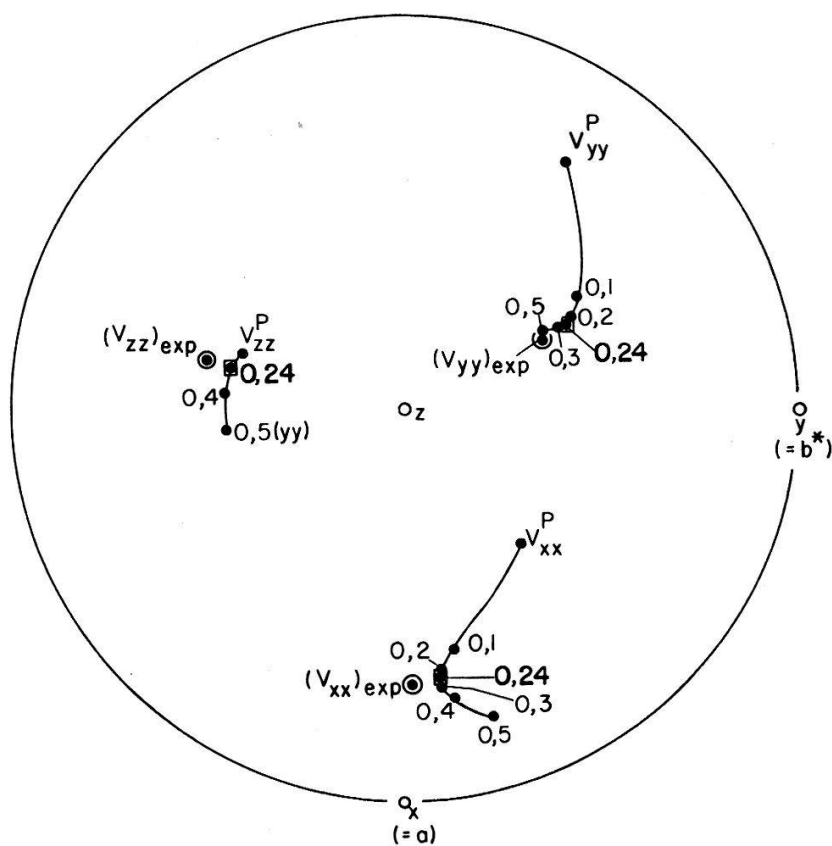


Fig. 1a
 $\nabla E(\text{Na})$ von Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)

