

Berechnung der Frequenzverschiebungen von isotopen CO-Molekülkristallen

HARTWIG JOHANSEN

Arbeitsstelle für Statistische Physik, Leipzig, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Z. Naturforschg. 21 a, 836—842 [1966] ; eingegangen am 10. Februar 1966)

The frequencies of the optically active lattice vibrations of carbon monoxide in the low temperature phase are calculated. The crystal structure is reported to be cubic with space group symmetry Pa3 and with four molecules per unit cell. The infrared spectrum of solid carbon monoxide at 20 °K (2000—3000 cm<sup>-1</sup>) given by EWING and PIMENTEL is used. The molecular crystal is considered as an ensemble of harmonic oscillators, and the FG-matrix method of WILSON is applied. With the help of the F- and G-Matrices of a single unit cell, representing the interactions with 18 neighbouring unit cells too, 21 frequencies of the normal crystal and the isotopic crystals <sup>13</sup>CO, <sup>14</sup>CO, C<sup>17</sup>O, C<sup>18</sup>O are calculated. The frequencies of the translational and rotational lattice vibrations contribute to a combination band in the observed region in accord with the expected half-width. The calculated F- and G-matrix elements may be used for all diatomic molecular crystals with space group symmetry Pa3.

Kohlenstoffmonoxyd kristallisiert in zwei allotropen Modifikationen <sup>1, 2, 3</sup>. Zur Kristallstruktur der α-Phase — der Tieftemperatur-Phase — gehört die Raumgruppe Pa3. Vier Moleküle befinden sich in einer Elementarzelle. Die Schwerpunkte der Moleküle liegen in den Gitterpunkten eines kubisch flächenzentrierten Gitters. Bei höheren Temperaturen ist die β-Phase — hexagonal dichteste Packung — stabil (Übergangspunkt: 61,55 °K <sup>4</sup>).

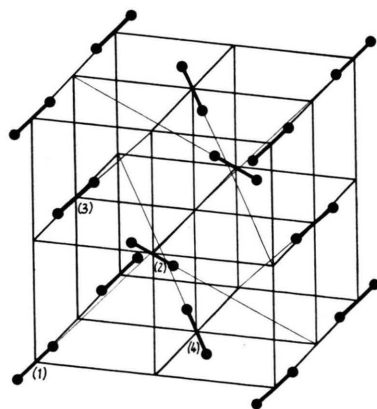


Abb. 1. Kristallstruktur des CO-Molekülkristalls (α-Phase).

Wir berechnen die Frequenzen der optisch aktiven (optisch aktiv: infrarot- oder RAMAN-aktiv) Normal-schwingungen von Kohlenstoffmonoxyd in der α-Phase. (Alle Elementarzellen schwingen in Phase.) Hierfür wird das von EWING und PIMENTEL <sup>5</sup> im

Bereich von 2000 — 3000 cm<sup>-1</sup> bei 20 °K gemessene Infrarot-Spektrum von festem Kohlenstoffmonoxyd zugrunde gelegt. Wir betrachten den Molekülkristall als eine Gesamtheit harmonischer Oszillatoren in der Annahme, daß bei 20 °K alle die harmonische Näherung störenden Effekte noch gering sind (wie z. B. die anharmonische Kopplung zwischen inneren Molekülschwingungen und Gitterschwingungen).

Die Raumgruppe Pa3 kann als Erweiterung der Translationsgruppe T durch die Tetraedergruppe J aufgefaßt werden. Die zu J isomorphe Faktorgruppe Pa3/T beschreibt die Symmetrie der Elementarzelle. Alle Moleküle besitzen die C<sub>3</sub>-Lagegruppensymmetrie. Die Tabelle 1 zeigt die linearen Beziehungen zwischen den irreduziblen Darstellungen der Faktorgruppe, der Lagegruppe und der Molekülgruppe.

Faktorgruppe	Lagegruppe	Molekülgruppe	
J	C <sub>3</sub>	C <sub>∞v</sub>	
A	A	Σ <sup>+</sup>	v, T <sub>z</sub>
E	E	Π	T <sub>x</sub> , T <sub>y</sub>
F	A + E		R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>

Tab. 1. Lage- und Faktorgruppenanalyse für den CO-Molekülkristall (α-Phase).

Entsprechend der Lage- und Faktorgruppensymmetrieanalyse <sup>6, 7, 8</sup> fällt die CO-Streckschwingung des CO-Moleküls in die irreduzible Darstellung A

<sup>1</sup> L. VEGARD, Z. Phys. **58**, 497 [1929] ; **61**, 185 [1930] ; **79**, 471 [1932] ; **88**, 235 [1934].  
<sup>2</sup> M. RUHEMANN, Z. Phys. **76**, 368 [1932].  
<sup>3</sup> L. H. BOLTZ, M. E. BOYD, F. A. MAUER u. H. S. PEISER, Acta Cryst. **12**, 247 [1959].

<sup>4</sup> J. O. CLAYTON u. W. F. GIAUQUE, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2610 [1932].  
<sup>5</sup> G. E. EWING u. G. C. PIMENTEL, J. Chem. Phys. **35**, 925 [1961].



(infrarot-aktiv) der Lagegruppe. In der Faktorgruppensymmetrie fallen die vier inneren Schwingungsfreiheitsgrade der vier Moleküle einer Elementarzelle in die irreduziblen Darstellungen A und F (infrarot-aktiv).

### Die FG-Matrix-Methode

Bei der Berechnung der Frequenzen der optisch aktiven Normalschwingungen des CO-Molekülkristalls wenden wir die FG-Matrix-Methode<sup>9</sup> an in Anlehnung an eine Arbeit von SHIMANOCHI, TSUBOI und MIYAZAWA<sup>10</sup>, in der einatomige Kristalle mit dieser Methode behandelt werden.

