



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

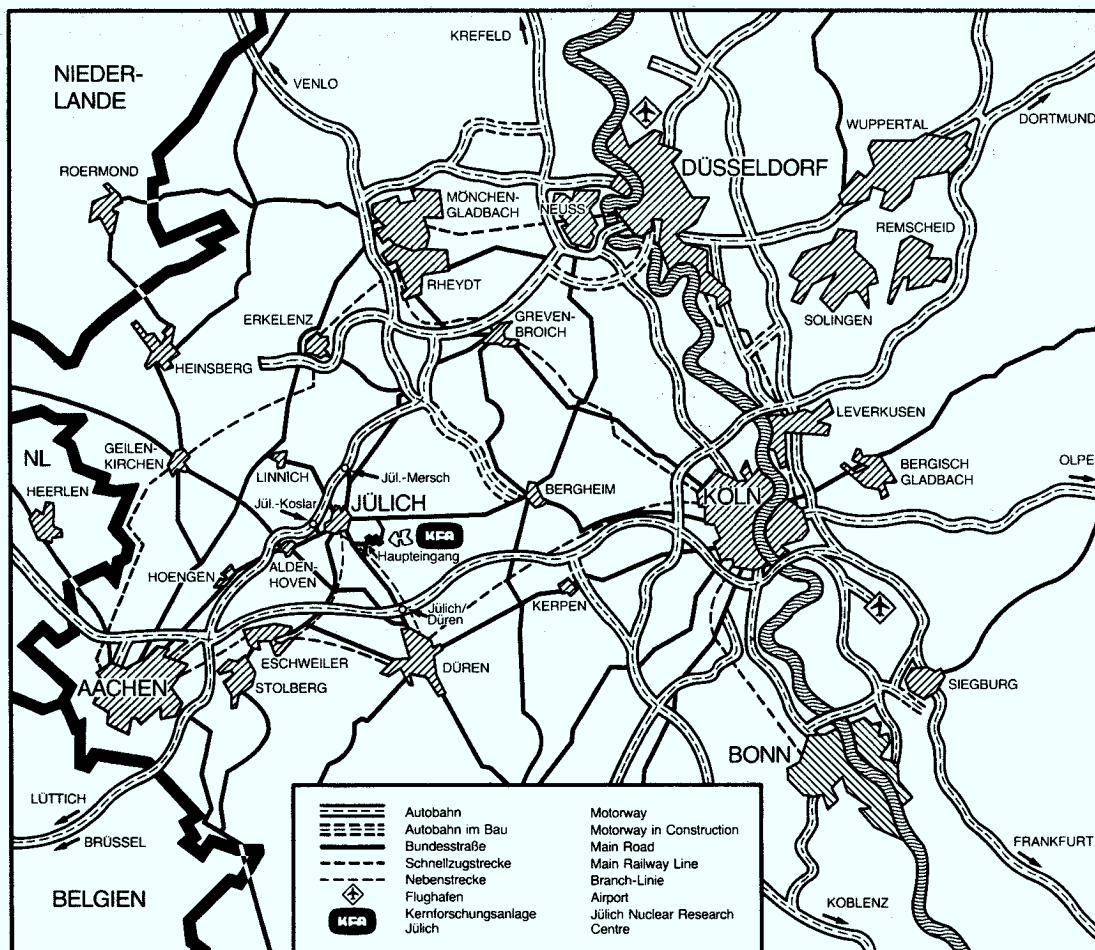
Institut für Festkörperforschung

Gitterdynamik von Imidazol

von

K. H. Link

**Jül - 1850
Mai 1983
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1850

Institut für Festkörperforschung Jülich – 1850

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

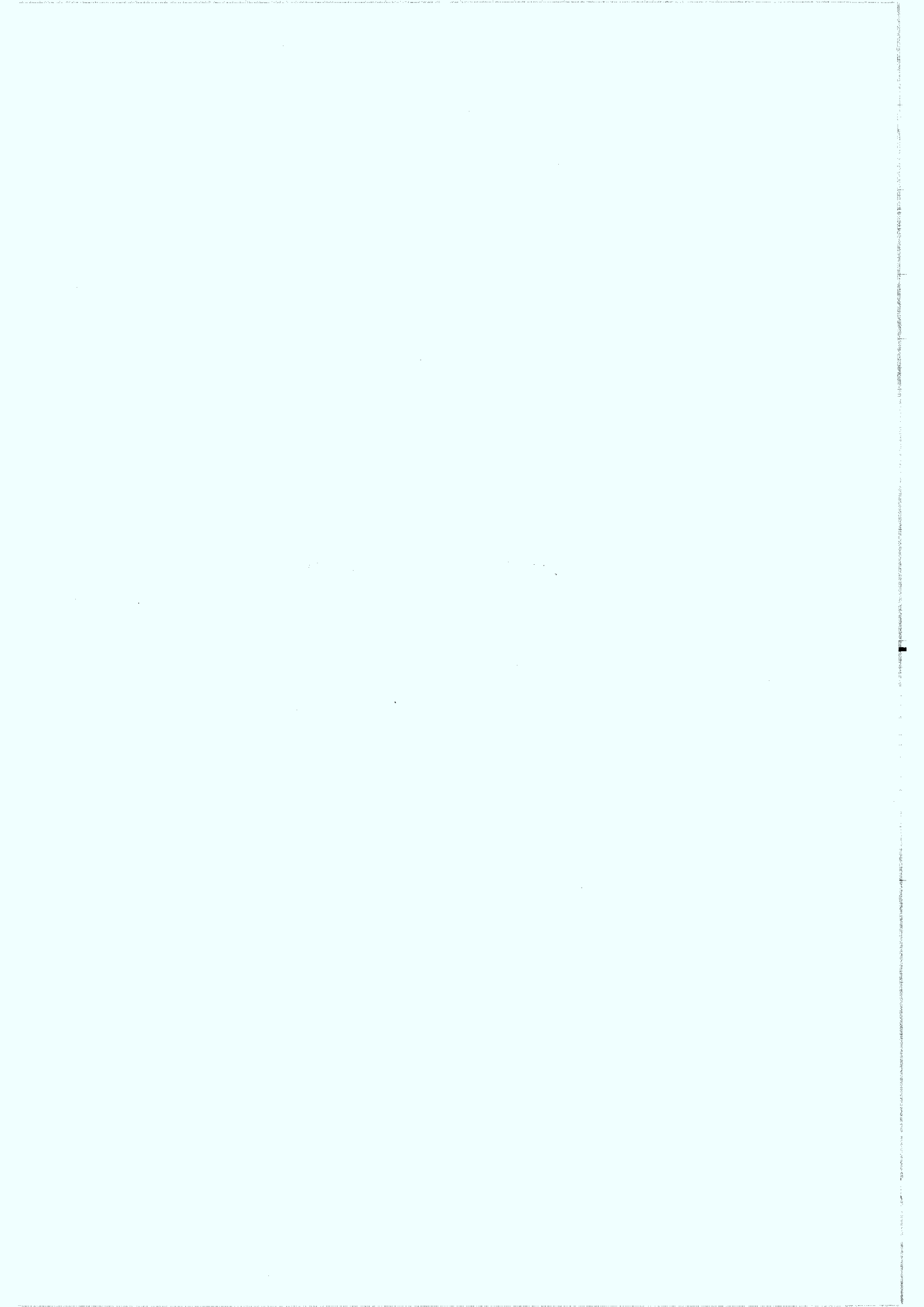
Telefon: 02461/610 · Telex: 833556 kfa d

Gitterdynamik von Imidazol

von

K. H. Link

D 290 (Diss. Uni. Dortmund)



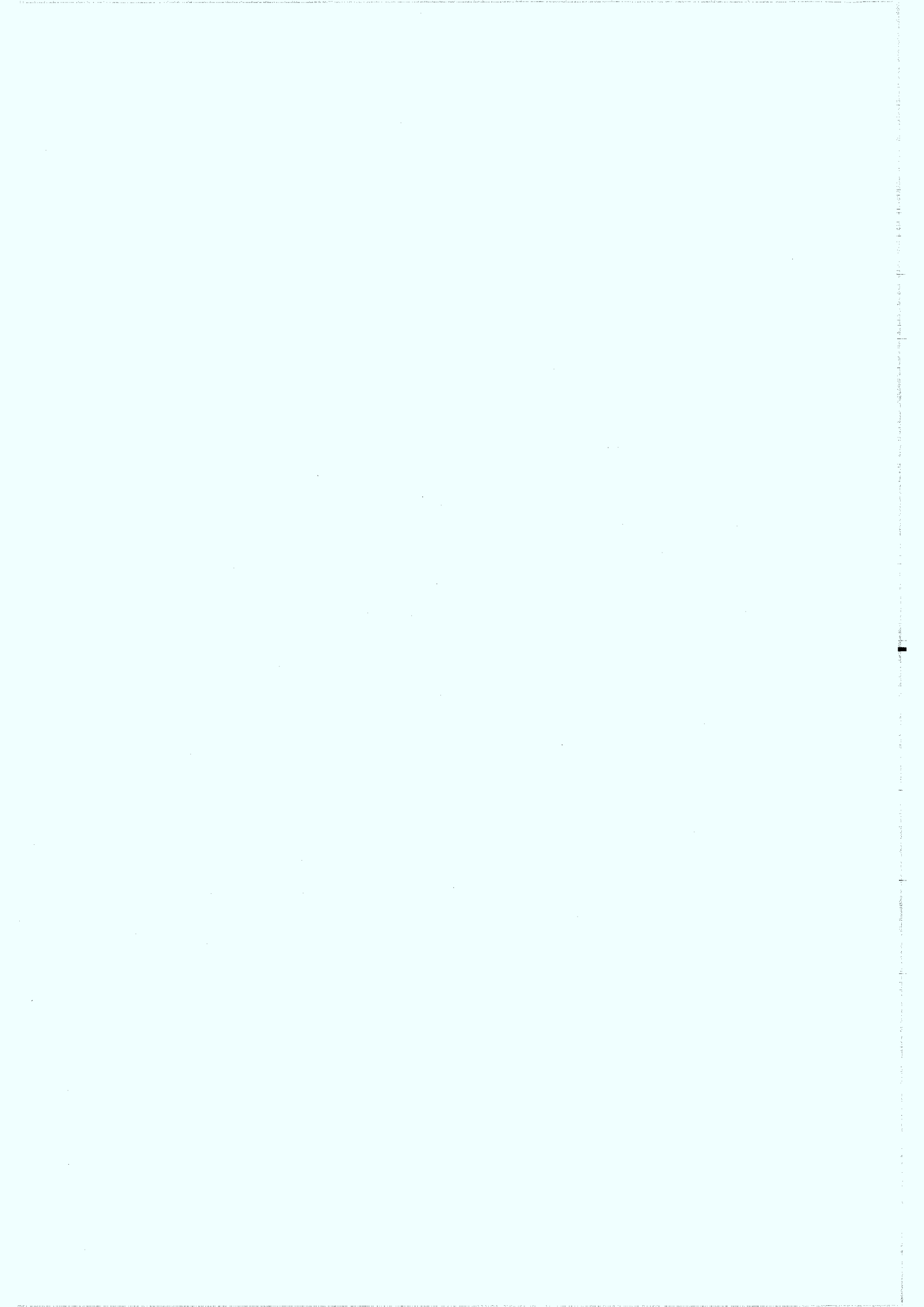
ABSTRACT

The lattice dynamics of imidazole have been investigated. To this end dispersion curves have been determined at 10 K by inelastic coherent neutron scattering. Strictly speaking, of the 24 expected external curves 22 were measured along the symmetry directions (100) and (001) and ten branches along (010). RAMAN measurements have been done to investigate Γ - point modes. The combination of extinction rules for RAMAN - and neutron scattering leads to the symmetry assignment of Γ - point modes.

The experiment yields a force constant of the stretching vibration of the hydrogen bond of 0.33 mdyn/A.

A force model has been developed to describe the intermolecular atom - atom interactions in imidazole. In a minimisation routine the open parameters of the force model have been fitted to the observed dispersion branches.

The force model contains the van der Waals -, the exchange interaction and the interactions of static monopoles and dipoles. These static multipoles take into account the differences of the electronegativities within the molecule and its asymmetric shape. An essential part of the hydrogen bond is provided by the static multipole interaction.



INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1 Einleitung	1
2 Wasserstoffbrückenbindung	4
a) Allgemeines	4
b) Bindungscharakter	7
3 Imidazol	11
a) Molekül und biologische Bedeutung	11
b) Kristallstruktur	15
c) Modellsubstanz für die Erforschung der Wasserstoffbrücke	19
4 Experimentelles	21
a) Probe	21
b) Inelastische Neutronenstreuexperimente	21
c) RAMAN - Messungen	24
5 Ergebnisse	25
a) Meßkurven	25
b) Symmetrieklassifizierung der Γ - Punkt Moden	36
c) Streckschwingung der Wasserstoffbrücke	38
6 Kräftemodell	47
a) Van der Waals Wechselwirkung	48
b) Abstoßende Wechselwirkung	48
c) Coulomb Wechselwirkung	49
c.1) Ergebnisse der LCAO - Rechnung	49
c.2) Summation	57
7 Potentialparameter	61
8 Zusammenfassung	74

	Seite
Anhang I	77
Das CNDO - Verfahren	
Anhang II	82
Thermische Neutronenstreuung	
Anhang III	89
Dreiachsenspektrometer	
Anhang IV	93
Auslöschungsregeln	
Anhang V	105
Computerprogramm	
Anhang VI	114
Liste der gemessenen Phononenfrequenzen in Imidazol	
Anhang VII	121
Energieumrechnungsfaktoren	
Danksagung	123
Literatur	124

1 EINLEITUNG

In der Gitterdynamik untersucht man Gitterschwingungen. Es handelt sich dabei um Eigenschwingungen des gesamten Kristallverbandes (Phononen). Als beste Methode zur Untersuchung der Phononen hat sich die inelastische Neutronenstreuung erwiesen (Anhang II).

Untersucht wurden anfänglich Gitter mit monoatomarer Basis, Metalle und Edalgaskristalle. Die Edelgasatome haben aufgrund hier abgeschlossener Elektronenschalen eine relativ einfache Wechselwirkung, nämlich die Konkurrenz der van der Waals Anziehung und der Austauschwechselwirkung. Die erfolgreichen gitterdynamischen Untersuchungen der Edalgaskristalle fanden ihre Fortsetzung in der Untersuchung einer Substanzklasse, die aus der Sicht der Wechselwirkungen den Edelgasen vergleichbar ist. Das ist die Substanzklasse der Aromaten. Ihre Moleküle bilden nahezu starre Einheiten, dadurch sind die Gitterschwingungen von den Molekülschwingungen näherungsweise als entkoppelt anzusehen. Da im Molekül nur geringe polare Effekte auftreten und die Atome im gebundenen Zustand abgeschlossene Elektronenschalen haben, wechselwirken sie miteinander wie Edelgasatome.