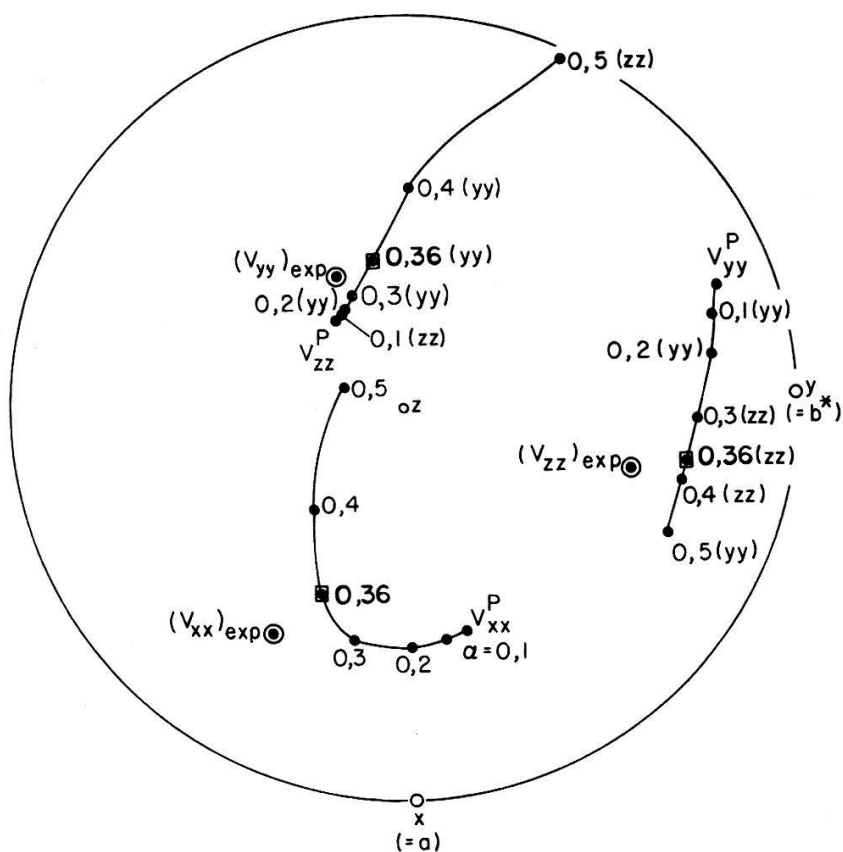


Fig. 1b
 $\nabla E(\text{Al}^{+3})$ von Albit

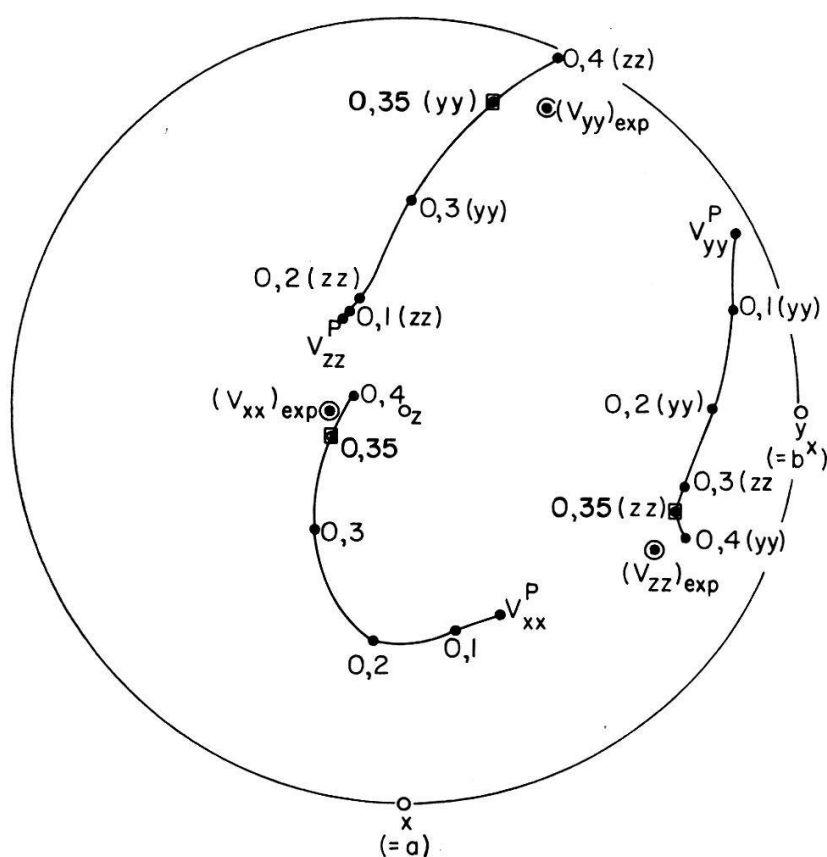


Fig. 1c
 $\nabla E(\text{Al}^{+3})$ von Mikroklin

Die Figuren geben die Orientierung der Eigenvektoren der gemessenen und berechneten Feldgradienten bezüglich des Kristallgitters in stereographischer Projektion. Bei den berechneten Feldgradienten wurde die Sauerstoffpolarisierbarkeit α als Parameter von 0 bis 0,5 Å variiert und die entsprechenden elektronischen Dipolmomente berücksichtigt. Die Figuren zeigen, dass das reine Punktladungsmodell ($\alpha = 0$) mit den Eigenvektoren V_{xx}^P , V_{yy}^P , V_{zz}^P eine unzulängliche Näherung darstellen. Mit zunehmendem α wird die Näherung wesentlich verbessert. Für $\alpha = 0,24$ (Fig. 1a), $\alpha = 0,36$ (Fig. 1b) und $\alpha = 0,35$ (Fig. 1c) sind die Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Feldgradienten am kleinsten. Die Richtungen der berechneten Eigenvektoren (●) sind dann denjenigen der gemessenen (◻) sehr ähnlich. Die entsprechenden Eigenwerte sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Sternheimerfaktoren und elektronische Polarisierbarkeiten geben in erster Linie die Deformation der Valenzelektronenschale wieder. Die Beiträge der inneren Atomschalen sind gering (DAS und BERSOHN²¹) BURNS²²), STERNHEIMER²³). Kovalente Bindungsanteile werden darum die Grösse von γ_∞ und α empfindlich beeinflussen. Man kann nun nicht erwarten, dass die rein ionisch berechneten Feldgradienten für Verbindungen wie Albit und Mikroklin, die mit Sicherheit nicht rein ionisch sind (SiO_4^- und AlO_4^- -Tetraeder, lockere Packung, niedrige Symmetrie), gute Näherungen darstellen. Auf der andern Seite wird aber gerade der Vergleich mit den gemessenen Werten möglicherweise wertvolle Information über die Grösse des kovalenten Bindungsanteils liefern.

Es wäre natürlich interessant, den Einfluss der kovalenten Bindung auf den Feldgradienten (zum Beispiel der Bindung Al-O) durch Auffinden einer Wellen-