Die  $G$ - und die  $F$ -Matrix für den CO-Molekülkristall erscheinen als Wiederholungen von Untermatrizen endlicher Ordnung. Zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen werden diese Untermatrizen mit einem geeigneten Satz von Phasenfaktoren multipliziert und addiert. Die  $G$ -( $F$ -)Matrix für die optisch aktiven Grundschnungen (alle Phasenfaktoren sind gleich Eins) erhält man, indem man die  $G$ -( $F$ -)Matrix für eine Elementarzelle zu der Summe aller  $G$ -( $F$ -)Matrizen addiert, welche die Wechselwirkung zwischen der betreffenden Elementarzelle und den benachbarten darstellen. Kennzeichnet man eine Elementarzelle durch das Indextripel  $(i, j, k)$  und den dazugehörigen Vektor der inneren Koordinaten durch  $R_{ijk}$ , so ist der Vektor derjenigen inneren Koordinaten, welche zu den optisch aktiven Normalschwingungen gehören, durch

$$R_{op} = \mathfrak{N} \sum_{ijk} R_{ijk} \quad (1)$$

gegeben.  $\mathfrak{N}$  ist ein Normierungsfaktor. Mit diesem Vektor konstruiert man die Matrizen

$$G_{op} = \sum_{i'j'k'} G_{ijk, i'j'k'}, \quad (2)$$

$$F_{op} = \sum_{i'j'k'} F_{ijk, i'j'k'}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} i' &= i, & i \pm 1, & & i \pm 2; \\ j' &= j, & j \pm 1, & & j \pm 2; \\ k' &= k, & k \pm 1, & & k \pm 2. \end{aligned}$$

Die Matrizen  $G_{ijk, i'j'k'}$  und  $F_{ijk, i'j'k'}$  sind Untermatrizen der  $G$ - und  $F$ -Matrizen des Gesamtkristalls bezüglich der Vektoren  $R_{ijk}$  und  $R_{i'j'k'}$ .

Die  $G_{op}$ -Matrix für den CO-Molekülkristall setzen wir in Cartesischen Verschiebungskoordinaten  $X_{op}$  an:

$$X_{op} = \mathfrak{N} \sum_{ijk} X_{ijk}. \quad (4)$$

Wir legen in die Gleichgewichtslage jedes Atoms den Anfangspunkt eines rechtwinkligen Cartesischen Koordinatensystems, dessen Achsen parallel zu den Kanten des Elementarkubus verlaufen. Die mit Hilfe von  $X_{op}$  aufgestellte  $G$ -Matrix  $G_{op}^C$  ist diagonal und enthält die reziproken Massen der C- und O-Atome. Sie ist vom Grad 24 und stimmt mit der Matrix  $G_{ijk, ijk}^C$  überein:

$$G_{op}^C = G_{ijk, ijk}^C. \quad (5)$$

Die  $F_{op}$ -Matrix wird in inneren Koordinaten angesetzt. Der Vektor  $R_{ijk}$  einer Elementarzelle  $(i, j, k)$  enthält 88 Komponenten (Abb. 2):  $\Delta l_1, \dots, \Delta l_4$  (Abstandsänderungen zwischen den beiden Atomen eines Moleküls innerhalb der Elementarzelle  $(i, j, k)$ );  $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_1', \Delta r_2', \Delta r_3'$  (Abstandsänderungen zwischen den C-Atomen zweier Moleküle innerhalb der Elementarzelle  $(i, j, k)$ );  $\Delta s_1, \Delta s_2, \Delta s_3, \Delta s_1', \Delta s_2', \Delta s_3'$  (entsprechende Abstandsänderungen zwischen den O-Atomen);  $\Delta r_4, \Delta r_5, \dots, \Delta r_{21}, \Delta r_4', \Delta r_5', \dots, \Delta r_{21}'$  (Abstandsänderungen zwischen dem C-Atom eines Moleküls der Elementarzelle  $(i, j, k)$  und dem C-Atom eines Moleküls innerhalb einer der 18 benachbarten Elementarzellen, deren Wechselwirkungen mit der Elementarzelle  $(i, j, k)$  berücksichtigt werden);  $\Delta s_4, \Delta s_5, \dots, \Delta s_{21}, \Delta s_4', \Delta s_5', \dots$

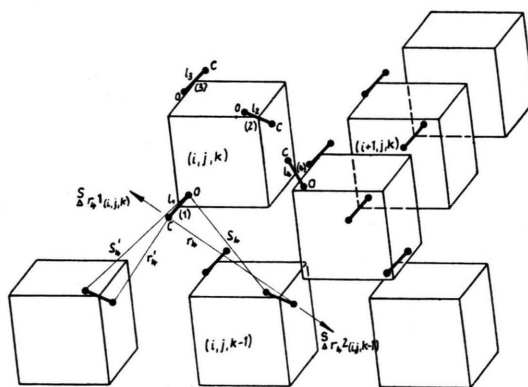


Abb. 2. CO-Molekülkristall ( $\alpha$ -Phase): Elementarzelle  $(i, j, k)$  mit 6 benachbarten Elementarzellen.

<sup>6</sup> R. S. HALFORD, J. Chem. Phys. **14**, 8 [1946].

<sup>7</sup> F. HORNIG, J. Chem. Phys. **16**, 1063 [1948].

<sup>8</sup> H. WINSTON u. R. S. HALFORD, J. Chem. Phys. **17**, 607 [1949].

<sup>9</sup> E. B. WILSON, jr., J. C. DECUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Co., New York 1955.

<sup>10</sup> T. SHIMANOCHI, M. TSUBOI u. T. MIYAZAWA, J. Chem. Phys. **35**, 1597 [1961].