Aromaten sind organische Substanzen, die den Bedingungen

- 1) cyclisch planar
- 2) $4n + 2 \pi$ -Elektronen, mit $n=0,1,2...$

genügen /1/. Gitterdynamisch wurden sowohl homocyclische Aromate untersucht, das sind Aromate, deren Ring nur Kohlenstoffatome enthält, als auch heterocyclische Aromate. Zur ersten Gruppe gehören Benzol, Naphthalin, Anthracen /2-5/, zur zweiten 1-Methylthymine, Cytosin (beides wichtige Bestandteile der DNS) und Pyrazin /6,7/. In diesen Fällen enthielten die aromatischen Ringe noch Stickstoffatome. Auch der in dieser Arbeit untersuchte Aromat, Imidazol, enthielt als Heteroatome Stickstoff.

Aufgrund der gitterdynamischen Untersuchungen kann man Aussagen machen über die intermolekularen Kräfte, die im Kristall wirken. Wenn - wie im Fall der einfachen Aromaten - die Kräfte, die zwischen den Molekülen wirken, erheblich kleiner sind als die Kräfte zwischen den Atomen eines Moleküls, so ist es nicht unvernünftig, die Bewegungen der gesamten Moleküle von den Bewegungen der einzelnen Atome zu separieren ("rigid body model").

Beim Benzol ist diese Näherung eine zutreffende Beschreibung, beim Naphthalin ist sie nur noch bedingt anwendbar, und beim Anthracen liegen die Frequenzen der Gitterschwingungen und der Molekülschwingungen teilweise im selben Bereich /5/. Mit größer werdendem Molekül verliert der kristallisierte Aromat also seine Ähnlichkeit zum Edelgaskristall mehr und mehr.

Der Einbau von Heteroatomen in den aromatischen Ring führt zu polaren Effekten, die über die van der Waals Anziehung hinaus andere attraktive Wechselwirkungen zwischen den Molekülen nach sich ziehen. Eine Folge davon kann die Ausbildung von Wasserstoffbrücken sein. Dies ist beim Imidazol der Fall. Wie unten gezeigt wird, besitzt Imidazol einen einzigartigen Modellcharakter im Hinblick auf die Wasserstoffbrückenbindung. Diese für die Chemie und Biochemie wichtige Bindungsart näher zu erforschen, ist der Zweck dieser Arbeit.

Daß das "rigid body model" im Falle des Aromaten Imidazol eine zutreffende Beschreibung ist, soll anhand der Tabelle 1 gezeigt werden. In dieser Tabelle werden die mittels RAMAN-Streuung und Infrarot-Absorption gemessenen Gitter- und Molekülschwingungsfrequenzen miteinander verglichen /8/. Die Differenz zwischen höchster Gitterfrequenz und niedrigster Molekülfrequenz beträgt 441 cm^{-1} bzw. 13.2 THz . Dies ist ein Indiz für die gute Entkopplung externer und interner Bewegungen.

Das starre Molekül führt translatorische und rotatorische Bewegungen aus. Jedes Molekül hat drei Freiheitsgrade der Translation und drei der Rotation, falls es drei Trägheitsmomente mit Werten ungleich Null besitzt. Dies ist für alle nichtlinearen Moleküle der Fall. Bei linearen Molekülen treten nur zwei Freiheitsgrade der Rotation auf. Daraus berechnet sich die Zahl der Gitterfrequenzen nach

$$n = z \cdot f, \quad (1)$$

wobei z die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle ist und f die Zahl der Freiheitsgrade pro Molekül. Danach besitzt Imidazol 24 Gitterfrequenzen, die mit Hilfe der optischen Methoden (Tabelle 1) nicht alle gefunden wurden. Mit der inelastischen kohärenten Neutronenstreuung kann man, im Gegensatz

zur optischen Spektroskopie, die Gitterschwingungen auch bei Wellenvektoren ungleich Null messen. Trägt man die so gemessenen Gitterfrequenzen gegen den Wellenvektor auf, so erhält man die Dispersionskurven oder Phononenzweige. Die Zahl der Dispersionskurven entspricht der nach (1) berechneten Zahl der Gitterschwingungen.

Von den 24 Dispersionskurven des Imidazol wurden in den Richtungen $\langle 100 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$ jeweils 22 Kurven gemessen, in der Richtung $\langle 010 \rangle$ waren es 10 Zweige. Die Anharmonizität des Imidazol-Kristalls macht Messungen bei tiefen Temperaturen erforderlich. Daher wurden die Messungen bei 10 K durchgeführt.

Tabelle 1

Gitterschwingungen und Molekülschwingungen des Imidazol, gemessen mit RAMAN-Streuung und Infrarot-Absorption /8/. Die Gitterschwingungen sind nach den Symmetriedarstellungen geordnet.

Gitterschwingungen cm^{-1}			
Ag	Bg	Au	Bu
148	172	179	114
88	154	142	89
77	114	103	62
73	92		
43	54		
Molekülschwingungen cm^{-1}			
620	930	1445	3110
655	1050	1478	3128
735	1098	1495	3430
753	1144	1540	
838	1260	2615	
895	1325	3025	

2 WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNG

a) Allgemeines

Schon früh erkannte man, daß das Wasserstoffatom unter gewissen Voraussetzungen nicht nur ein anderes Atom stark anzieht, sondern gleichzeitig zwei. Obwohl es nur ein Elektron besitzt, vermittelt es also eine Bindung zwischen zwei Atomen. Diese Bindung nennt man Wasserstoffbrückenbindung. Diese Wasserstoffbrückenbindung ist ionischer Natur und bildet sich nur zwischen den elektronegativsten Atomen. Die Bindungsenergie der Wasserstoffbrückenbindung ist sehr gering. Tabelle 2 listet die Bereiche der Bindungsenergien für die verschiedenen Arten der chemischen Bindung auf. Die Werte gelten für Reaktionen der Art



Tabelle 2

Bindungsenergien der verschiedenen chemischen Bindungen
/9,10/

Bindungsart	Bindungsenergie [kcal/mol]
ionische Bindung	150 - 250
metallische Bindung	25 - 200
kovalente Bindung	30 - 150
Wasserstoffbrückenbindung	3 - 10
van der Waals Bindung	0.1 - 3

Trotz der geringen Bindungsenergie ist die Wasserstoffbrückenbindung von größter Bedeutung für die Stoffeigenschaften. Die Abbildungen 1 und 2 /9/ geben Beispiele dafür.

Schmelzpunkte, Siedepunkte und Verdampfungsenthalpien von Wasserstoffverbindungen sind aufgelistet. Es handelt sich um die Wasserstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente der Gruppen IV, V, VI und VII. Innerhalb der homologen Reihen zeigen die Daten den nach dem Molekulargewicht zu erwartenden Gang. Mit abnehmendem Molekulargewicht nimmt die van der Waals Anziehung zwischen den Molekülen ab und damit auch Schmelztemperatur, Siedetemperatur und Verdampfungsenthalpie. Anomalien in diesem Verhalten treten jedoch bei den Verbindungen von N, O, F und bedingt bei Cl auf. Dieses

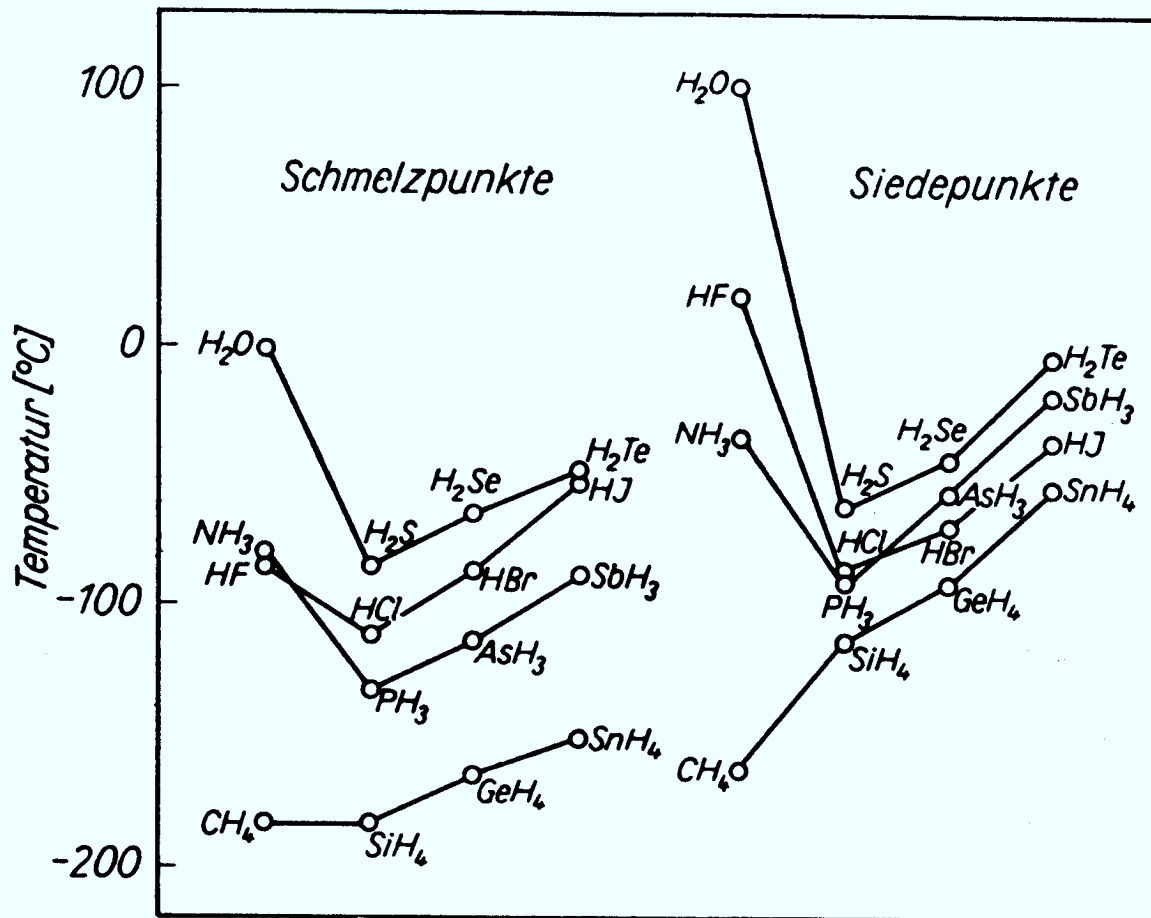


Abb. 1: Schmelz- und Siedetemperaturen isoelektronischer Reihen von Wasserstoffverbindungen

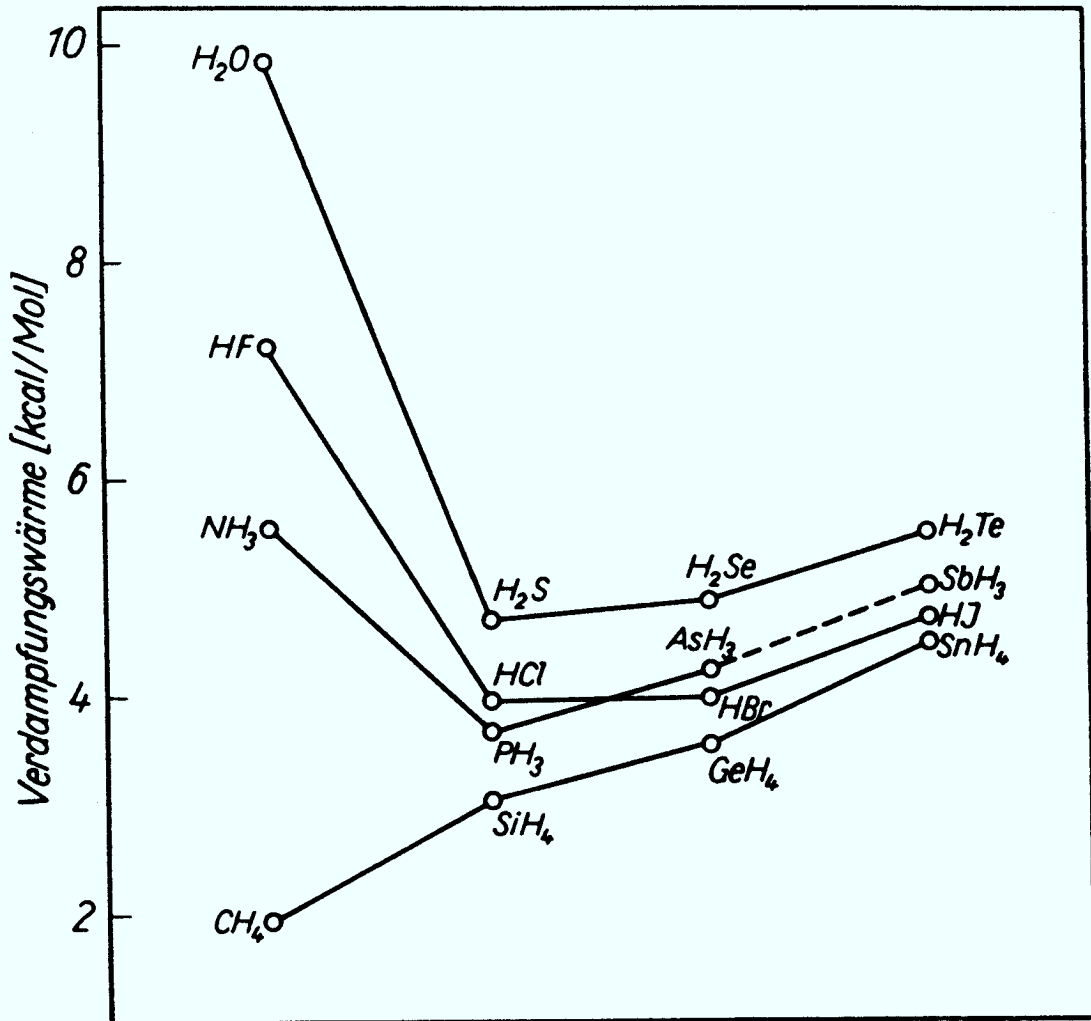


Abb. 2: Verdampfungsenthalpien isoelektronischer Reihen von Wasserstoffverbindungen

sind die elektronegativsten Elemente, ihre Wasserstoffverbindungen bilden Wasserstoffbrücken zu den Nachbarmolekülen.

Elektronegativität ist das Bestreben von Atomen, in einer Verbindung Elektronen an sich zu ziehen. Tabelle 3 zeigt die Elektronegativitätsskala nach Linus Pauling /10/. Die Zahlenwerte wurden willkürlich so gewählt, daß das Element Fluor den Zahlenwert 4 erhielt.

Aus Abb. 1 läßt sich interessanterweise schließen, daß beim Schmelzen einer Substanz nicht alle Wasserstoffbrücken gelöst werden, sonst dürften die Kurven der Siedepunkte keine Anomalien aufweisen. In Wahrheit sind die Moleküle aber auch noch in der flüssigen Phase bis zum Siedepunkt hin über Wasserstoffbrücken assoziiert. Die überaus starken Wasserstoffbrückenbindungen des Fluorwasserstoffs lösen sich zum Teil nicht einmal in der Gasphase, das HF-Gas ist teilweise polymerisiert.

