

Berechnung der Frequenzverschiebungen von isotopen CO-Molekülkristallen

HARTWIG JOHANSEN

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

(Z. Naturforsch. 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 $\text{Pa}3$ and with four molecules per unit cell. The infrared spectrum of solid carbon monoxide at 20°K ($2000-3000\text{ cm}^{-1}$) 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 ^{13}CO , ^{14}CO , C^{17}O , C^{18}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 $\text{Pa}3$.

Kohlenstoffmonoxid kristallisiert in zwei allotropen Modifikationen^{1, 2, 3}. Zur Kristallstruktur der α -Phase — der Tief temperatur Phase — gehört die Raumgruppe $\text{Pa}3$. 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: $61,55^\circ\text{K}$ ⁴).

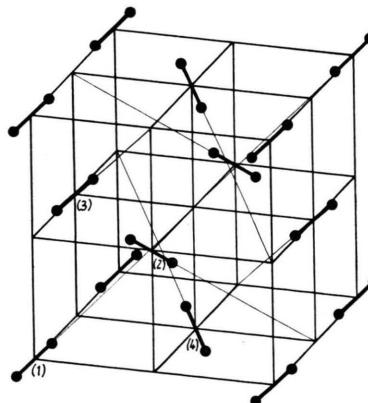


Abb. 1. Kristallstruktur des CO-Molekülkristalls (α -Phase).

Wir berechnen die Frequenzen der optisch aktiven (optisch aktiv: infrarot- oder RAMAN-aktiv) Normal schwingungen von Kohlenstoffmonoxid in der α -Phase. (Alle Elementarzellen schwingen in Phase.) Hierfür wird das von EWING und PIMENTEL⁵ im

¹ L. VEGARD, Z. Phys. **58**, 497 [1929]; **61**, 185 [1930]; **79**, 471 [1932]; **88**, 235 [1934].

² M. RUHEMANN, Z. Phys. **76**, 368 [1932].

³ L. H. BOLTZ, M. E. BOYD, F. A. MAUER u. H. S. PEISER, Acta Cryst. **12**, 247 [1959].

Bereich von $2000-3000\text{ cm}^{-1}$ bei 20°K gemessene Infrarot-Spektrum von festem Kohlenstoffmonoxid 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 $\text{Pa}3$ kann als Erweiterung der Translationsgruppe T durch die Tetraedergruppe J aufgefaßt werden. Die zu J isomorphe Faktorgruppe $\text{Pa}3/T$ beschreibt die Symmetrie der Elementarzelle. Alle Moleküle besitzen die C_3 -Lagegruppensymmetrie. Die Tabelle 1 zeigt die linearen Beziehungen zwischen den irreduziblen Darstellungen der Faktorgruppe, der Lagegruppe und der Molekülgruppe.

Faktorgruppe	Lagegruppe	Molekülgruppe	
J	C_3	$C_\infty v$	
A	A	Σ^+	ν, T_z
E	E	Π	T_x, T_y
F	$A + E$	R_x, R_y	

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

Entsprechend der Lage- und Faktorgruppensymmetrieanalyse^{6, 7, 8} fällt die CO-Streckschwingung des CO-Moleküls in die irreduzible Darstellung A

⁴ J. O. CLAYTON u. W. F. GIAUQUE, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2610 [1932].

⁵ 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-Molekulkristalls wenden wir die FG-Matrix-Methode⁹ an in Anlehnung an eine Arbeit von SHIMANOUCHI, TSUBOI und MIYAZAWA¹⁰, in der einatomige Kristalle mit dieser Methode behandelt werden.