$\Delta s_{21}'$  (entsprechende Abstandsänderungen zwischen den O-Atomen). Die letzten  $4 \times 18$  inneren Koordinaten beziehen sich auf Abstandsänderungen zwischen Molekülen, deren Gleichgewichtsabstände kleiner sind als die Kantenlänge des Elementarkubus ( $d = 5,64 \text{ \AA}^{11}$ ). Allen inneren Koordinaten  $\Delta r_t$  ( $t = 1, 2, \dots, 21$ ) liegt derselbe Gleichgewichtsabstand zugrunde, ebenso allen inneren Koordinaten  $\Delta r_t', \Delta s_t, \Delta s_t'$ . Abb. 2 deutet 6 der betrachteten 18, zur Elementarzelle  $(i, j, k)$  benachbarten Elementarzellen an. (Die Basisvektoren der Elementarzellen sind nicht eingezeichnet worden.) In diesen Zellen sind nur die CO-Moleküle zu sehen, deren Abstandsänderungen gegenüber den Molekülen der Elementarzelle  $(i, j, k)$  Berücksichtigung finden. Die übrigen 12 Elementarzellen mit den zu berücksichtigenden Molekülen erhält man durch Drehung des Kristalls um  $120^\circ$ , bzw.  $240^\circ$  um die verlängerte Molekülachse des Moleküls (1).

Im Zusammenhang mit den verwendeten inneren Koordinaten werden fünf verschiedene Kraftkonstanten eingeführt, nämlich  $f_l, f_r, f_r', f_s, f_s'$ . Dieses Kraftfeld ist mit den Symmetrieeoperationen der Raumgruppe verträglich.

Von der  $F_{\text{op}}$ -Matrix in inneren Koordinaten  $F_{\text{op}}^i$  (Grad 88) gelangt man zu der  $F_{\text{op}}$ -Matrix in Cartesischen Koordinaten  $F_{\text{op}}^c$  (Grad 24) durch die Transformation

$$F_{\text{op}}^c = B_{\text{op}}^T F_{\text{op}}^i B_{\text{op}}. \quad (6)$$

Die Matrix  $B_{\text{op}}$  führt den Vektor  $X_{\text{op}}$  in den Vektor  $R_{\text{op}}$  über:

$$R_{\text{op}} = B_{\text{op}} X_{\text{op}}. \quad (7)$$

$$\begin{aligned} R_{\text{op}} &= \mathfrak{N} \sum_{ijk} R_{ijk} = \mathfrak{N} \sum_{ijk} \left( \sum_{i'j'k'} B_{ijk, i'j'k'} X_{i'j'k'} \right) \\ &= \mathfrak{N} \sum_{i'j'k'} \left( \sum_{ijk} B_{ijk, i'j'k'} X_{i'j'k'} \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Die Untermatrix  $B_{ijk, i'j'k'}$  stellt die Verbindung her zwischen dem Vektor  $R_{ijk}$  der Elementarzelle  $(i, j, k)$  und dem Vektor der Cartesischen Verschiebungs-koordinaten  $X_{i'j'k'}$  der Elementarzelle  $(i', j', k')$ . Da alle Elementarzellen in Phase schwingen, kann man schreiben

$$R_{\text{op}} = \left( \sum_{ijk} B_{ijk, i'j'k'} \right) X_{\text{op}}, \quad (9)$$

$$B_{\text{op}} = \sum_{ijk} B_{ijk, i'j'k'} = \sum_{i'j'k'} B_{ijk, i'j'k'}. \quad (10)$$

Die Elemente der Matrizen  $B_{ijk, i'j'k'}$  sind durch die Geometrie des CO-Molekulkristalls bestimmt<sup>9</sup> [ $l(\text{C}-\text{O}) = 1,128 \text{ \AA}^{12}$ , Gitterkonstante  $d = 5,64 \text{ \AA}^{11}$ ]. Faßt man die drei zu dem Atom  $\alpha$  gehörigen Cartesischen Verschiebungs-koordinaten zu einem Vektor  $Q_\alpha$  zusammen und ebenso die drei entsprechenden Koeffizienten  $b_{ijk, i'j'k'}$  zu einem Vektor  $s_{ta}$ <sup>9</sup>, so gilt für die innere Koordinate  $\Delta r_t$

$$\Delta r_t = \sum_\alpha s_{ta} \cdot Q_\alpha. \quad (11)$$

Als Vektoren  $s_{ta}$  treten im Zusammenhang mit den verwendeten inneren Koordinaten nur Einheitsvektoren auf, die entweder in den Molekülachsen liegen oder in den geradlinigen Verbindungslinien der in ihrer Gleichgewichtslage befindlichen Atome zweier Moleküle. Sie sind so gerichtet, daß eine Verschiebung eines Atoms aus der Gleichgewichtslage ein maximales Anwachsen der betrachteten Abstandsänderung hervorruft. (z. B.:

$$s_{ta} = s_{\Delta r_4 1(i,j,k)} = -s_{\Delta r_4 2(i,j,k-1)}, \text{ Abb. 2).}$$

Man erhält also die Matrix  $B_{\text{op}}$ , indem man zur Matrix  $B_{ijk, i'j'k'}$  18 Matrizen  $B_{ijk, i'j'k'}$  addiert.