Auch die Eigenschaften organischer Moleküle, sowohl physikalische als auch chemische, werden von Wasserstoffbrücken entscheidend mitbestimmt. Wasserstoffbrücken halten Eiweißmoleküle in ihrer räumlichen Anordnung. Das Trennen und Bilden von Wasserstoffbrücken, die wegen der geringen Aktivierungsenergie auch bei normalen Temperaturen ablaufen, ist überaus wichtig für die meisten Reaktionen im Organismus. Die in Abb. 7 gezeigte Verdauungsreaktion besteht im Prinzip nur aus dem Knüpfen und Trennen von Wasserstoffbrücken. Dabei wird ein Ester, etwa ein Fett, im Darm in seine Bestandteile zerlegt. Ein weiteres Beispiel ist die identische Reduplikation der Erbinformation, bei der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Purin- und Pyrimidinbasen geknüpft werden, die Bestandteile der Nukleinsäuren sind (Abb. 3).

b) Bindungscharakter

Ein Wasserstoffatom kann nur eine kovalente Bindung bilden. In der Wasserstoffbrücke aber ist es an zwei Atome gebunden. Von diesen ist nur eines ein kovalenter Bindungspartner, die attraktive Wechselwirkung zu dem anderen Atom ist größtenteils ionischer Natur /10/. Der kovalentgebundene Partner als elektronegatives Atom polarisiert die Bindung zum Wasserstoff natürlich stark. Der andere Bindungspartner ist ebenfalls ein stark elektronegatives Atom, das Elektronen an sich gezogen hat. Es ist oftmals ein Atom der gleichen Sorte wie der kovalente Bindungspartner des Wasserstoffs. Die Ladung ist um dieses Atom nicht gleichmäßig verteilt.

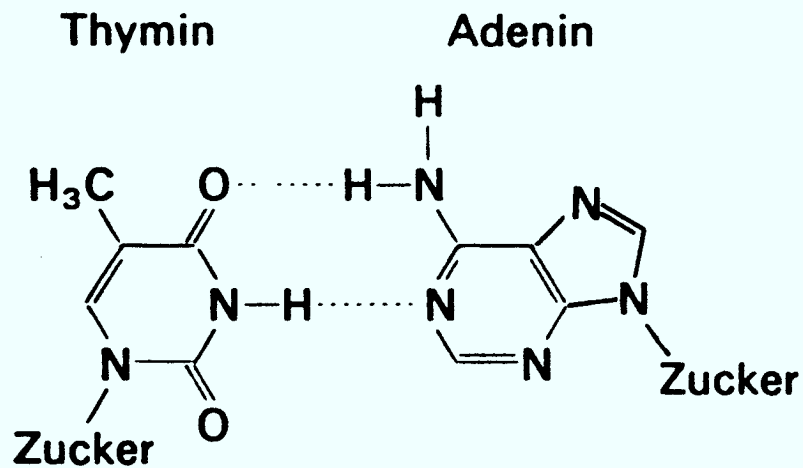
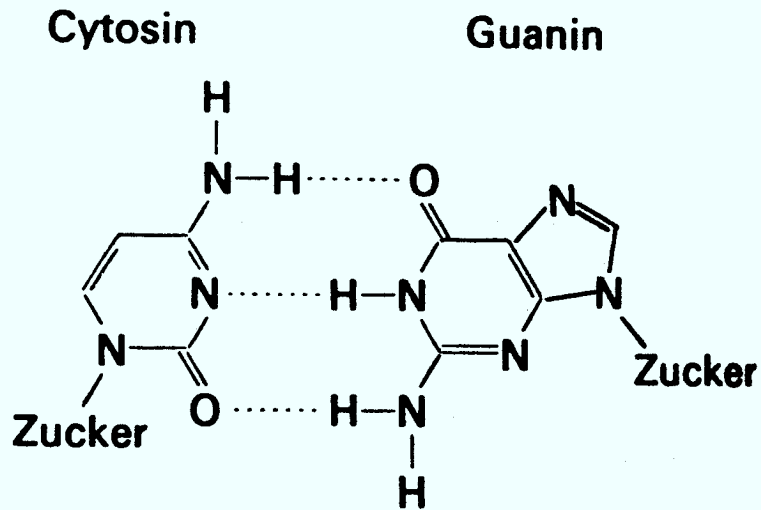


Abb. 3: Wasserstoffbrücken zwischen organischen Basen in der DNS. Adenin und Guanin gehören zu den Purinbasen, Thymin und Cytosin zu den Pyrimidinbasen. Eine Nukleinsäure besteht aus einer organischen Base, einem Zucker und Phosphorsäure.

Vielmehr halten sich die Elektronen durch Hybridisierung in bestimmten Richtungen bevorzugt auf. So besitzt das Atom, das der Bindungspartner der Wasserstoffbrücke ist, ein oder mehrere freie Elektronenpaare, die nicht an kovalenten Bindungen beteiligt sind. Dadurch entsteht am Ort des Atoms ein starker permanenter Dipol. Die Ladung und das Dipolmoment auf dem Atom wechselwirken mit den Ladungen auf dem Wasserstoff und seinem kovalenten Partner. Der gerichtete Charakter der Wasserstoffbrücke (vgl. Abb. 3, 10, 11) wird dadurch erklärlich, daß das Dipolmoment, das eine Richtung hat, entscheidend an der Bindungsbildung beteiligt ist. Andererseits spielt auch die Tatsache, daß das Wasserstoffatom wesentlich kleiner ist als andere Atome und damit kein Platz für weitere Bindungspartner ist, eine Rolle bei der Beantwortung der Frage, warum die an sich ungerichtete ionische Wechselwirkung zu einer gerichteten Bindung führt. Dies wird besonders bei der Wasserstoffverbindung des elektronegativsten Elementes, Fluor, zutreffen, dem Fluorwasserstoff. Hier wird das Wasserstoffatom noch dadurch verkleinert, daß das Fluor ihm einen erheblichen Anteil seiner Elektronendichte entzieht.

3. IMIDAZOL

a) Molekül und biologische Bedeutung

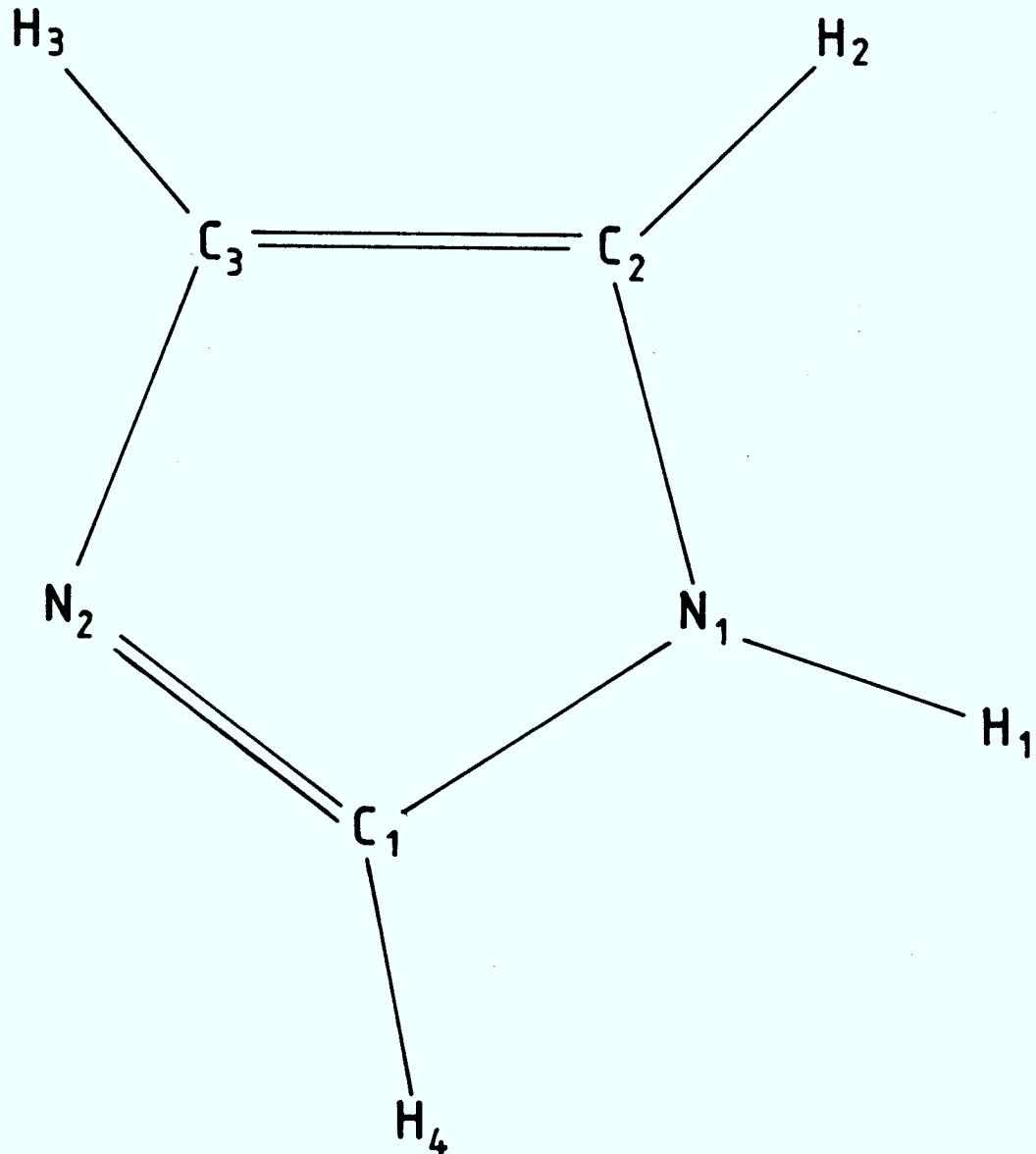


Abb. 4: Imidazol-Molekül

Imidazol ist ein heteroaromatischer Fünfring (Abb. 4). Er enthält zwei Stickstoffatome, von denen das eine ein Wasserstoffatom trägt. Imidazol kann sowohl als Protonendonator als auch als Protonenakzeptor auftreten, da das aromatische System weder durch Protonierung des einen Stickstoffatoms noch durch Abstrahierung des Protons vom anderen Stickstoffatom zerstört wird (Abb. 5) /11/.

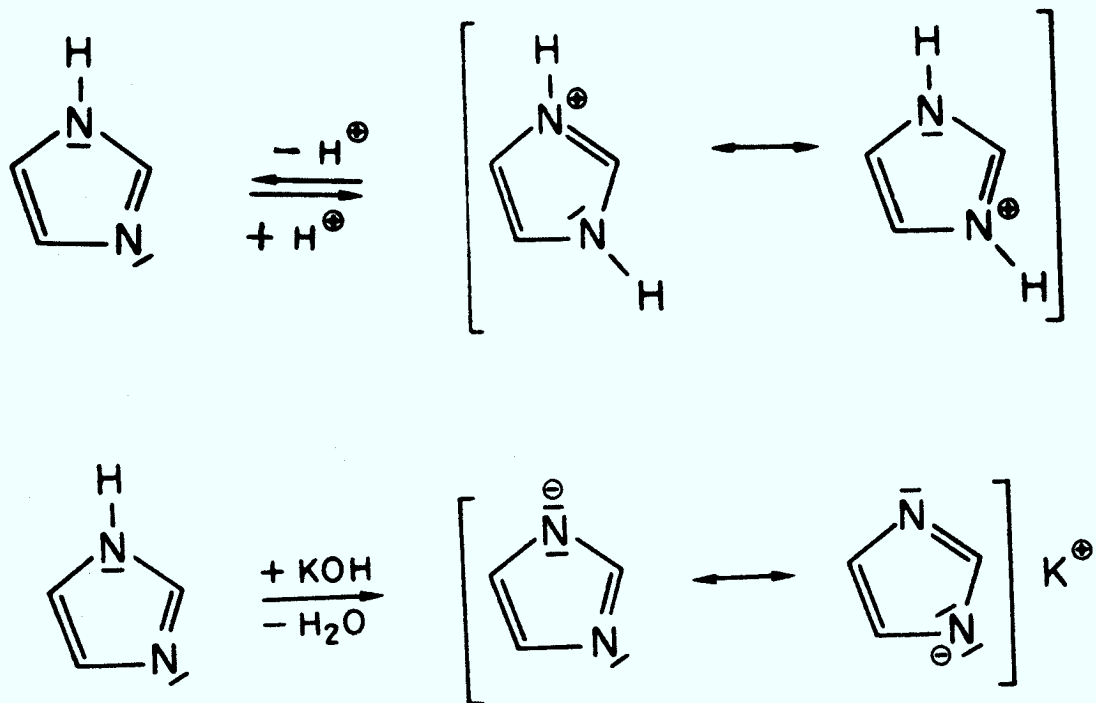


Abb. 5: Stabilisierung des protonierten bzw. deprotonierten Imidazol. Das aromatische System bleibt erhalten.

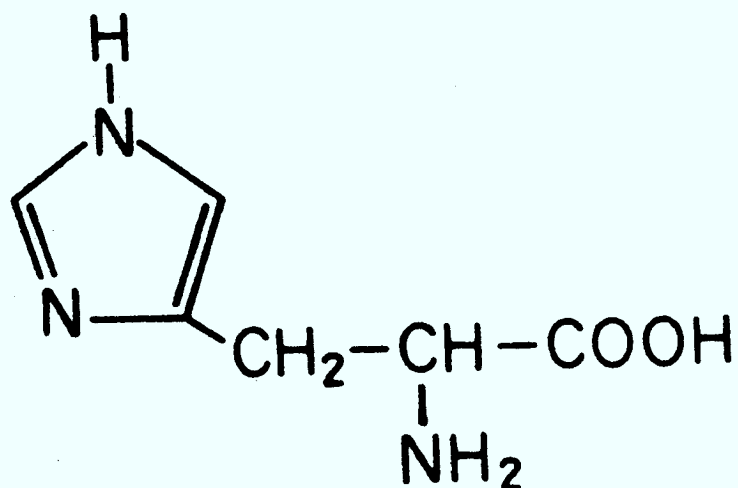


Abb. 6: Aminosäure L(-)-Histidin

Dieses gilt im gleichen Maße für ein wichtiges Imidazolderivat, die Aminosäure L(-)-Histidin (Abb. 6). Sie spielt dank ihrer Eigenschaft, sowohl Protonendonator als auch Protonenakzeptor zu sein, eine wichtige Rolle als Katalysator in biologischen Systemen. So bildet sie einen Teil des aktiven Zentrums des Enzyms Chymotrypsin, das die Hydrolyse von Amidbindungen und Estern katalysiert und in der Eiweißverdauung von Bedeutung ist. Es wirkt im Zwölffingerdarm. Hier wird als Beispiel die Esterhydrolyse gezeigt, eine Verdauungsreaktion, die schon oben als Beispiel für das Wirken von Wasserstoffbrückenbindungen erwähnt wurde (Abb. 7) /12/.