Die G- und die F-Matrix für den CO-Molekulkristall 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 Grundschwingungen (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-Molekulkristall 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); $\Delta s_4, \Delta s_5, \dots, \Delta s_{21}, \Delta s_4', \Delta s_5', \dots,$

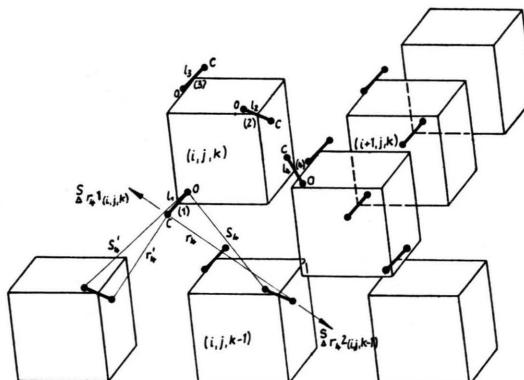


Abb. 2. CO-Molekulkristall (α -Phase): Elementarzelle (i, j, k) mit 6 benachbarten Elementarzellen.

⁶ R. S. HALFORD, J. Chem. Phys. **14**, 8 [1946].

⁷ F. HÖRMIG, J. Chem. Phys. **16**, 1063 [1948].

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

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

¹⁰ T. SHIMANOUCHI, M. TSUBOI u. T. MIYAZAWA, J. Chem. Phys. **35**, 1597 [1961].

$\Delta s_{21}'$ (entsprechende Abstandsänderungen zwischen den O-Atomen). Die letzten 4×18 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 Δr_t ($t = 1, 2, \dots, 21$) liegt derselbe Gleichgewichtsabstand zugrunde, ebenso allen inneren Koordinaten $\Delta r'_t$, Δs_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° , bzw. 240° um die verlängerte Moleküllachse des Moleküls (1).

Im Zusammenhang mit den verwendeten inneren Koordinaten werden fünf verschiedene Kraftkonstanten eingeführt, nämlich f_t , f_r , f'_r , f_s , f'_s . Dieses Kraftfeld ist mit den Symmetrieroberungen der Raumgruppe verträglich.

Von der F_{op} -Matrix in inneren Koordinaten F_{op}^i (Grad 88) gelangt man zu der F_{op} -Matrix in Cartesischen Koordinaten F_{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_{op} führt den Vektor X_{op} in den Vektor R_{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 Verschiebungskoordinaten $X_{i'j'k'}$ 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-Molekülkristalls bestimmt⁹ [$I(C - O) = 1,128 \text{ \AA}$ ¹², Gitterkonstante $d = 5,64 \text{ \AA}$ ¹¹]. Faßt man die drei zu dem Atom α gehörigen Cartesischen Verschiebungskoordinaten zu einem Vektor Q_α zusammen und ebenso die drei entsprechenden Koeffizienten $b_{ijk, i'j'k'}$ zu einem Vektor s_{α} ⁹, so gilt für die innere Koordinate Δr_t

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

Als Vektoren s_{α} treten im Zusammenhang mit den verwendeten inneren Koordinaten nur Einheitsvektoren auf, die entweder in den Moleküllachsen 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.:

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

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

Die Matrizen G_{op}^C und F_{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. Δx_α , Δy_α , Δz_α ($\alpha = 1, 2, 3, 4$) seien die Cartesischen Verschiebungskoordinaten für die C-Atome der vier Moleküle der Zelle (i, j, k) , und Δu_α , Δv_α , Δw_α seien die entsprechenden Koordinaten der O-Atome. Die Symmetriekoordinaten sind als Linearkombinationen dieser Koordinaten aufgebaut.

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

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

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

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

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

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

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

¹² 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 Δu_a , Δv_a , Δw_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.

$$\begin{array}{cccccc} \frac{1}{\sqrt{n}} & \frac{1}{\sqrt{n}} & \frac{1}{\sqrt{n}} & \cdots & \frac{1}{\sqrt{n}} \\ \sqrt{\frac{n-1}{n}} & -\frac{1}{\sqrt{(n-1)n}} & -\frac{1}{\sqrt{(n-1)n}} & \cdots & -\frac{1}{\sqrt{(n-1)n}} \\ 0 & \sqrt{\frac{n-2}{n-1}} & -\frac{1}{\sqrt{(n-2)(n-1)}} & \cdots & -\frac{1}{\sqrt{(n-2)(n-1)}} \\ & & & \ddots & \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \sqrt{\frac{n-7}{n-6}} & -\frac{1}{\sqrt{(n-7)(n-6)}} \end{array} \quad (12)$$

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 Molekülkristalle aus zweiatomigen Molekülen mit der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ benutzt werden (z. B. CO, N₂, NO).