Die Matrizen  $G_{\text{op}}^c$  und  $F_{\text{op}}^c$  zerlegen wir mit Hilfe von Symmetriekoordinaten, die speziell auf die Lagegruppe  $C_3$  des Moleküls (1) der Elementarzelle  $(i, j, k)$  zugeschnitten sind, in 3 Matrizen des Grades 8. Diese Matrizen sind den irreduziblen Darstellungen A und E der Gruppe  $C_3$  zugeordnet.  $\Delta x_\alpha, \Delta y_\alpha, \Delta z_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, 3, 4$ ) seien die Cartesischen Verschiebungs-koordinaten für die C-Atome der vier Moleküle der Zelle  $(i, j, k)$ , und  $\Delta u_\alpha, \Delta v_\alpha, \Delta w_\alpha$  seien die entsprechenden Koordinaten der O-Atome. Die Symmetriekoordinaten sind als Linearkombinationen dieser Koordinaten aufgebaut.

$$\text{A: } S_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta x_1 + \Delta y_1 + \Delta z_1),$$

$$S_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta x_2 + \Delta z_3 + \Delta y_4),$$

$$S_4 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta x_3 + \Delta z_4 + \Delta y_2),$$

$$S_5 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta x_4 + \Delta z_2 + \Delta y_3).$$

$$\text{E: } S_{9a} = \sqrt{\frac{2}{3}} (\Delta x_1 - \frac{1}{2}\Delta y_1 - \frac{1}{2}\Delta z_1),$$

$$S_{9b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta y_1 - \Delta z_1),$$

<sup>11</sup> J. D. H. DONNAY u. W. NOWACKI, Crystal Data, Geological Society of America, New York 1954.

<sup>12</sup> G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York 1950.

$$S_{11a} = \sqrt{\frac{2}{3}} (\Delta x_2 - \frac{1}{2} \Delta z_3 - \frac{1}{2} \Delta y_4),$$

$$S_{11b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta y_4 - \Delta z_3),$$

$$S_{12a} = \sqrt{\frac{2}{3}} (\Delta x_3 - \frac{1}{2} \Delta z_4 - \frac{1}{2} \Delta y_2),$$

$$S_{12b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta y_2 - \Delta z_4),$$

$$S_{13a} = \sqrt{\frac{2}{3}} (\Delta x_4 - \frac{1}{2} \Delta z_2 - \frac{1}{2} \Delta y_3),$$

$$S_{13b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta y_3 - \Delta z_2).$$

Die übrigen 12 Symmetriekoordinaten  $S_2, S_6, S_7, S_8, S_{10a}, S_{10b}, S_{14a}, S_{14b}, S_{15a}, S_{15b}, S_{16a}, S_{16b}$  setzen sich in derselben Art aus den Koordinaten  $\Delta u_a, \Delta v_a, \Delta w_a$  zusammen.

Die Zeilen-(Spalten-)Summen der  $F_{op}^C$ -Matrizen  $F_{opA}^C$  und  $F_{opE}^C$  des Grades 8 sind gleich Null. Durch eine Ähnlichkeitstransformation mit der orthogonalen Matrix  $U$  (12) werden die  $F_{op}^C$ -Matrizen und die  $G_{op}^C$ -Matrizen in Matrizen des Grades 7 übergeführt. Die Matrizen  $G_{op}^C F_{op}^C$  des Grades 7 besitzen von Null verschiedene charakteristische Wurzeln, die den Frequenzen der optisch aktiven Normalschwingungen der 21 optischen Zweige entsprechen.

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{n}} & \frac{1}{\sqrt{n}} & \frac{1}{\sqrt{n}} & \dots & \frac{1}{\sqrt{n}} \\ \frac{1}{\sqrt{n-1}} & -\frac{1}{\sqrt{(n-1)n}} & -\frac{1}{\sqrt{(n-1)n}} & \dots & -\frac{1}{\sqrt{(n-1)n}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{n-2}} & -\frac{1}{\sqrt{(n-2)(n-1)}} & \dots & -\frac{1}{\sqrt{(n-2)(n-1)}} \\ & & & \ddots & \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{1}{\sqrt{n-7}} - \frac{1}{\sqrt{(n-7)(n-6)}} \end{vmatrix} \quad n=8 \quad (12)$$

Im Anhang werden die Matrixelemente der Matrizen  $F_{opA}^C, F_{opE}^C$  und  $G^C (G_A = G_E)$  angegeben. Diese Matrixelemente können für alle Molekulkristalle aus zweiatomigen Molekülen mit der Raumgruppe  $Pa3$  benutzt werden (z. B. CO,  $N_2$ , NO).

### Die berechneten Frequenzen

Mit den beiden Kraftkonstantensätzen I und II (Tab. 2) werden je 21 Frequenzen berechnet (Tab. 3). Die den Frequenzen  $\nu_1, \nu_2, \nu_8, \nu_9$  entsprechenden Normalschwingungen sind hauptsächlich dem Molekül (1) zuzuordnen. Darauf deuten das annähernde Zerfallen der  $F$ - und  $G$ -Matrizen in Matrizen zweiten und fünften Grades und die Sonderstel-

	I	II
$f_t$	18,4638	18,4638
$f_r$	0,005	0,004
$f_r'$	0,005	0,004
$f_s$	0,005	0,004
$f_s'$	0,005	0,004

Tab. 2. Kraftkonstanten für den CO-Molekulkristall ( $\alpha$ -Phase) in modyn/Å.

$C_3^{(1)}$		I	II
A	$\nu_1$	2138,978	2138,802
	$\nu_2$	70,186	62,776
	$\nu_3$	2139,215	2138,992
	$\nu_4$	81,980	72,506
	$\nu_5$	76,419	70,598
	$\nu_6$	68,441	56,876
	$\nu_7$	42,469	39,491
E	$\nu_8$	80,780	72,285
	$\nu_9$	65,571	58,606
	$\nu_{10}$	1514,234	1513,760
	$\nu_{11}$	1512,466	1512,346
	$\nu_{12}$	85,372	76,341
	$\nu_{13}$	67,375	60,355
	$\nu_{14}$	60,377	53,927

Tab. 3. Berechnete Frequenzen der optisch aktiven Normalschwingungen des CO-Molekulkristalls ( $\alpha$ -Phase) in  $cm^{-1}$ .

lung des Moleküls (1) gegenüber den übrigen drei Molekülen der Elementarzelle hin.