Durch Kondensation von Pyrimidin mit einem Imidazolring erhält man das bicyclische System Purin (Abb. 8). Zu dessen Abkömmlingen, den Purinen, gehören auch Adenin und Guanin (Abb. 9), welche wichtige Bestandteile von DNS und RNS sind.

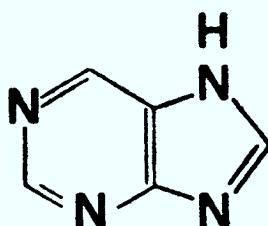
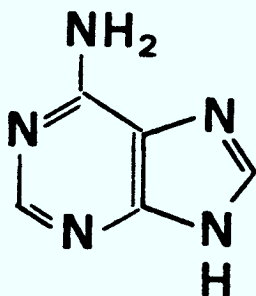


Abb. 8: Purin



Adenin

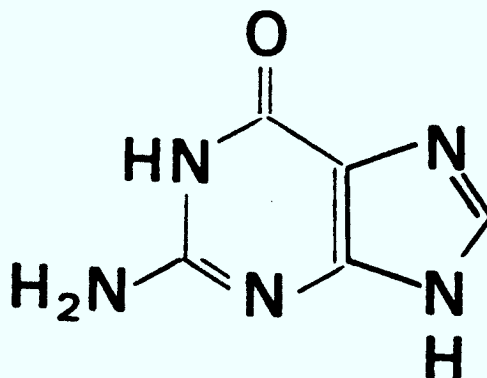


Abb. 9

Guanin

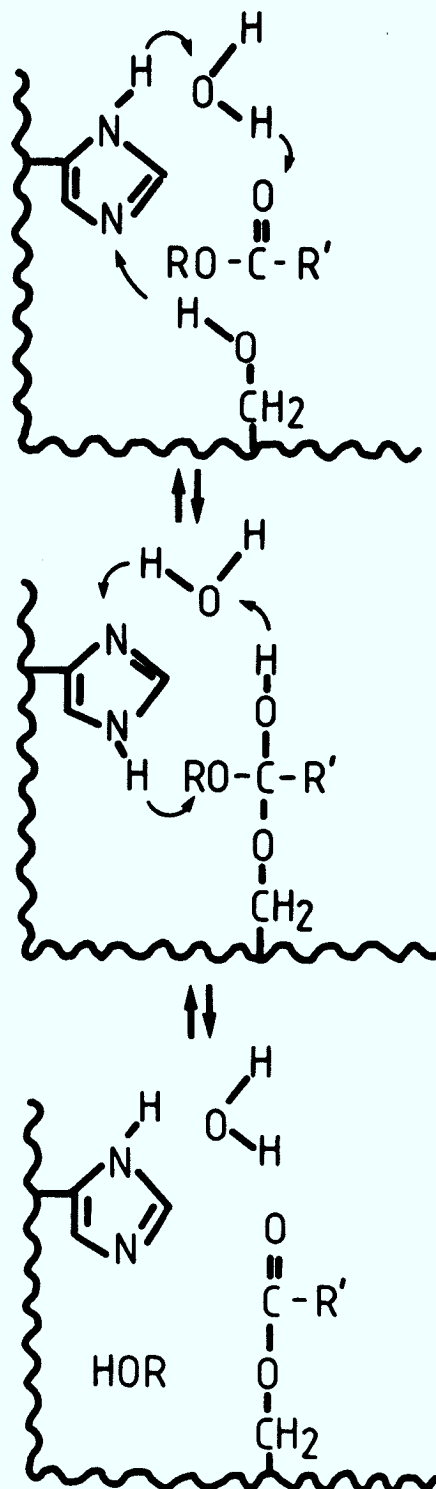


Abb. 7: Hydrolyse eines Esters durch das Enzym Chymotrypsin. Dargestellt sind nur die funktionellen Gruppen des Enzyms. Der primäre Alkohol gehört zur Aminosäure Serin. Diese Reaktion ist gleichzeitig säure- und basekatalysiert, was mit Hilfe des Imidazol ohne Ladungstrennung vonstatten gehen kann. Zur Regeneration des Enzyms läuft die gesamte Reaktion rückwärts ab, nur mit einem Wassermolekül statt des Alkohols ROH . Das Endprodukt dieser Reaktion ist eine Carbonsäure.

b) Kristallstruktur

Die Substanz Imidazol ist farblos und schmilzt bei 90°C /13/. Das ist ein hoher Wert für eine Substanz dieses Molekulargewichtes. Tabelle 4 vergleicht die Schmelzpunkte der homocyclischen Aromate Benzol und Naphthalin mit dem des heterocyclischen Aromaten Imidazol.

Tabelle 4
Molekulargewicht und Schmelzpunkt einiger Aromate

	Molekulargewicht [g/mol]	Schmp [$^{\circ}\text{C}$]
Imidazol	68	90
Naphthalin	128	80.3
Benzol	78	5.5

Zwischen den Molekülen des Imidazol wirken nicht nur van der Waals Kräfte, wie zwischen Benzol- und Naphthalinmolekülen. Die Moleküle des Imidazols werden außerdem durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Hier liegt eine ähnliche Anomalie des Schmelzpunktes vor, wie sie oben schon in Abb. 1 für einfachere Moleküle gezeigt wurde.

Imidazol kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle /14-16/. In Tabelle 5 sind die Gitterparameter in Abhängigkeit von der Temperatur aufgelistet. Tabelle 6 zeigt die fraktionellen Atomkoordinaten.

Die Kristallstrukturen veranschaulichen die Abbildungen 10 bis 12. Die Abbildungen 10 bis 11 zeigen Projektionen der Struktur entlang der a-Achse bzw. entlang der b-Achse /14/. Abbildung 12 /15/ ist eine räumliche Darstellung der Kristallstruktur. Man erkennt, wie die Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen ausgebildet sind. An solch einer Wasserstoffbrücke sind auf der einen Seite des Moleküls ein Stickstoff- und ein Wasserstoffatom beteiligt, auf der anderen Seite ein Stickstoffatom. Jedes Molekül ist an zwei Wasserstoffbrücken beteiligt, einmal über das protonierte, einmal über das unprotonierte Stickstoffatom. In Tabelle 7 sind die Abstände und Winkel in der Wasserstoffbrücke des Imidazol aufgeführt.

Tabelle 5

Gitterparameter des Imidazol in Abhängigkeit von der Temperatur /15/.
Die Daten wurden mit Neutronenbeugung gewonnen.

$T [K]$	$a [\text{\AA}]$	$b [\text{\AA}]$	$c [\text{\AA}]$	$\beta [^\circ]$
103	7.569	5.366	9.785	119.08
108	7.572	5.368	9.782	119.03
113	7.577	5.373	9.777	118.93
123	7.583	5.375	9.779	118.92
293	7.732	5.458	9.779	117.26

Tabelle 6

Fraktionelle Atomkoordinaten /16/.
Die Numerierung der Atome entspricht der in Abb. 4.

	X	Y	Z
C_1	0.15699	0.21884	0.17916
C_2	0.31694	0.54606	0.16221
C_3	0.30927	0.55227	0.29901
N_1	0.21891	0.33257	0.08710
N_2	0.20840	0.34584	0.30898
H_1	0.2034	0.2671	-0.0188
H_2	0.3843	0.6723	0.1150
H_3	0.3706	0.6913	0.3898
H_4	0.0767	0.0443	0.1503

Tabelle 7

Abstände und Winkel in der Wasserstoffbrücke des Imidazol /16/.
Das Symbol ... bezeichnet eine Wasserstoffbrückenbindung
zwischen den Atomen

Abstand N - H	$[\text{\AA}]$	1.045
N...H		1.809
N...H		2.849
Winkel N - H...N	$[^\circ]$	173.3