Die berechneten Frequenzen

Mit den beiden Kraftkonstantensätzen I und II (Tab. 2) werden je 21 Frequenzen berechnet (Tab. 3). Die den Frequenzen ν_1 , ν_2 , ν_8 , ν_9 entsprechenden Normalschwingungen sind hauptsächlich dem Molekül (1) zuzuordnen. Darauf deuten das an nähernde Zerfallen der F - und G -Matrizen in Matrizen zweiten und fünften Grades und die Sonderstel-

	I	II
f_1	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-Molekülkristall (α -Phase) in mdyn/Å.

$C_{\frac{1}{3}}$		I	II
A	ν_1	2138,978	2138,802
	ν_2	70,186	62,776
	ν_3	2139,215	2138,992
	ν_4	81,980	72,506
	ν_5	76,419	70,598
	ν_6	68,441	56,876
	ν_7	42,469	39,491
E	ν_8	80,780	72,285
	ν_9	65,571	58,606
	ν_{10}	1514,234	1513,760
	ν_{11}	1512,466	1512,346
	ν_{12}	85,372	76,341
	ν_{13}	67,375	60,355
	ν_{14}	60,377	53,927

Tab. 3. Berechnete Frequenzen der optisch aktiven Normalschwingungen des CO-Molekülkristalls (α -Phase) in cm⁻¹.

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

Durch die Normalschwingungen (ν_3), (ν_{10}), (ν_{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 ν_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. ^b (IR)	fest berechnet I	fest berechnet II	Zuordnung
1	2	4	3	5
	2222 2208...			$\nu(^{12}\text{C}^{16}\text{O})$ + ν_k ($\nu_{\frac{1}{2}} =$ 40 cm ⁻¹)
2143,3	2138,1	2139,215	2138,992	$\nu(^{12}\text{C}^{16}\text{O})$
2116,3	2112,3	2111,971	2111,748	$\nu(^{12}\text{C}^{17}\text{O})$
2096,1	2092,2	2091,513	2091,298	$\nu(^{13}\text{C}^{16}\text{O})$
2092,1	2088,4	2087,567	2087,343	$\nu(^{12}\text{C}^{18}\text{O})$

Tab. 4. Beobachtete und berechnete Frequenzen für den CO-Molekülkristall (α -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

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

darstellen. Unter den bezüglich der verlängerten Moleküalachse 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 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 (ν_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 Kombinationsschwingungen (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 Rotations- schwingungen 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 Kombinationsschwingungen 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}CO , ^{14}CO , C^{17}O und C^{18}O in der α -Phase. An Hand der berechneten Frequenzverschiebungen

I	^{13}CO	^{14}CO	C^{17}O	C^{18}O
A				
ν_1	2091,293	2049,696	2111,727	2087,316
ν_2	68,875	67,664	69,044	67,976
ν_3	2091,513	2049,900	2111,971	2087,567
ν_4	78,399	76,779	81,653	81,496
ν_5	74,123	71,925	72,141	69,503
ν_6	68,213	68,010	68,135	67,854
ν_7	41,627	40,799	41,819	41,340
E				
ν_8	78,252	76,056	80,524	80,316
ν_9	64,919	64,323	64,378	62,481
ν_{10}	1480,464	1451,008	1494,955	1477,688
ν_{11}	1478,748	1449,333	1493,197	1475,935
ν_{12}	83,774	82,326	84,001	82,742
ν_{13}	65,006	62,874	67,165	66,934
ν_{14}	60,191	59,998	58,662	57,096

Tab. 5. Berechnete Frequenzen der optisch aktiven Normal- schwingungen des CO-Molekülkristalls in cm^{-1} für ^{13}C , ^{14}C , ^{17}O , ^{18}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 (ν_3) für den gewöhnlichen Kristall und die isotopen- substituierten Kristalle ^{13}CO , C^{17}O , C^{18}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 Verschiebungskoordinaten und den inne-