Durch die Normalschwingungen ( $\nu_3$ ), ( $\nu_{10}$ ), ( $\nu_{11}$ ) werden vor allem die verschiedenen Wege der Kopplung zwischen den inneren Molekülschwingungen der Moleküle (2), (3), (4) verkörpert, die unter der Faktorgruppensymmetrie zur irreduziblen Darstellung  $F$  gehören. Die Frequenz  $\nu_3$  gehört zu einer Normalschwingung, in der die Moleküle (2), (3), (4) symmetrisch zur verlängerten Molekülachse des Moleküls (1) je eine CO-Streckschwingung aus-

gas- förmig beob. (IR)	fest beob. <sup>5</sup> (IR)	fest berechnet I	fest berechnet II	Zuordnung
1	2	4	3	5
	2222 2208...			$\nu(^{12}C^{16}O)$ + $\nu_k$ ( $\nu_k = 40 cm^{-1}$ )
	2197 2182			$\nu(^{12}C^{16}O)$
2143,3	2138,1	2139,215	2138,992	$\nu(^{12}C^{17}O)$
2116,3	2112,3	2111,971	2111,748	$\nu(^{13}C^{16}O)$
2096,1	2092,2	2091,513	2091,298	$\nu(^{12}C^{18}O)$
2092,1	2088,4	2087,567	2087,343	

Tab. 4. Beobachtete und berechnete Frequenzen für den CO-Molekulkristall ( $\alpha$ -Phase) in  $cm^{-1}$ .



führen, und entspricht der von EWING und PIMENTEL gemessenen Frequenz der infrarot-aktiven inneren Molekülschwingung (Tab. 4).

Die vier Wege der Kopplung der vier inneren Molekülschwingungen lassen sich in Übereinstimmung mit den irreduziblen Darstellungen der speziellen Lagegruppe des Moleküls (1) durch die angenäherten Normalkoordinaten

$$\begin{aligned} \text{A: } \bar{S}_1 &= \Delta l_1, \\ \bar{S}_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta l_2 + \Delta l_3 + \Delta l_4); \\ \text{E: } \bar{S}_{(10,11)a} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2 \Delta l_2 - \Delta l_3 - \Delta l_4); \\ \bar{S}_{(10,11)b} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta l_3 - \Delta l_4) \end{aligned}$$

darstellen. Unter den bezüglich der verlängerten Molekülachse des Moleküls (1) antisymmetrischen Normalschwingungen ( $\bar{S}_{(10,11)a}$ ,  $\bar{S}_{(10,11)b}$ ) führen die Moleküle (2), (3), (4) innere CO-Streckschwingungen aus, die entweder durch die Abstandsänderungen zwischen den C-Atomen verschiedener Moleküle beeinflusst werden oder durch die Abstandsänderungen zwischen den O-Atomen.

Die breite Bande mit dem Zentrum bei  $2208 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 4) wird von EWING und PIMENTEL auf die Kombinationen zwischen inneren Molekülschwingungen und Translations- und Rotations-Gitterschwingungen zurückgeführt. Die Kraftkonstantensätze I, II sind so gewählt worden, daß eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Frequenzen der inneren Molekülschwingungen ( $\nu_3$ ) erreicht wird und die Frequenzen der Translations- und Rotations-Gitterschwingungen zu einer Kombinationsbande in dem beobachteten Bereich mit der gemessenen Bandenbreite beitragen. In der Faktorgruppennäherung treten 20 dreifach entartete infrarot-aktive Kombinationschwingungen (F) auf. Die große Anzahl der betrachteten Abstandsänderungen und die Berücksichtigung der Molekülgestalt der Partikeln berechtigen zu der Annahme, daß in unserer Rechnung sowohl die (gehemmten) Translationen als auch die (gehemmten) Rotationen der Moleküle erfaßt worden sind.

Die beiden Kraftkonstanten- und Frequenzsätze zeigen den Einfluß der Änderung der Kraftkonstanten  $f_r$ ,  $f_r'$ ,  $f_s$ ,  $f_s'$  auf die Frequenzen.

EWING und PIMENTEL berechnen die Frequenzen der Translationsschwingungen der Elementarzelle näherungsweise unabhängig von den Rotations-

schwingungen, indem sie die Masse der CO-Moleküle in den Gitterpunkten konzentrieren. Die Rotationschwingungen werden in der Lagegruppennäherung als zweifach entartete harmonische Torsionsschwingungen behandelt. Da in unserer Rechnung die (gehemmten) Translationen und (gehemmten) Rotationen der Moleküle zusammen betrachtet werden und alle berechneten Frequenzen zu Frequenzen von Kombinationschwingungen in dem beobachteten Bereich beitragen, wird damit die von EWING und PIMENTEL angegebene Deutung der breiten Kombinationsbande ( $\nu_c = 2208 \text{ cm}^{-1}$ ) bestätigt.

Die Tab. 5 zeigt die mit dem Kraftkonstantensatz I berechneten Frequenzen von festem Kohlenstoffmonoxyd  $^{13}\text{CO}$ ,  $^{14}\text{CO}$ ,  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  in der  $\alpha$ -Phase. An Hand der berechneten Frequenzverschiebungen

I	$^{13}\text{CO}$	$^{14}\text{CO}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
A				
$\nu_1$	2091,293	2049,696	2111,727	2087,316
$\nu_2$	68,875	67,664	69,044	67,976
$\nu_3$	2091,513	2049,900	2111,971	2087,567
$\nu_4$	78,399	76,779	81,653	81,496
$\nu_5$	74,123	71,925	72,141	69,503
$\nu_6$	68,213	68,010	68,135	67,854
$\nu_7$	41,627	40,799	41,819	41,340
E				
$\nu_8$	78,252	76,056	80,524	80,316
$\nu_9$	64,919	64,323	64,378	62,481
$\nu_{10}$	1480,464	1451,008	1494,955	1477,688
$\nu_{11}$	1478,748	1449,333	1493,197	1475,935
$\nu_{12}$	83,774	82,326	84,001	82,742
$\nu_{13}$	65,006	62,874	67,165	66,934
$\nu_{14}$	60,191	59,998	58,662	57,096