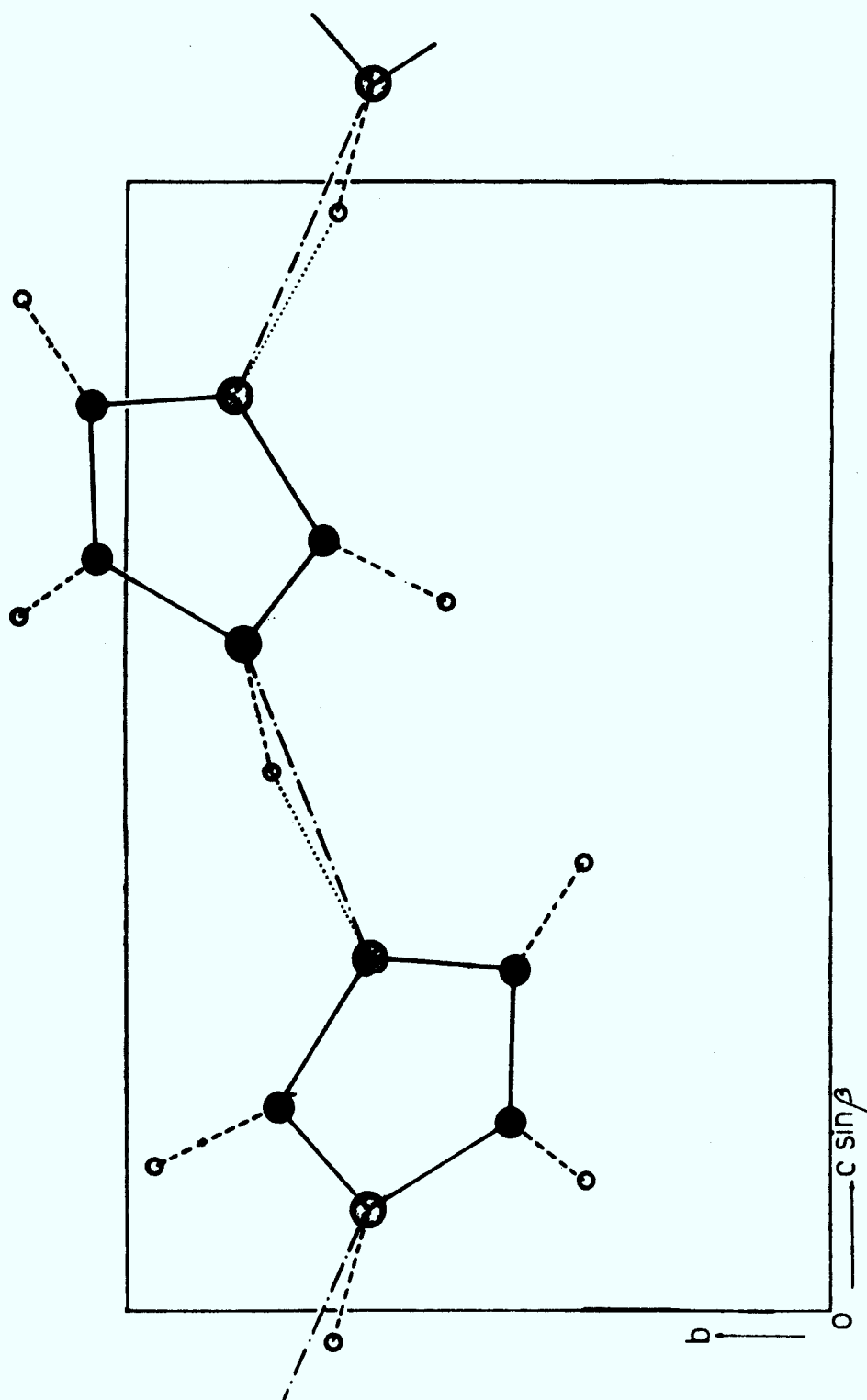


Abb. 10: Projektion der Kristallstruktur von Imidazol entlang der a -Achse

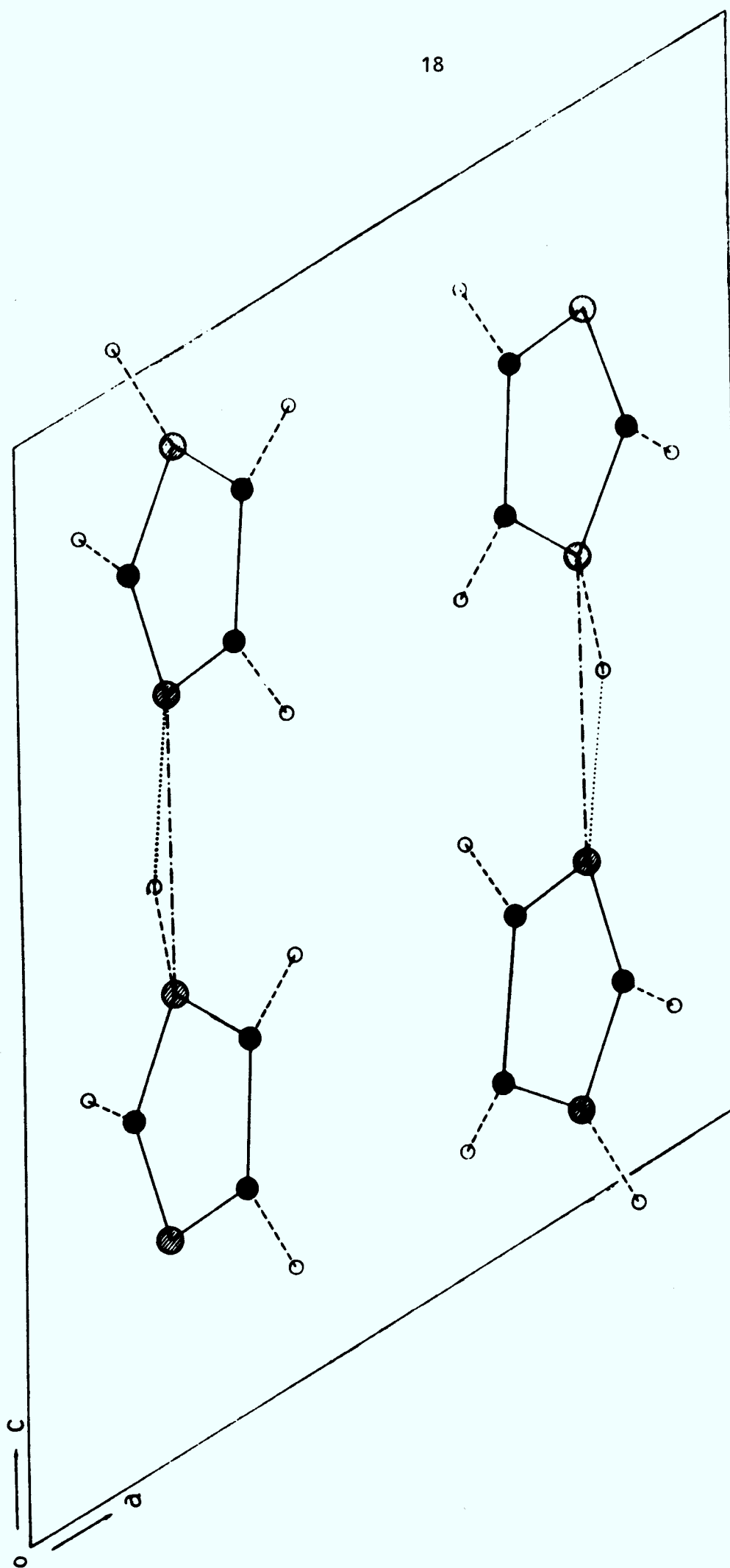


Abb. 11: Projektion entlang der b -Achse

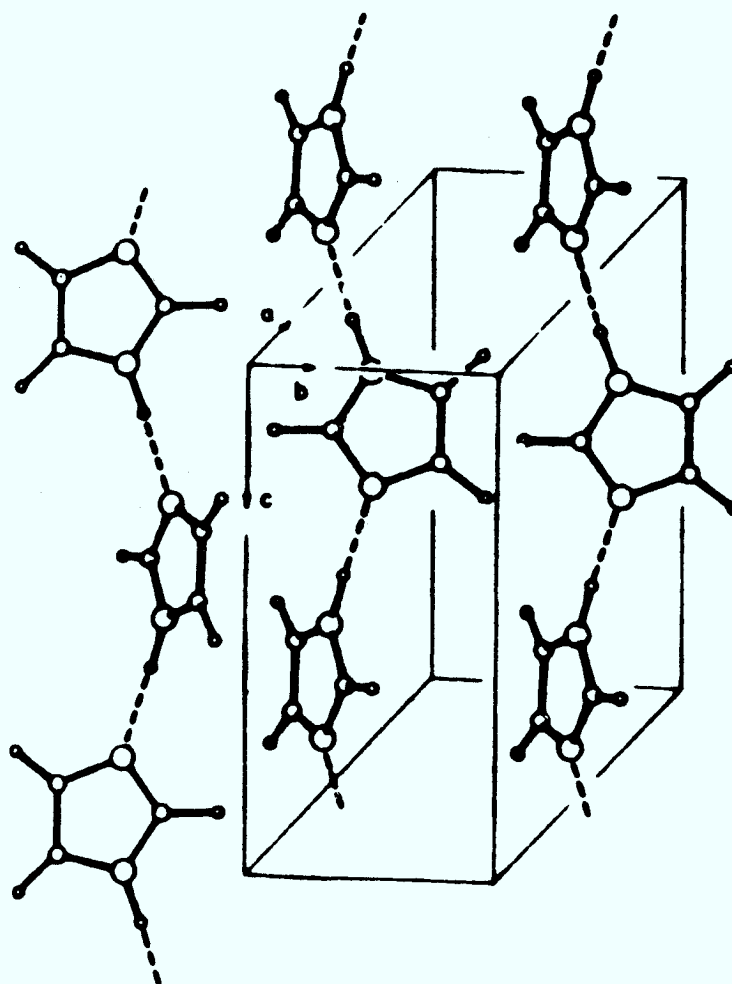


Abb. 12: Räumliche Darstellung der Kristallstruktur

c) Modellsubstanz für die Erforschung der Wasserstoffbrücke

Wie auf den Abbildungen 10 - 12 unschwer zu ersehen ist, bilden die Imidazolmoleküle innerhalb des Kristalls Ketten. Die Bindeglieder dieser Ketten sind die Wasserstoffbrücken. Die Kettenrichtung, definiert durch die Aufeinanderfolge von N-H...N-Gruppen, kehrt sich in der benachbarten Kette um, die zu der ersten Kette parallel läuft. Die Moleküle in einer solchen Kette liegen alle entlang der kristallographischen c-Achse. Der Winkel, den die Bindung H...N mit der c-Achse bildet, beträgt 5.3° bzw. 174.7° . Wasserstoffbrücken werden nur innerhalb dieser Ketten ausgebildet, nicht aber zwischen ihnen. Dies geschieht, weil in einem Molekül die beiden Partner der Wasserstoffbrücke sich auf gegenüberliegenden Seiten befinden.

Wie man in Tabelle 5 sieht, ist der Gitterparameter c am unempfindlichsten gegenüber Temperaturänderung. Dies hat seinen Grund ebenfalls in den Wasserstoffbrücken, die nur in diese Richtung wirken und zwischen den Molekülen die stärkste Bindung darstellen.

Einer der Gründe, warum Imidazol eine Modells substanz zur Erforschung der Wasserstoffbrücke ist, besteht also darin, daß im Festkörper alle Wasserstoffbrücken in einer Richtung liegen. Darüber hinaus ist diese N-H...N-Brücke von den Liganden und den Abstandsverhältnissen her biologisch interessant, wie schon erwähnt wurde. Schließlich ist es ein großer Vorteil, daß die vier Brücken pro Elementarzelle chemisch äquivalent sind und keine sonstigen Wasserstoffbrücken auftreten.

4 EXPERIMENTELLES

Die gitterdynamischen Untersuchungen an Imidazol erfolgten mit Hilfe der Neutronen- und der RAMAN-Streuung.

a) Probe

Für die Messung der Dispersionskurven stand ein volldeuterierter Imidazolkristall zur Verfügung. Der Kristall ist auf dem Foto zu sehen. Abb. 13 zeigt schematisch die Umrisse des Kristalls und die Lage der reziproken Gittervektoren. Es wurde deuterierte Substanz verwendet, um die starke inkohärente Neutronenstreuung des Protons zu vermeiden. Der Einkristall hat ein Volumen von 5 cm^3 und wurde von H. Zimmermann (Heidelberg) gezogen. Imidazol ist sehr hygroskopisch und weich. Entsprechend sorgfältig mußte die Handhabung des Kristalls bei Montagen erfolgen. Um das Wirken mechanischer Kräfte zu vermeiden, wurde der Kristall in Aluminiumfolie eingedreht. Die Enden der Folie wurden verdrillt und in eine Aluminiumhalterung gespannt. So war der Kristall sicher gelagert. Die Halterung wurde zur Messung in einem Aluminiumbehälter befestigt, der mit Helium gefüllt war. Der Aluminiumbehälter wiederum wurde in einen "closed cycle cryostat" eingebaut. Zwischen den Messungen wurde die Probe in einem Exsikkator verwahrt. Der "closed cycle cryostat", der das Kühlmittel Helium in einem geschlossenen Kreislauf führt, kühlte den Kristall auf 10 K ab. Der Kristall erwies sich als sehr unempfindlich gegen Temperaturänderungen, so daß das Abkühlen schnell erfolgen konnte. Die Temperaturmessung erfolgte über einen Platinwiderstand.

b) Inelastische Neutronenstreuexperimente

Die Dispersionskurven im Imidazol wurden mittels kohärenter inelastischer Neutronenstreuung gemessen. Die Messungen wurden durchgeführt auf Dreiachsenspektrometern in Jülich und am Institut Laue Langevin (ILL) in Grenoble.

In Jülich wurden die Messungen hauptsächlich am Spektrometer SV4 und teilweise am Spektrometer UNIDAS /17/ durchgeführt, die beide im Forschungsreaktor II (DIDO) stehen. Der DIDO verfügt über eine Reihe von radialen Strahlrohren. Zwei von ihnen werden für die oben erwähnten Spektrometer

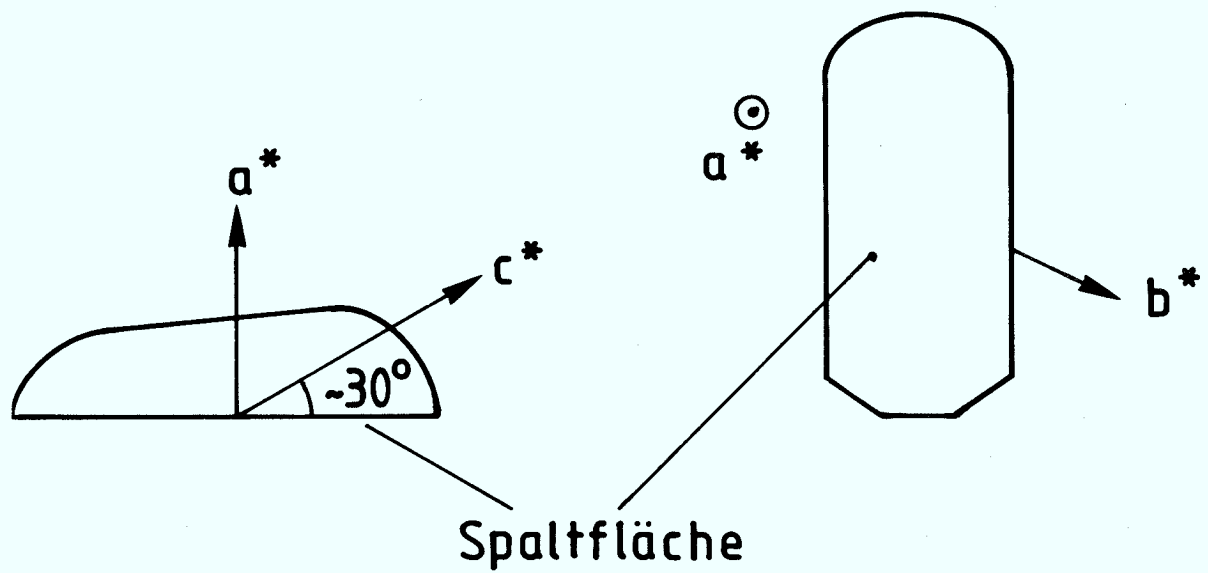


Abb. 13: Schematische Zeichnung des Kristalls mit den reziproken Gittervektoren

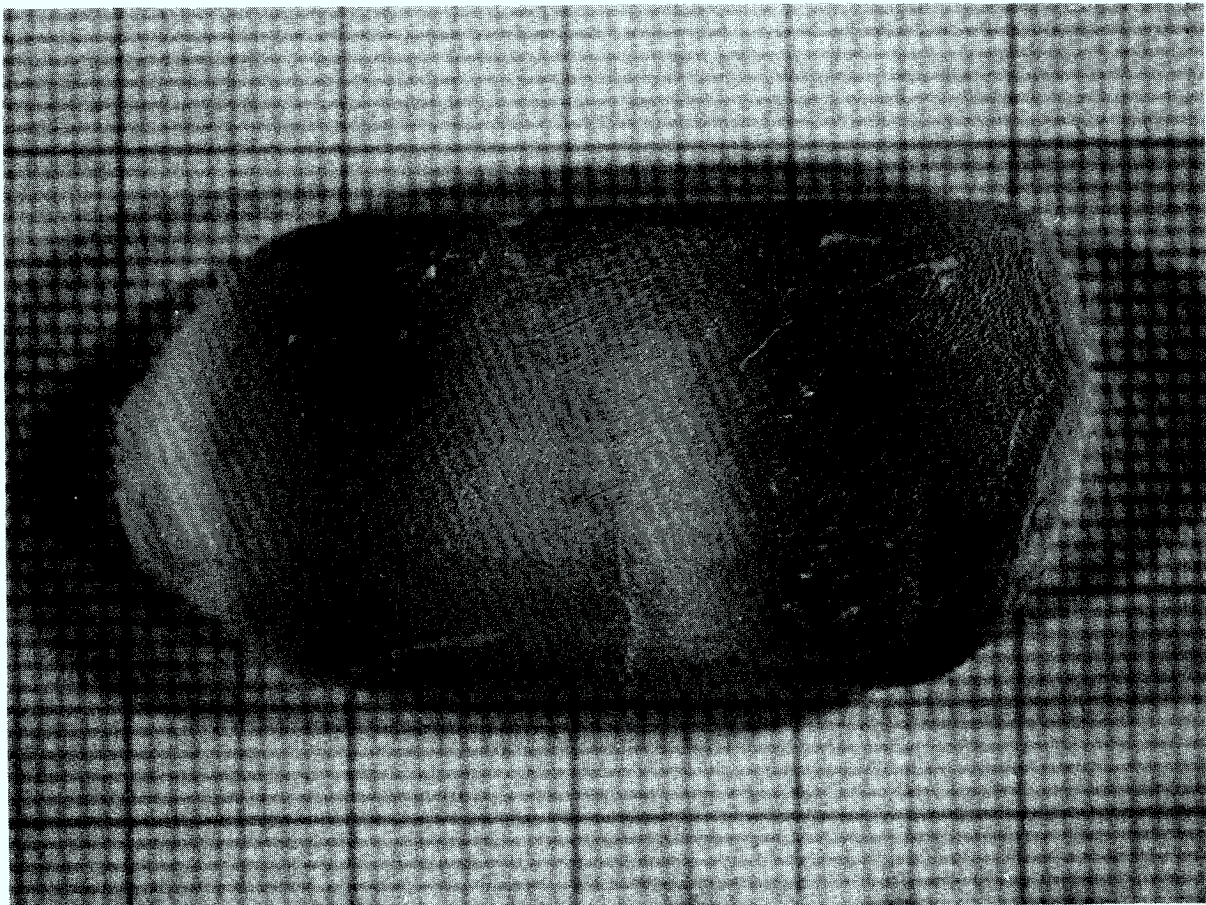


Abb. 14: Der für die Neutronenstreuexperimente verwendete voll deuterierte Imidazolkristall

benutzt. Sie sind ähnlich in ihrer Bauart und benutzen einen Doppelmonochromator zur Auswahl der Einfallenergie (siehe Anhang III). Die Monochromator- und Analysator-Kristalle bestanden beim SV4 aus pyrolytischem Graphit (verwendet wurde der (002)-Reflex), abweichend dazu wurde im Analysator des UNIDAS Zink benutzt. Beide Spektrometer werden durch Rechner vom Typ PDP11/34 gesteuert.

In Jülich wurden Messungen mit Energieüberträgen bis 2.2 THz durchgeführt. Die Scans wurden hauptsächlich im "const k_i "-Modus gefahren. Dies ermöglichte, einen Filter gegen Graphitreflexe höherer Ordnung in den einfallenden Strahl zu stellen. Es wurde der Wert $k_i = 2.665 \text{ \AA}^{-1}$ benützt, der Filter bestand aus pyrolytischem Graphit.

Die Messungen wurden bei 10 K durchgeführt, um anharmonische Effekte und Mehrfachstreuung an Phononen zu unterdrücken. Dabei wurde die Streuebene jeweils durch die reziproken Gittervektoren a^*b^* , a^*c^* und b^*c^* definiert.

Energieüberträge über 2.2 THz wurden auf dem Dreiachsenspektrometer IN3 in Grenoble gemessen. Dieses Spektrometer steht an einem thermischen Neutronenleiter des Hochflußreaktors des ILL. Es ist mit einem Einfachmonochromator ausgestattet, der zu Anfang der Messung mit einem Graphitkristall, später für höhere Energieüberträge mit einem Kupferkristall ausgestattet war. Beim Kupfer wurde der (111)-Reflex für die Monochromatisierung der Neutronen genutzt. Im Analysator befand sich ein Graphitkristall. Die Kollimatoren hatten, vom Neutronenleiter aus gesehen, 30', 40' und 60' Horizontaldivergenz. Als Kryostat stand für die Messungen ebenfalls ein "closed cycle cryostat" zur Verfügung.