funktion ψ_{AlO} und Einführung einer Ladungsverschiebung angenähert zu berechnen. Obwohl heute zuverlässige Hartree-Fock-Funktionen beider Atome bzw. Ionen vorliegen, wäre eine solche Rechnung mit grossen Schwierigkeiten verbunden:

1. Die Achse Al-O ist keine Symmetrieachse, auch für ψ_{AlO} nicht. Die AlO_4 -Tetraeder sind nicht regulär.

2. Die Hamiltonian des Bindungselektrons enthält wegen fehlender Kristallsymmetrie komplizierte Terme.

3. Um den effektiven Feldgradienten am Ort von Al berechnen zu können, muss die Wechselwirkung des elektronischen Systems AlO_4 mit den externen FG berücksichtigt werden. Hierzu müsste man die angeregten Zustände von ψ_{AlO} kennen, die zu finden wegen der Gründe 1. und 2. wiederum sehr schwierig wäre.

Die von uns erhaltenen Sauerstoff-Polarisierbarkeiten sind im Vergleich zu den theoretischen (BURNS und WIKNER⁸): $\alpha = 2,7$ bis $3,7 \text{ \AA}^3$ und den experimentellen Werten (TESSMAN et al.²⁴): $\alpha = 0,5$ bis $3,2 \text{ \AA}^3$ klein. Würde man in der Rechnung diese Werte für α nehmen, so würden unvernünftig grosse FG entstehen. Der gefundene niedrige Wert zeigt an, dass die Valenzelektronen von Sauerstoff durch Al deutlich kovalent gebunden sind. Die durch die elektrischen Felder induzierten Dipolmomente, die in Winkeln zu den Valenzrichtungen der Sauerstoffatome stehen, werden dadurch verkleinert.

Die erhaltenen Werte für γ_∞ haben die gleiche Grössenordnung wie die von DAS und BERSOHN²¹) sowie von BURNS²²) berechneten, sind jedoch 2- bis 4mal grösser. Auch dies mag ein Hinweis sein, dass der einfache ionische Ansatz $\nabla \mathbf{E}_{\text{eff}} = (1 - \gamma_\infty) \nabla \mathbf{E}_{\text{extern}}$ in Feldspäten nicht mehr volle Gültigkeit besitzt. Immerhin haben KHUBCHANDANI et al.²⁵) darauf hingewiesen, dass die oben erwähnten, theoretisch berechneten Werte für γ_∞ eher zu klein sind.