Tab. 5. Berechnete Frequenzen der optisch aktiven Normalschwingungen des CO-Molekülkristalls in  $\text{cm}^{-1}$  für  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ .

erkennt man, daß an einigen Gitterschwingungen die C-Atome und an anderen die O-Atome stärker beteiligt sind. Die Tab. 4 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Frequenzen der inneren CO-Molekülschwingungen ( $\nu_3$ ) für den gewöhnlichen Kristall und die isotopen-substituierten Kristalle  $^{13}\text{CO}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ .

## Anhang

### F- und G-Matrixelemente für zweiatomige Molekülkristalle mit der Raumgruppe $Pa3$

In die Matrizen  $F_A^C$  und  $F_E^C$  gehen die Vektoren  $s_{ta}$  (11) ein, welche die Verbindung zwischen den Cartesischen Verschiebungs koordinaten und den inne-

ren Koordinaten herstellen. Alle zu den inneren Koordinaten  $\Delta r$ ,  $\Delta s$ ,  $\Delta r'$ ,  $\Delta s'$  und  $\Delta l$  gehörenden  $s_{ta}$ -Vektoren gehen aus den Vektoren

$$s_{\Delta r_4 1(i,j,k)}, s_{\Delta s_4 1(i,j,k)}, s_{\Delta r_4' 1(i,j,k)}, s_{\Delta s_4' 1(i,j,k)}$$

und  $s_{\Delta l 1(i,j,k)}$  (Abb. 2) durch Permutation der Komponenten hervor und durch Änderung der Vorzeichen der Komponenten. Die  $F$ -Matrizen lassen sich allein durch die Produkte aus den Komponenten dieser fünf Vektoren ausdrücken. Einige sich in den  $F$ -Matrizelementen wiederholende Linearkombinationen aus diesen Produkten sind noch einmal zusammengefaßt worden ( $A_1, B_1, \dots, F_2'$ ).

	$s_{ta}(\text{CO})$			
$\Delta r_4$	$\sigma_1 = -0,77392$	$\sigma_2 = -0,16159$	$\sigma_3 = 0,61233$	
$\Delta s_4$	$\tau_1 = -0,61832$	$\tau_2 = +0,15264$	$\tau_3 = 0,77096$	
$\Delta r_4'$	$\sigma_1' = 0,57986$	$\sigma_2' = -0,20788$	$\sigma_3' = 0,78775$	
$\Delta s_4'$	$\tau_1' = 0,76159$	$\tau_2' = 0,12586$	$\tau_3' = 0,63572$	
$\Delta l$	$\delta_1 = 1/\sqrt{3}$	$\delta_2 = 1/\sqrt{3}$	$\delta_3 = 1/\sqrt{3}$	

Tab. 6. Komponenten der Vektoren

$s_{\Delta r_4 1(i,j,k)}, s_{\Delta s_4 1(i,j,k)}, s_{\Delta r_4' 1(i,j,k)}, s_{\Delta s_4' 1(i,j,k)}$   
für den CO-Moleküllkristall ( $\alpha$ -Phase).

$\Delta r_4$	$\Delta r_4'$	$\Delta s_4$	$\Delta s_4'$
$\sigma_1^2 = a$	$\sigma_1'^2 = g$	$\tau_1^2 = m$	$\tau_1'^2 = s$
$\sigma_2^2 = b$	$\sigma_2'^2 = h$	$\tau_2^2 = n$	$\tau_2'^2 = t$
$\sigma_3^2 = c$	$\sigma_3'^2 = i$	$\tau_3^2 = o$	$\tau_3'^2 = u$
$\sigma_1 \sigma_2 = d$	$\sigma_1' \sigma_2' = j$	$\tau_1 \tau_2 = p$	$\tau_1' \tau_2' = v$
$\sigma_1 \sigma_3 = e$	$\sigma_1' \sigma_3' = k$	$\tau_1 \tau_3 = q$	$\tau_1' \tau_3' = w$
$\sigma_2 \sigma_3 = f$	$\sigma_2' \sigma_3' = l$	$\tau_2 \tau_3 = r$	$\tau_2' \tau_3' = x$

Tab. 7. Abkürzungen für die Quadrate und gemischten Produkte der in Tab. 6 aufgeführten Komponenten.

Abkürzungen für einige sich in den  $F$ -Matrizelementen wiederholende Linearkombinationen der in Tab. 7 aufgeführten Produkte:

$$\begin{aligned} A_1 &= 3 + 6d + 2e + 2f, \\ B_1 &= 4 + 8j, \\ C_1 &= 3 - 18a - 12d - 4e + 2f, \\ D_1 &= 4 - 24g - 16j, \\ E_1 &= -12b + 3c - 12d + e - 3f, \\ F_1 &= -16h + 4i - 16j, \\ G_1 &= -3c - e - f, \\ H_1 &= -4i, \\ A_2 &= 3 - 3d - e - f, \\ B_2 &= 4 - 4j, \\ C_2 &= 3 - 18a + 6d + 2e - f, \\ D_2 &= 4 - 24g + 8j, \\ E_2 &= -12b + 3c + 6d - \frac{1}{2}e + \frac{3}{2}f, \\ F_2 &= -16h + 4i + 8j, \\ G_2 &= -3c + \frac{1}{2}e + \frac{1}{2}f, \\ H_2 &= -4i. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_1' &= 3 + 6p + 2q + 2r, \\ B_1' &= 4 + 8v, \\ C_1' &= 3 - 9m - 3p - q + 2r, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_1' &= 4 - 12s - 4v, \\ E_1' &= -3n + 3o - 3p + q, \\ F_1' &= -4t + 4u - 4v, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_2' &= 3 - 3p - q - r, \\ B_2' &= 4 - 4v, \\ C_2' &= 3 - 9m + \frac{3}{2}p + \frac{1}{2}q - r, \\ D_2' &= 4 - 12s + 2v, \\ E_2' &= -3n + 3o + \frac{3}{2}p - \frac{1}{2}q, \\ F_2' &= -4t + 4u + 2v, \end{aligned}$$