Entscheidend für den Erfolg der Messung war die Tatsache, daß die mit dem gitterdynamischen Programm (siehe Anhang V) berechneten Frequenzen und Strukturfaktoren ausgezeichnete Führer durch die Brillouinzone darstellten. So sagten die Energieeigenwerte, d.h. die Frequenzen, die das Programm berechnete, bei welchem Energieübertrag eine Gitterschwingung angeregt würde und die aus den Eigenvektoren berechneten Strukturfaktoren wiesen darauf hin, in welcher Brillouinzone diese Frequenz die stärkste Intensität habe. Nur mit Hilfe der berechneten Werte war es möglich, sich innerhalb von 24 Gittermoden und 180 Brillouinzone zurechtzufinden.

c) RAMAN-Messungen

Zur Ergänzung der inelastischen Neutronenstreuexperimente wurde am Imidazol auch eine RAMAN-Messung durchgeführt. Die RAMAN-aktiven Moden gehören zu den Darstellungen A_g und B_g .

RAMAN-Streuung an Imidazol wurde schon von einigen Arbeitsgruppen durchgeführt /8, 18, 19/. Dabei wurden allerdings nie experimentelle Bedingungen erreicht, die sich mit den in dieser Arbeit verwendeten unmittelbar vergleichen lassen. So wurde in der umfassendsten Arbeit /19/ zwar Imidazol von verschiedensten Deuterierungsgraden vermessen, doch fanden diese Messungen nur bei 100 K statt. Daher wurde deuteriertes Imidazol bei 10 K in Jülich vermessen, um einen unmittelbaren Vergleich der gemessenen Frequenzen mit den aus der Neutronenstreuung gewonnenen Werten zu haben. Insbesondere wurde die RAMAN-Messung durchgeführt, um zusätzliche Informationen zu erhalten, die die Zuordnung der Γ -Punkt-Moden zu den Symmetrierassen erleichterten.

Die Phononen wurden mit der Wellenlänge $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ (200 mW) eines Argon-Lasers angeregt. Die spektrale Zerlegung erfolgte mit einem Doppelgitter-monochromator von Jarrel-Ash. Er hatte die Brennweite 1 m und war mit holographischen Gittern mit 1800 Strich/min ausgestattet. Die spektrale Auflösung betrug etwa 2 cm^{-1} .

Aus /8, 18, 19/ war bekannt, daß einige Moden sehr empfindlich sind bezüglich der Polarisationsrichtung des Lichtes und der Orientierung der Probe. Eine exakte Orientierung der Probe war in der zur Verfügung stehenden Versuchsanordnung nicht möglich. Da das Ziel der Messung aber nur die Zuordnung der Moden zu den Darstellungen A_g und B_g insgesamt war, wurde davon abgesehen, den Einkristall genauer zu justieren.

5 ERGEBNISSE

a) Meßkurven

In den Abbildungen 15, 17, 19 sind die Ergebnisse der Neutronenstreuexperimente abgebildet. Die gemessenen Punkte sind durch Linien miteinander verbunden, die nicht das Ergebnis einer Rechnung darstellen, sondern nur eine Hilfe für die Augen sein sollen. Jede Symmetrierichtung ist im "extended zone scheme" dargestellt (siehe Anhang IV). In den Symmetrierichtungen $\langle 100 \rangle$, also entlang a^* , und $\langle 001 \rangle$, also entlang c^* , sind von den vorhandenen 24 Zweigen jeweils 22 völlig und die restlichen zumindest ansatzweise gemessen. In der Richtung $\langle 010 \rangle$ jedoch sind erst 10 Zweige vollständig vermessen. Diese Richtung konnte aus Mangel an Meßzeit am Hochflußreaktor in Grenoble noch nicht komplettiert werden.

Die Abbildungen 16, 18, 20 zeigen die mit dem unten beschriebenen Kräftemodell berechneten Dispersionskurven. Eine Liste der gemessenen Phononenfrequenzen liegt in Anhang VI bei.

Das Ergebnis der RAMAN-Messung zeigen die Abbildungen 21 bis 23. Es ist eine Serie von RAMAN-Spektren zu sehen, die bei unterschiedlicher Temperatur am Imidazol gemessen wurden. Deutlich ist die Linienverbreiterung und -verschiebung bei zunehmender Temperatur zu sehen. Das ist auf die Anharmonizität zurückzuführen. Die Linienbreite ist proportional der reziproken Lebensdauer eines Phonons. Im harmonischen Fall, wenn das Potential zwischen den Molekülen parabelförmig ist, ist die Lebensdauer eines Phonons unendlich. Das tatsächliche Potential hat einen Verlauf wie in Abb. 24. Bei tiefen Temperaturen, wenn die Auslenkungen klein sind, kann das Potential durch eine Parabel angenähert werden. Die Lebensdauern der Phononen sind hier groß und die Linien scharf. Bei höheren Temperaturen, die größere Auslenkungen mit sich bringen, kommt der anharmonische Teil des Potentials zur Geltung. Damit sinkt die Lebensdauer der Phononen, und die Linien werden breit und verschieben sich.