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

$$s_{\Delta r_4} 1_{(i,j,k)}, \quad s_{\Delta s_4} 1_{(i,j,k)}, \quad s_{\Delta r'_4} 1_{(i,j,k)}, \quad s_{\Delta s'_4} 1_{(i,j,k)}$$

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 -Matrixelementen wiederholende Linearkombinationen aus diesen Produkten sind noch einmal zusammengefaßt worden (A_1, B_1, \dots, F_2').

	s_{tx} (CO)		
Δr_4	$\sigma_1 = -0,77392$	$\sigma_2 = -0,16159$	$\sigma_3 = 0,61233$
Δs_4	$\tau_1 = -0,61832$	$\tau_2 = +0,15264$	$\tau_3 = 0,77096$
$\Delta r'_4$	$\sigma'_1 = 0,57986$	$\sigma'_2 = -0,20788$	$\sigma'_3 = 0,78775$
$\Delta s'_4$	$\tau'_1 = 0,76159$	$\tau'_2 = 0,12586$	$\tau'_3 = 0,63572$
Δl	$\delta_1 = 1/\sqrt{3}$	$\delta_2 = 1/\sqrt{3}$	$\delta_3 = 1/\sqrt{3}$

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-Molekülkristall (α -Phase).

Δr_4	$\Delta r'_4$	Δs_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 -Matrixelementen wiederholende Linearkombinationen der in Tab. 7 aufgeführten Produkte:

$$A_1 = 3 + 6d + 2e + 2f,$$

$$B_1 = 4 + 8j,$$

$$C_1 = 3 - 18a - 12d - 4e + 2f,$$

$$D_1 = 4 - 24g - 16j,$$

$$E_1 = -12b + 3c - 12d + e - 3f,$$

$$F_1 = -16h + 4i - 16j,$$

$$G_1 = -3c - e - f,$$

$$H_1 = -4i,$$

$$A_2 = 3 - 3d - e - f,$$

$$B_2 = 4 - 4j,$$

$$C_2 = 3 - 18a + 6d + 2e - f,$$

$$D_2 = 4 - 24g + 8j,$$

$$E_2 = -12b + 3c + 6d - \frac{1}{2}e + \frac{3}{2}f,$$

$$F_2 = -16h + 4i + 8j,$$

$$G_2 = -3c + \frac{1}{2}e + \frac{1}{2}f,$$

$$H_2 = -4i.$$

$$A'_1 = 3 + 6p + 2q + 2r,$$

$$B'_1 = 4 + 8v,$$

$$C'_1 = 3 - 9m - 3p - q + 2r,$$

$$\begin{aligned} D'_1 &= 4 - 12s - 4v, \\ E'_1 &= -3n + 3o - 3p + q, \\ F'_1 &= -4t + 4u - 4v, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A'_2 &= 3 - 3p - q - r, \\ B'_2 &= 4 - 4v, \\ C'_2 &= 3 - 9m + \frac{3}{2}p + \frac{1}{2}q - r, \\ D'_2 &= 4 - 12s + 2v, \\ E'_2 &= -3n + 3o + \frac{3}{2}p - \frac{1}{2}q, \\ F'_2 &= -4t + 4u + 2v, \end{aligned}$$

$$F_A^C$$

$$\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}{8} \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{3}{8} 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}{8} 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_r (39 - 27m - 12p - 4q + 2r) \\ &\quad + f'_r (31 - 15s - 16v + 18x)] + \frac{3}{8} 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.