$F_A^C$

$$\begin{aligned} f_{11} &= (8/7) [f_r A_1 + f_r' B_1 + f_l], \\ f_{12} &= (2/7\sqrt{3}) [f_r A_1 + f_r' B_1 - 6f_l], \\ f_{13} &= (2/\sqrt{105}) [f_r C_1 + f_r' D_1], \\ f_{14} &= (2/\sqrt{70}) [f_r E_1 + f_r' F_1], \\ f_{15} &= (6/\sqrt{42}) [f_r G_1 + f_r' H_1], \\ f_{16} &= f_{17} = 0, \\ f_{22} &= (1/42) [f_r A_1 + f_r' B_1] + \frac{7}{6} [f_s A_1' + f_s' B_1'] + \frac{6}{7} f_l, \\ f_{23} &= (1/6\sqrt{35}) [f_r C_1 + f_r' D_1 + 7\langle f_s A_1' + f_s' B_1' \rangle], \\ f_{24} &= (1/2\sqrt{210}) [f_r E_1 + f_r' F_1 + 7\langle f_s A_1' + f_s' B_1' \rangle], \\ f_{25} &= (1/2\sqrt{14}) [f_r G_1 + f_r' H_1 + \frac{7}{3}\langle f_s A_1' + f_s' B_1' \rangle], \\ f_{26} &= (7/6\sqrt{7}) [f_s C_1' + f_s' D_1'], \\ f_{27} &= (7/2\sqrt{21}) [f_s E_1' + f_s' F_1'], \\ f_{33} &= (1/30) [f_r (147 - 72a - 30d - 10e + 2f) \\ &\quad + f_r' (112 - 12g - 40j + 72l) + f_s A_1' + f_s' B_1'] \\ &\quad + \frac{6}{5} f_l, \\ f_{34} &= (1/10\sqrt{6}) [f_r (12 - 12a - 105c + 180d - 5e - 3f) \\ &\quad + f_r' (2 - 2g - 70i + 170j + 30k - 18l) \\ &\quad + f_s A_1' + f_s' B_1' + 12f_l], \\ f_{35} &= (1/6\sqrt{10}) [f_r (-72b - 9c - 72d + 15e - 3f) \\ &\quad + f_r' (-54h - 12i - 54j - 18k - 18l) \\ &\quad + f_s A_1' + f_s' B_1' - 4f_l], \\ f_{36} &= (1/6\sqrt{5}) [f_s C_1' + f_s' D_1' - 4f_l], \\ f_{37} &= (1/2\sqrt{15}) [f_s E_1' + f_s' F_1' - 4f_l], \\ f_{44} &= (1/20) [f_r (67 + 33a - 15b + 40d - 8f) \\ &\quad + f_r' (75 - 8h - 23i + 30j - 40k - 8l) \\ &\quad + f_s A_1' + f_s' B_1'] + \frac{3}{5} f_l, \\ f_{45} &= (1/4\sqrt{15}) [f_r (-9 - 51a - 3b - 72d + 12f) \\ &\quad + f_r' (-9 - 36g - 3i - 54j + 12k + 12l) \\ &\quad + f_s A_1' + f_s' B_1' - 4f_l], \\ f_{46} &= (1/2\sqrt{30}) [f_s C_1' + f_s' D_1' - 4f_l], \\ f_{47} &= (1/2\sqrt{10}) [f_s E_1' + f_s' F_1' - 4f_l], \\ f_{55} &= (3/4) [f_r (3 + a + b + 8d) + f_r' (3 + i + 6j)] \\ &\quad + (1/12) [f_s A_1' + f_s' B_1'] + \frac{1}{6} f_l, \\ f_{56} &= (1/6\sqrt{2}) [f_s C_1' + f_s' D_1' + \frac{4}{3} f_l], \\ f_{57} &= (1/2\sqrt{6}) [f_s E_1' + f_s' F_1' + \frac{4}{3} f_l], \\ f_{66} &= (1/6) [f_s (39 - 27m - 12p - 4q + 2r) \\ &\quad + f_s' (31 - 15s - 16v + 18x)] + \frac{2}{3} f_l, \\ f_{67} &= (1/2\sqrt{3}) [f_s (9n - 9o + 30p - 2q) \\ &\quad + f_s' (5t - 5u + 26v + 6w) + \frac{4}{3} f_l], \\ f_{77} &= (1/2) [f_s (7 + 9m + 16p - 2r) \\ &\quad + f_s' (7 + 5s + 12v - 4w - 2x) + \frac{4}{3} f_l]. \end{aligned}$$

$F_E^C$

$$\begin{aligned} f_{11} &= (8/7) [f_r A_2 + f_r' B_2], \\ f_{12} &= (2/7\sqrt{3}) [f_r A_2 + f_r' B_2]. \end{aligned}$$

Die Elemente  $f_{13}, f_{14}, f_{15}, f_{16}, f_{17}, f_{22}, f_{23}, f_{24}, f_{25}, f_{26}$  und  $f_{27}$  der Matrix  $F_E$  erhält man aus den entsprechenden Elementen der Matrix  $F_A$ , wenn man in diesen die Linearkombinationen  $A_1, B_1, \dots, F_1'$  durch die Linearkombinationen  $A_2, B_2, \dots, F_2'$  ersetzt.