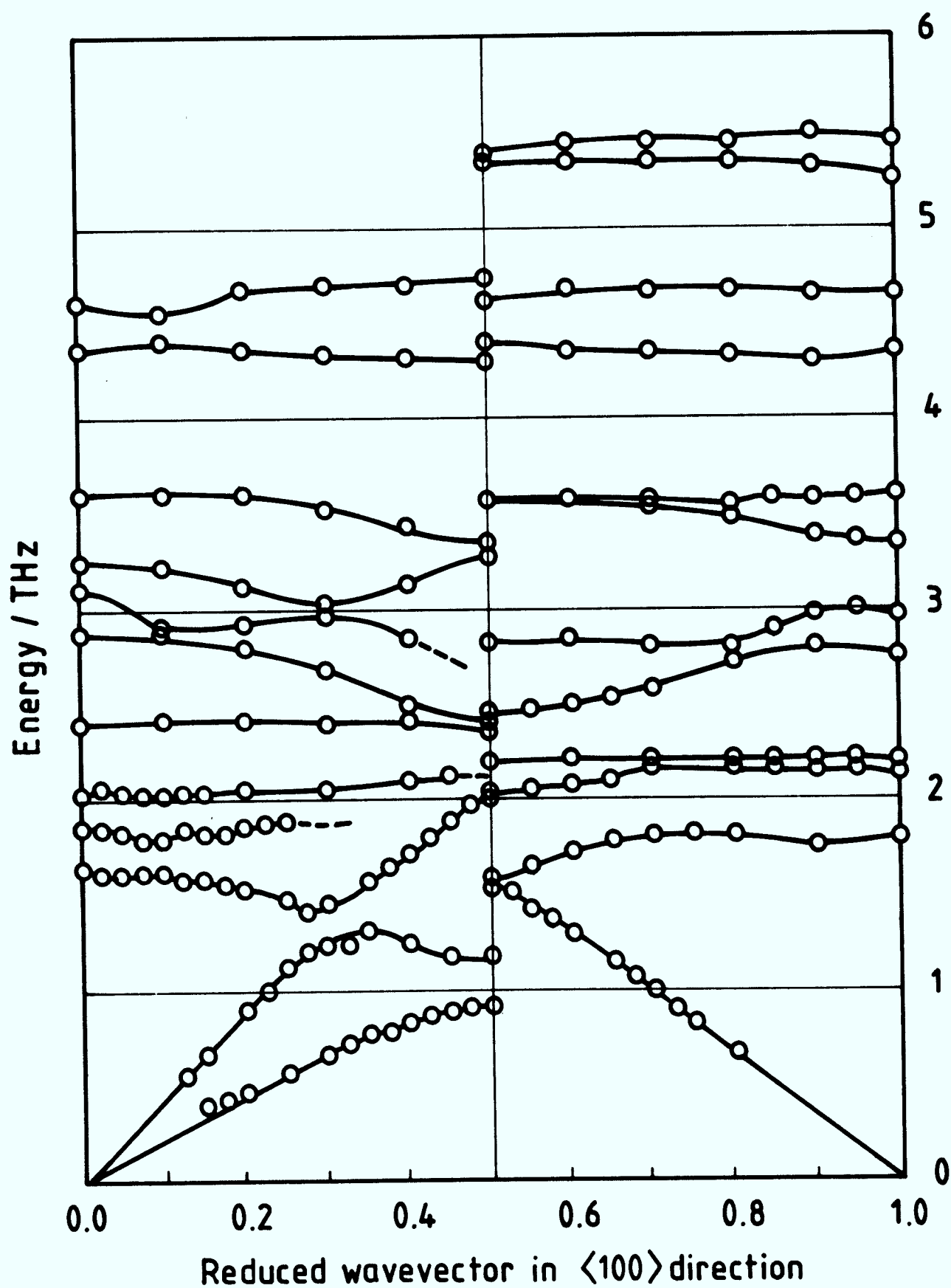


Abb. 15: Gemessene Dispersionskurven

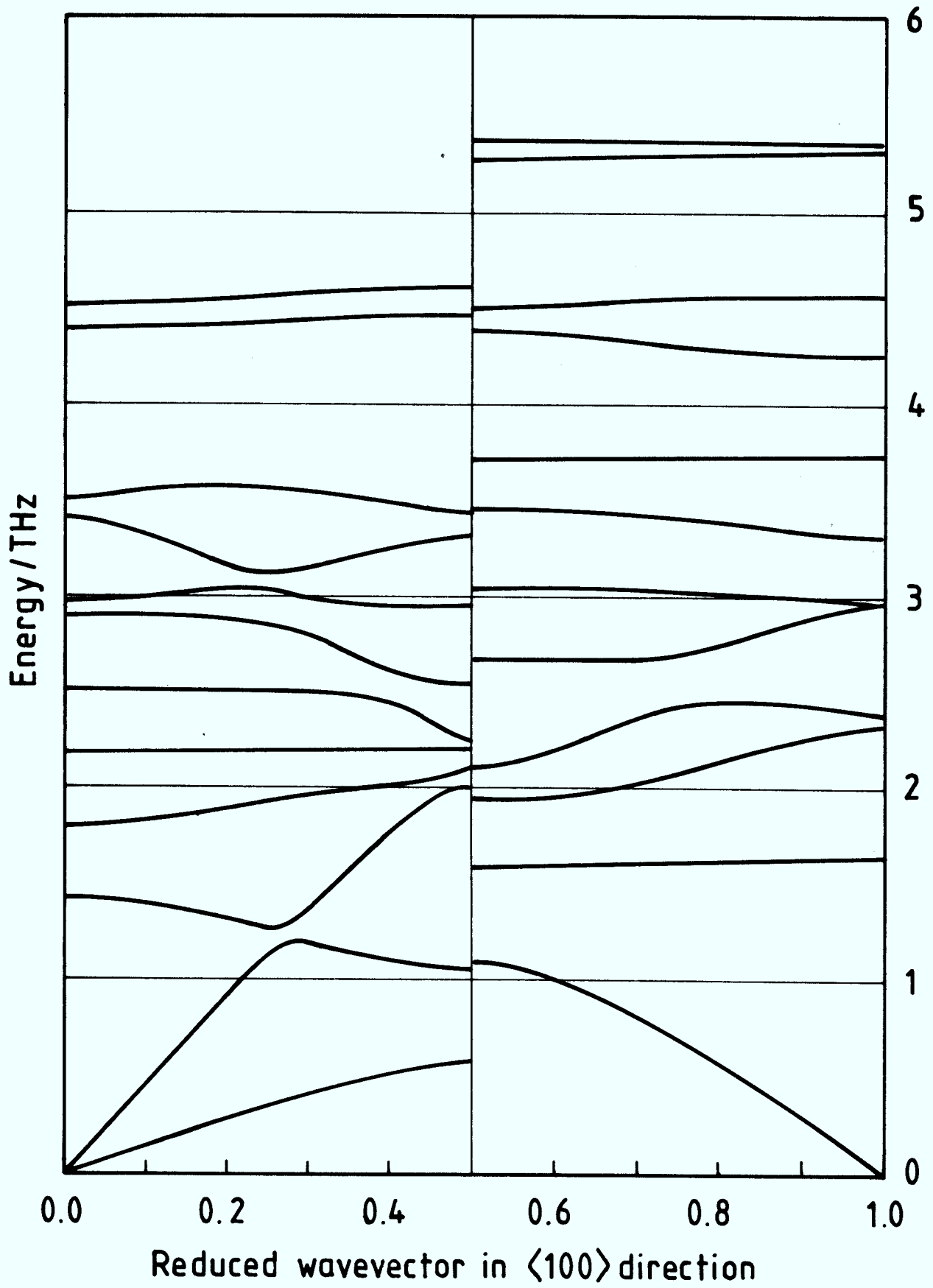


Abb. 16: Berechnete Dispersionskurven

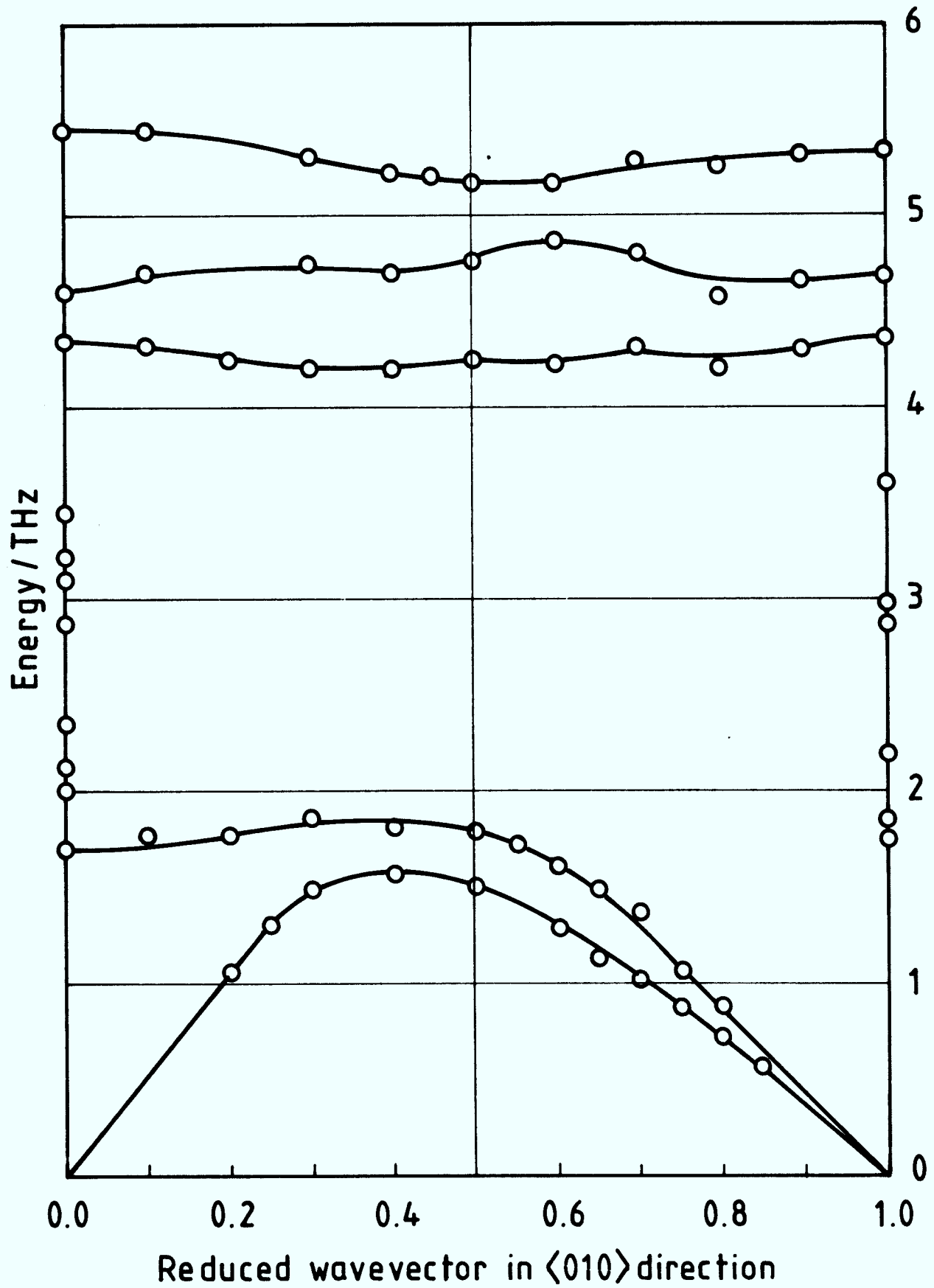


Abb. 17: Gemessene Dispersionskurven

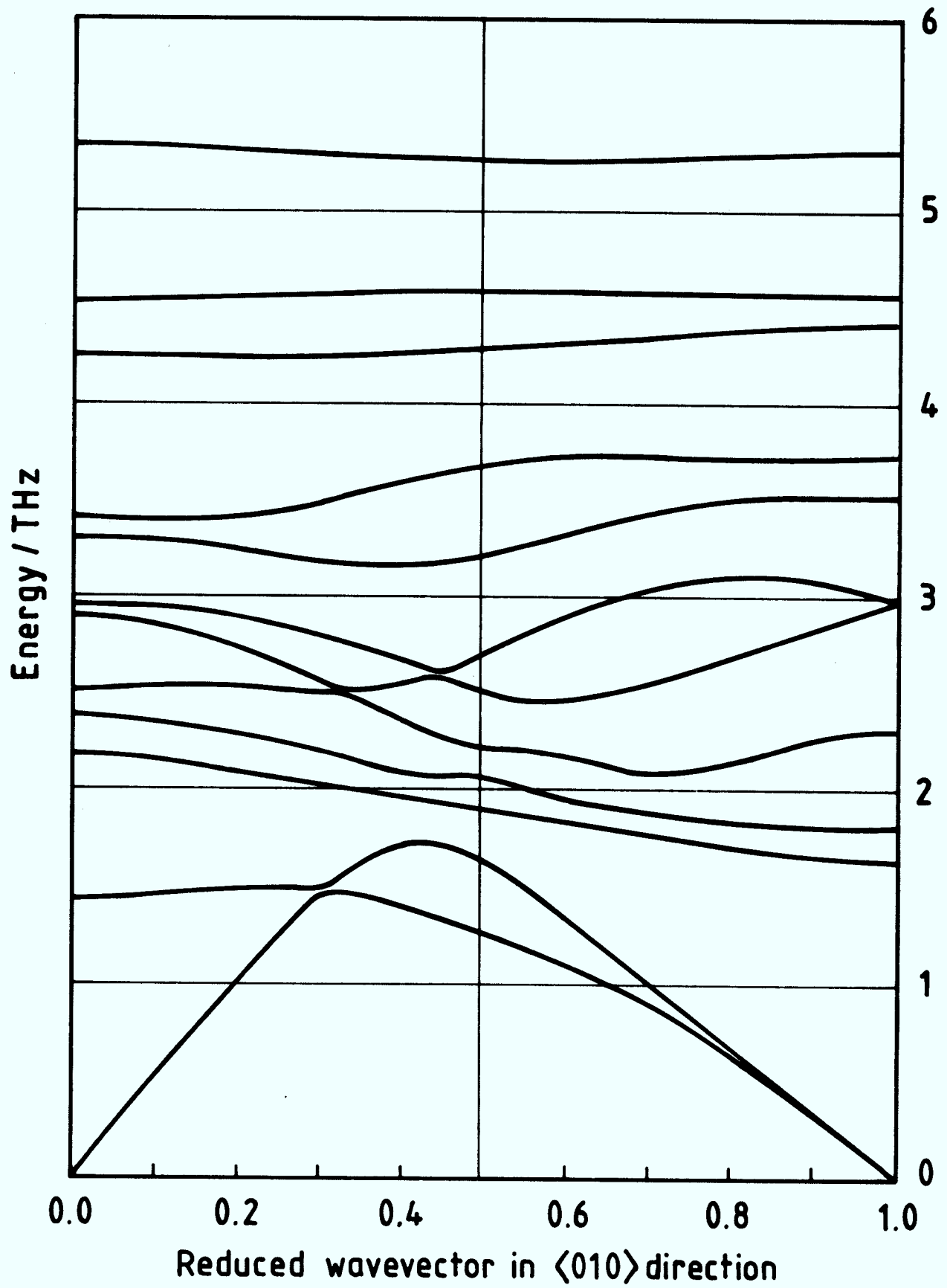


Abb. 18: Berechnete Dispersionskurven

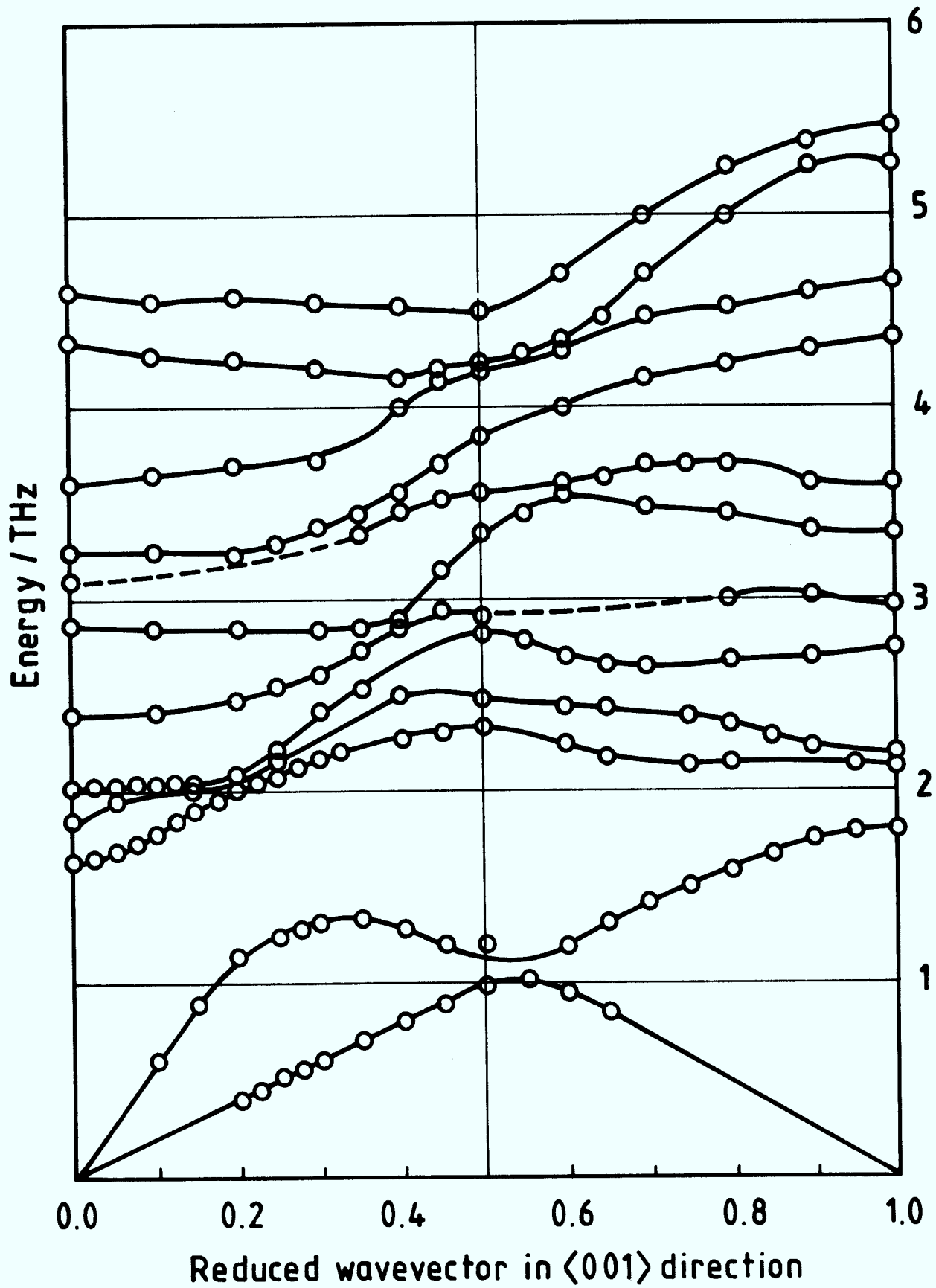


Abb. 19: Gemessene Dispersionskurven

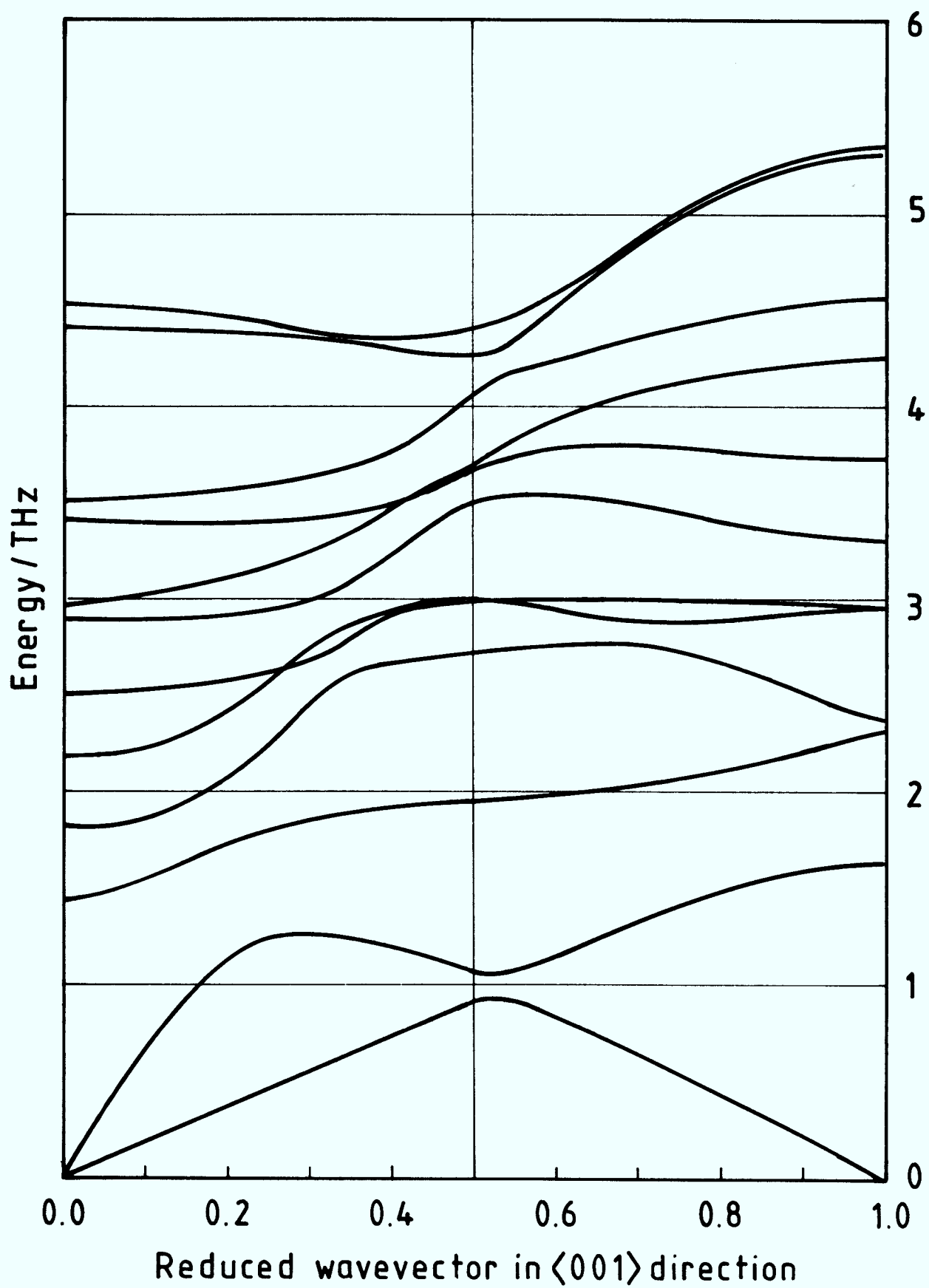


Abb. 20: Berechnete Dispersionskurven

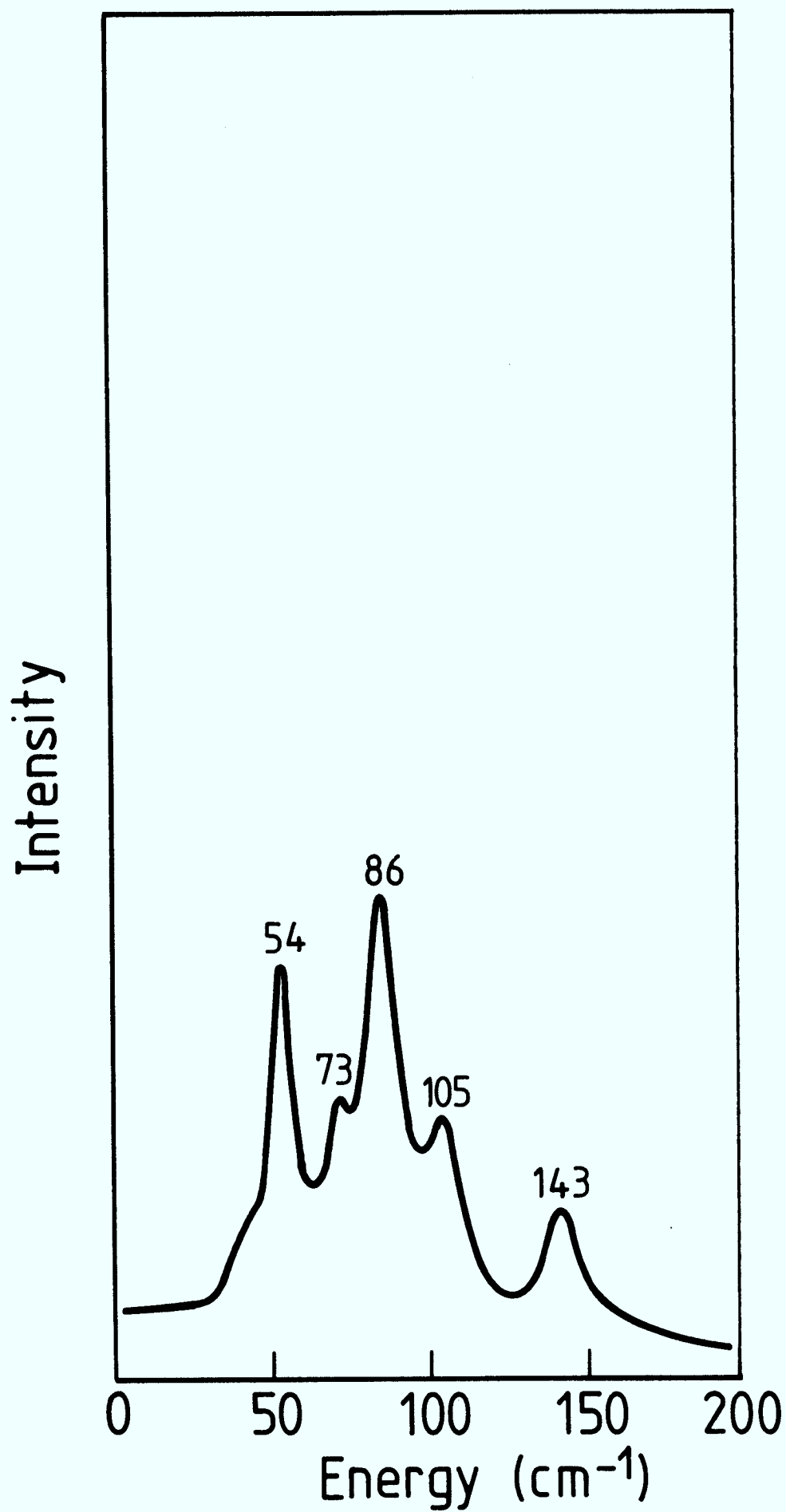


Abb. 21: RAMAN-Spektrum des Imidazol bei 300 K

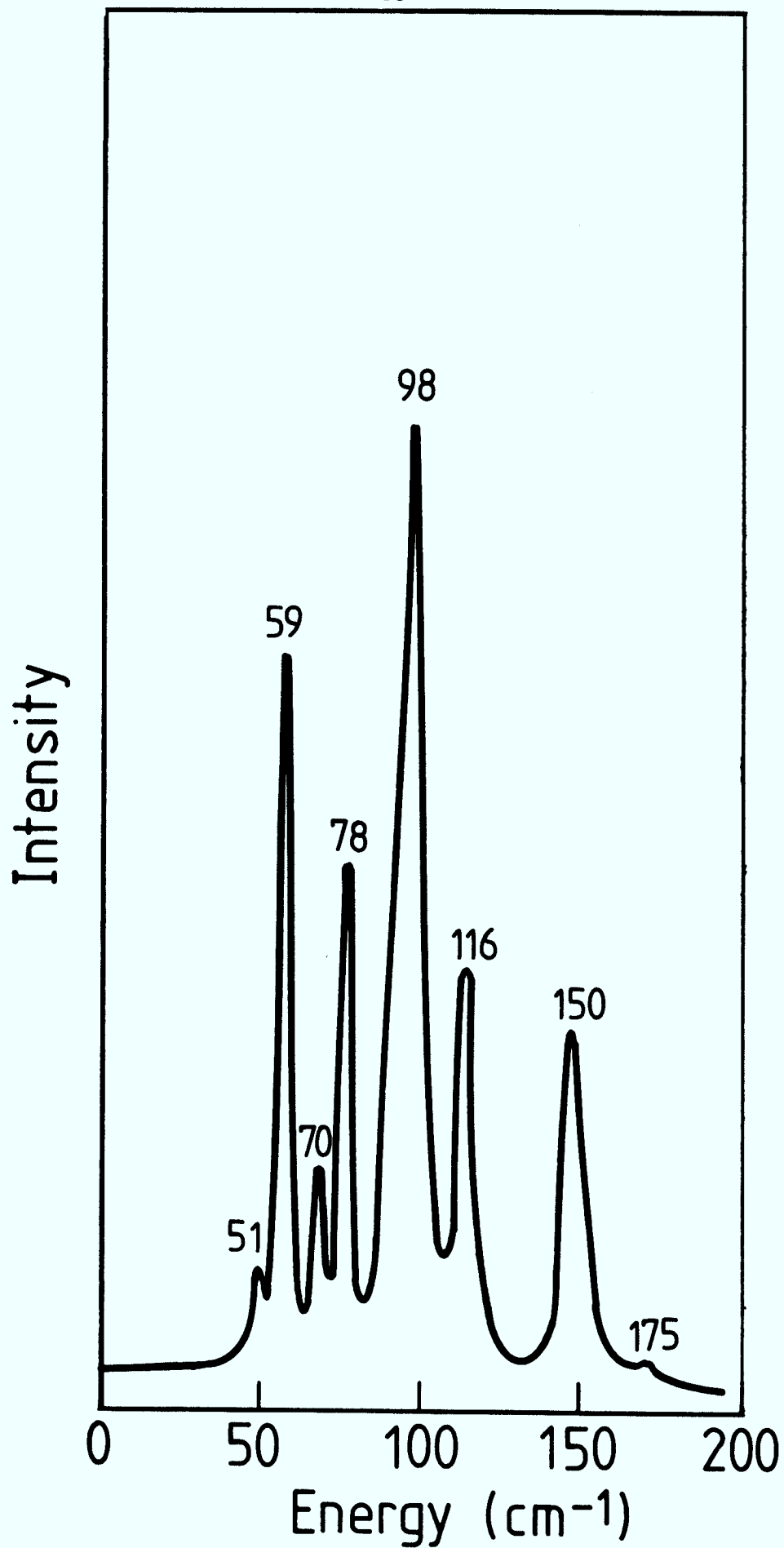


Abb. 22: RAMAN-Spektrum des Imidazol bei 150 K

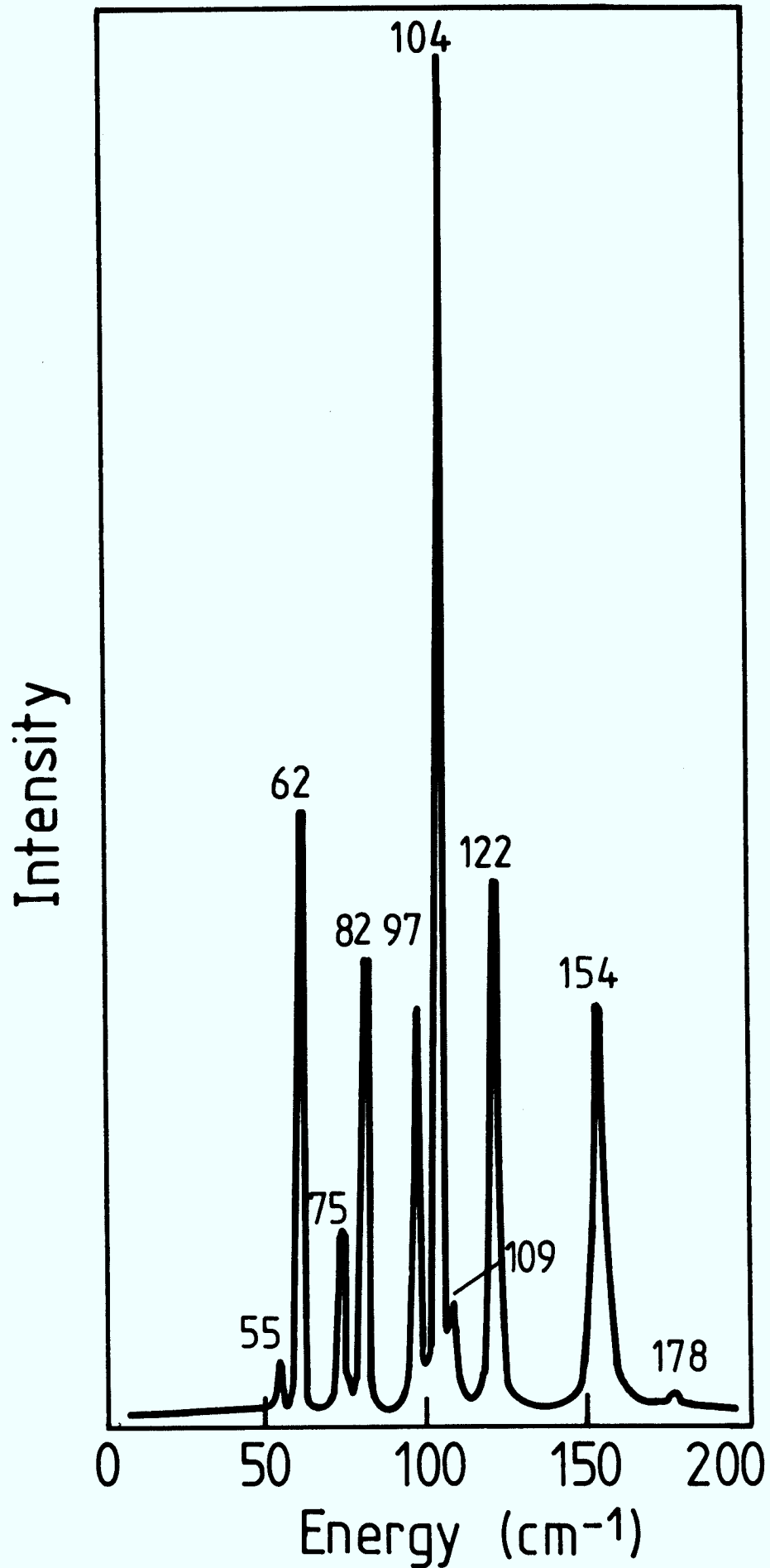


Abb. 23: RAMAN-Spektrum des Imidazol bei 10 K

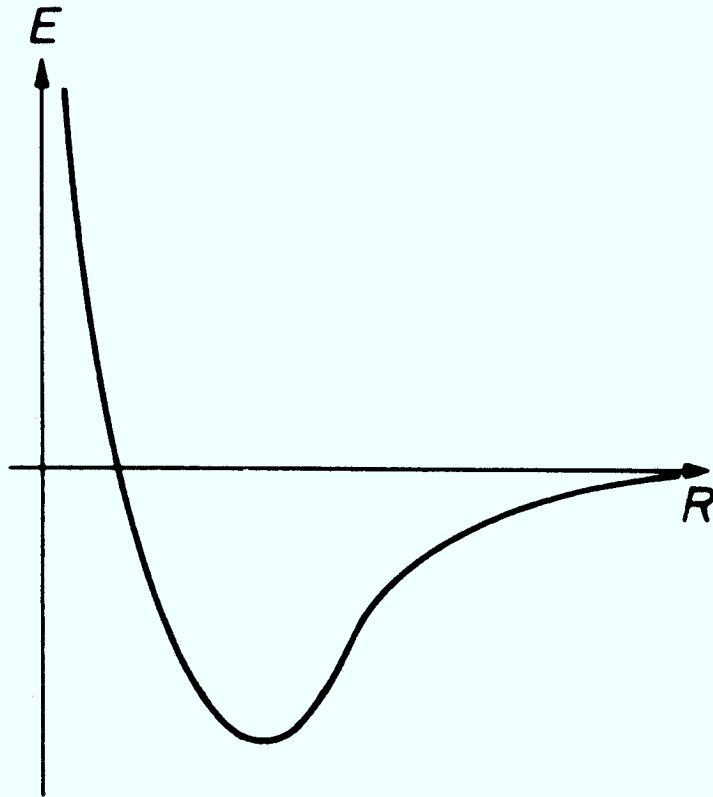


Abb. 24: Anharmonisches Potential

b) Symmetrieklassifizierung der Γ -Punkt Moden

Die verschiedenen Auslöschungsregeln (Anhang IV) sortieren die mittels inelastischer Neutronenstreuung gemessenen Γ -Punkt Moden in vier Gruppen. Diese Gruppen enthalten jeweils die Moden der Symmetrierassen: Ag und Bu, Bg und Au, Ag und Au, Bg und Bu. Die Zuordnung der Moden zu den Symmetrierassen wäre ohne weiteres möglich, wenn in allen Gruppen alle vorkommenden Moden auch tatsächlich gemessen worden wären. Dies war nicht der Fall, und darüber hinaus machte auch der experimentelle Fehler in der Bestimmung der Peaklage der Phononen, die in verschiedenen Brillouin-Zonen gemessen wurden, den Vergleich schwierig. So war die optische Messung mittels RAMAN-Streuung eine große Hilfe, denn hier fanden sich die Moden der Symmetrierassen Ag und Bg in einer Gruppe zusammen.