Die Arbeit wurde durch einen Kredit der Kommission für Atomwissenschaft des Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ermöglicht. — Den Professoren E. BRUN, H. H. STAUB und F. LAVES danken wir herzlichst für viele wertvolle Diskussionen, sowie Dr. P. H. RIBBE, Chicago, und Dr. B. E. BROWN, Milwaukee, Wisconsin, für die Mitteilung von Strukturdaten vor ihrer Publikation.

Literatur

- 1) R. BERSOHN, J. Chem. Phys. 29, 326 (1958).
- 2) G. BURNS, Phys. Rev. 123, 1634 (1961).
- 3) G. BURNS, Phys. Rev. 124, 524 (1961).
- 4) G. G. BELFORD, R. A. BERNHEIM and H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. 35, 1032 (1961).
- 5) D. H. ANDERSON, J. Chem. Phys. 35, 1353 (1961).
- 6) R. M. STERNHEIMER, Phys. Rev. 115, 1198 (1959).
- 7) G. BURNS, Phys. Rev. 115, 357 (1959).
- 8) G. BURNS and E. G. WIKNER, Phys. Rev. 121, 155 (1961).
- 9) A. R. RUFFA, Phys. Rev. 130, 1412 (1963).
- 10) E. BRUN, S. HAFNER und F. WALDNER, Helv. Phys. Acta 34, 391 (1961).
- 11) E. BRUN und S. HAFNER, Z. Kristallogr. 117, 63 (1962).
- 12) Zum selben Ergebnis gelangten auch V. N. LYUBIMOV, Y. N. VENEVTSEV und E. Y. KOIRANSKAYA, Kristallografiya 7, 949 (1962).

- 13) R. B. FERGUSON, R. J. TRAILL and W. H. TAYLOR, *Acta Cryst.* **11**, 331 (1958): Zweidimensionale Fourier-Synthese eines Albits.
- 14) P. H. RIBBE, R. B. FERGUSON and W. H. TAYLOR, *Norsk Geologisk Tidsskrift* **42** (Feldspat volume), 152 (1962): Dreidimensionale Fourier-Synthese eines Albits.
- 15) S. W. BAILEY and W. H. TAYLOR, *Acta Cryst.* **8**, 621 (1955): Dreidimensionale Fourier-Synthese eines Mikroklin.
- 16) Von B. E. BROWN, Milwaukee (Wisconsin), mündlich mitgeteilte Atomkoordinaten der dreidimensionalen Fourier-Synthese eines Mikroklin.
- 17) E. BRUN, S. HAFNER und P. HARTMANN, *Helv. Phys. Acta* **33**, 495 (1960).
- 18) P. HARTMANN, Diss. Phil. Fak. II Univ. Zürich (1963), Tab. 2 und 3.
- 19) S. HAFNER und P. HARTMANN, *Magnetic and Electric Resonance and Relaxation*, Proc. of the XIth Colloque Ampère (Eindhoven 1962).
- 20) F. W. DE WETTE, *Phys. Rev.* **123**, 103 (1961).
- 21) T. P. DAS und R. BERSOHN, *Phys. Rev.* **102**, 733 (1956).
- 22) G. BURNS, *J. Chem. Phys.* **31**, 1253 (1959).
- 23) R. M. STERNHEIMER, *Phys. Rev.* **96**, 951 (1954).
- 24) J. R. TESSMAN, A. H. KAHN and W. SHOCKLEY, *Phys. Rev.* **92**, 890 (1953).
- 25) P. G. KHUBCHANDANI, R. R. SHARMA und T. P. DAS, *Phys. Rev.* **126**, 594 (1962).
- 26) F. LAVES, *Z. Kristallogr.* **113**, 265 (1960).