$$\begin{aligned} f_{33} &= (1/30) [f_r(147 - 72a + 15d + 5e - f) \\ &\quad + f_r'(112 - 12g + 20j - 36l) + f_s A_2' + f_s' B_2'] \\ &\quad + \frac{2}{5} f_l, \\ f_{34} &= (1/10\sqrt{6}) [f_r(12 - 12a - 105c - 90d + \frac{5}{2}e + \frac{3}{2}f) \\ &\quad + f_r'(2 - 2g - 70i - 85j - 15k + 9l) \\ &\quad + f_s A_2' + f_s' B_2' - 3f_l], \\ f_{35} &= (1/6\sqrt{10}) [f_r(-72b - 9c + 36d - \frac{15}{2}e + \frac{3}{2}f) \\ &\quad + f_r'(-54h - 12i + 27j + 9k + 9l) \\ &\quad + f_s A_2' + f_s' B_2' + 5f_l], \\ f_{36} &= (1/6\sqrt{5}) [f_s C_2' + f_s' D_2' - 4f_l], \\ f_{37} &= (1/2\sqrt{15}) [f_s E_2' + f_s' F_2' + 2f_l], \\ f_{44} &= (1/20) [f_r(67 + 33a - 15b - 20d + 4f) \\ &\quad + f_r'(75 - 8h - 23i - 15j + 20k + 4l) \\ &\quad + f_s A_2' + f_s' B_2' + 7f_l], \\ f_{45} &= (1/4\sqrt{15}) [f_r(-9 - 51a - 3b + 36d - 6f) \\ &\quad + f_r'(-9 - 36g - 3i + 27j - 6k - 6l) \\ &\quad + f_s A_2' + f_s' B_2' + 5f_l], \\ f_{46} &= (1/2\sqrt{30}) [f_s C_2' + f_s' D_2' + \frac{7}{2}f_l], \\ f_{47} &= (1/2\sqrt{10}) [f_s E_2' + f_s' F_2' - \frac{1}{2}f_l], \\ f_{55} &= (3/4) [f_r(3 + a + b - 4d) + f_r'(3 + i - 3j) \\ &\quad + \frac{1}{12} [f_s A_2' + f_s' B_2'] + \frac{25}{36} f_l], \\ f_{56} &= (1/6\sqrt{2}) [f_s C_2' + f_s' D_2' + \frac{5}{6}f_l], \\ f_{57} &= (1/2\sqrt{6}) [f_s E_2' + f_s' F_2' + \frac{5}{6}f_l], \\ f_{66} &= (1/6) [f_s(39 - 27m + 6p + 2q - r) \\ &\quad + f_s'(31 - 15s + 8v - 9x) + \frac{7}{3}f_l], \\ f_{67} &= (1/2\sqrt{3}) [f_s(9n - 9o - 15p + q) \\ &\quad + f_s'(5t - 5u - 13v - 3w) - \frac{2}{3}f_l], \end{aligned}$$

$$f_{77} = (1/2) [f_s(7 + 9m - 8p + r) + f_s'(7 + 5s - 6v + 2w + x) + \frac{1}{3}f_l].$$

$$G^C(G_A^C = G_E^C)$$

$$\begin{aligned} g_{11} &= (1/14) (13\mu_C + \mu_O), \\ g_{12} &= (3/28\sqrt{3}) (\mu_C - \mu_O), \\ g_{13} &= (3/4\sqrt{105}) (\mu_O - \mu_C), \\ g_{14} &= (3/4\sqrt{70}) (\mu_O - \mu_C), \\ g_{15} &= (3/4\sqrt{42}) (\mu_O - \mu_C), \\ g_{16} &= g_{17} = 0, \\ g_{22} &= (1/14) (\mu_C + 13\mu_O), \\ g_{23} &= (3/6\sqrt{35}) (\mu_O - \mu_C), \\ g_{24} &= (3/2\sqrt{210}) (\mu_O - \mu_C), \\ g_{25} &= (1/6\sqrt{14}) (\mu_O - \mu_C), \\ g_{26} &= g_{27} = 0, \\ g_{33} &= (1/10) (9\mu_C + \mu_O), \\ g_{34} &= (3/10\sqrt{6}) (\mu_O - \mu_C), \\ g_{35} &= (1/2\sqrt{10}) (\mu_O - \mu_C), \\ g_{36} &= g_{37} = 0, \\ g_{44} &= (1/20) (17\mu_C + 3\mu_O), \\ g_{45} &= (3/4\sqrt{15}) (\mu_O - \mu_C), \\ g_{46} &= g_{47} = 0, \\ g_{55} &= (1/4) (3\mu_C + \mu_O), \\ g_{56} &= g_{57} = 0, \\ g_{66} &= g_{77} = \mu_O, \\ g_{67} &= 0. \end{aligned}$$

Der Verfasser dankt Herrn Prof. Dr. G. VOJTA, Leiter der Arbeitsstelle für Statistische Physik, für seinen Rat und seine Unterstützung sowie für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

## BERICHTIGUNG

SILAS GUSTAFSSON, Thermal Diffusion in the Fused Alkali Nitrates  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ , and  $\text{RbNO}_3$ , Vol. 18 a, 949 [1963].

The second equation on page 950 should be

$$D'/D = \left(1 + \frac{1}{f_T}\right) \frac{f_T - f_B}{(1 + f_B)(t_T - t_B)}$$

and the values of  $D'/D$ ,  $\alpha$ , and  $-Q^*$  for  $\text{RbNO}_3$  in Table 1 and of  $(D'/D)_{85,87}$  in Table 2 should be divided by 3.60. The isotope fraction  $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$  is 0.0713.