$$\begin{aligned}
 f_{33} &= (1/30) [f_r(147 - 72a + 15d + 5e - f) \\
 &\quad + f_r'(112 - 12g + 20j - 36l) + f_s A_2' + f_s' B_2'] \\
 &\quad + \frac{2}{5} f_l, \\
 f_{34} &= (1/10\sqrt{6}) [f_r(12 - 12a - 105c - 90d + \frac{3}{2}e + \frac{3}{2}f) \\
 &\quad + f_r'(2 - 2g - 70i - 85j - 15k + 9l) \\
 &\quad + f_s A_2' + f_s' B_2' - 3f_l], \\
 f_{35} &= (1/6\sqrt{10}) [f_r(-72b - 9c + 36d - \frac{1.5}{2}e + \frac{3}{2}f) \\
 &\quad + f_r'(-54h - 12i + 27j + 9k + 9l) \\
 &\quad + f_s A_2' + f_s' B_2' + 5f_l], \\
 f_{36} &= (1/6\sqrt{5}) [f_s C_2' + f_s' D_2' - 4f_l], \\
 f_{37} &= (1/2\sqrt{15}) [f_s E_2' + f_s' F_2' + 2f_l], \\
 f_{44} &= (1/20) [f_r(67 + 33a - 15b - 20d + 4f) \\
 &\quad + f_r'(75 - 8h - 23i - 15j + 20k + 4l) \\
 &\quad + f_s A_2' + f_s' B_2' + 7f_l], \\
 f_{45} &= (1/4\sqrt{15}) [f_r(-9 - 51a - 3b + 36d - 6f) \\
 &\quad + f_r'(-9 - 36g - 3i + 27j - 6k - 6l) \\
 &\quad + f_s A_2' + f_s' B_2' + 5f_l], \\
 f_{46} &= (1/2\sqrt{30}) [f_s C_2' + f_s' D_2' + \frac{7}{2}f_l], \\
 f_{47} &= (1/2\sqrt{10}) [f_s E_2' + f_s' F_2' - \frac{1}{2}f_l], \\
 f_{55} &= (3/4) [f_r(3 + a + b - 4d) + f_r'(3 + i - 3j)] \\
 &\quad + \frac{1}{2} [f_s A_2' + f_s' B_2'] + \frac{2.5}{3.6} f_l, \\
 f_{56} &= (1/6\sqrt{2}) [f_s C_2' + f_s' D_2' + \frac{5}{6}f_l], \\
 f_{57} &= (1/2\sqrt{6}) [f_s E_2' + f_s' F_2' + \frac{5}{6}f_l], \\
 f_{66} &= (1/6) [f_s(39 - 27m + 6p + 2q - r) \\
 &\quad + f_s'(31 - 15s + 8v - 9x) + \frac{7}{3}f_l], \\
 f_{67} &= (1/2\sqrt{3}) [f_s(9n - 9o - 15p + q) \\
 &\quad + f_s'(5t - 5u - 13v - 3w) - \frac{2}{3}f_l],
 \end{aligned}$$

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

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

$$\begin{aligned}
 g_{11} &= (1/14) (13\mu_C + \mu_0), \\
 g_{12} &= (3/28\sqrt{3}) (\mu_C - \mu_0), \\
 g_{13} &= (3/4\sqrt{105}) (\mu_0 - \mu_C), \\
 g_{14} &= (3/4\sqrt{70}) (\mu_0 - \mu_C), \\
 g_{15} &= (3/4\sqrt{42}) (\mu_0 - \mu_C), \\
 g_{16} &= g_{17} = 0, \\
 g_{22} &= (1/14) (\mu_C + 13\mu_0), \\
 g_{23} &= (3/6\sqrt{35}) (\mu_0 - \mu_C), \\
 g_{24} &= (3/2\sqrt{210}) (\mu_0 - \mu_C), \\
 g_{25} &= (1/6\sqrt{14}) (\mu_0 - \mu_C), \\
 g_{26} &= g_{27} = 0, \\
 g_{33} &= (1/10) (9\mu_C + \mu_0), \\
 g_{34} &= (3/10\sqrt{6}) (\mu_0 - \mu_C), \\
 g_{35} &= (1/2\sqrt{10}) (\mu_0 - \mu_C), \\
 g_{36} &= g_{37} = 0, \\
 g_{44} &= (1/20) (17\mu_C + 3\mu_0), \\
 g_{45} &= (3/4\sqrt{15}) (\mu_0 - \mu_C), \\
 g_{46} &= g_{47} = 0, \\
 g_{55} &= (1/4) (3\mu_C + \mu_0), \\
 g_{56} &= g_{57} = 0, \\
 g_{66} &= g_{77} = \mu_0, \\
 g_{67} &= 0.
 \end{aligned}$$

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 LiNO_3 , KNO_3 , and 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 , α , and $-Q^*$ for 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.