Damit ergab sich für die Γ -Punkt Moden das in Tabelle 8 gezeigte Bild. Aus dieser Tabelle konnten dann die Gittermoden eindeutig den Symmetrierassen zugeordnet werden, wenn man noch berücksichtigt, daß zu jeder Symmetrierasse 6 Moden gehören. Tabelle 9 zeigt das Ergebnis. Dazu sind in der 1. Spalte von Tabelle 9 die von dem Gitterdynamikprogramm berechneten und sortierten Γ -Punkt Moden aufgeführt. In der Rasse Au treten nur 5 Moden auf und in der Rasse Bu nur 4. Die fehlenden Moden sind die akustischen Moden mit Frequenz Null. Für die Rassen Au und Bu sind in der letzten

Tabelle 8
 Γ -Punkt Moden [THz]

Neutronenstreuung				RAMAN-Streuung	
Ag, Bu	Bg, Au	Ag, Au	Bg, Bu	Ag, Bg	
1.63	1.8	1.7	1.75	1.65	
1.85	2.13	2.0	2.2	1.86	
2.02	2.2	2.35	2.88	2.25	
2.40	2.75	2.87	2.95	2.46	
2.87	2.97	3.22	3.6	2.91	
3.25	3.34	3.45	4.35	3.12	
3.6	3.6	4.35	4.67	3.27	
4.35	4.35		5.32	3.6	
4.6	4.65			4.58	
	5.25			5.31	

Tabelle 9
 Γ -Punkt Moden

berechnet	gemessen mit Neutronenstreuung in den Brillouin-Zonen		RAMAN
Ag			
	$\langle h \ 0 \ 2l \rangle$	$\langle 0 \ 2k \ 0 \rangle$	
1.44	1.63	1.7	1.65
2.19	2.02	2.0	
2.51	2.4	2.35	2.46
2.9			3.12
3.41	3.25	3.22	3.27
4.53	4.6		4.58
Bg			
	$\langle h \ 0 \ 2l \ + \ 1 \rangle$	$\langle 0 \ 2k \ + \ 1 \ 0 \rangle$	
1.63	1.8	1.75	1.86
2.31	2.2	2.2	2.25
2.97	2.97	2.95	2.91
3.72	3.6		3.6
4.55	4.65	4.67	
5.3	5.25	5.32	5.31
Au			
	$\langle h \ 0 \ 2l \ + \ 1 \rangle$	$\langle 0 \ 2k \ 0 \rangle$	FIR
2.39	2.13		2.3
2.96	2.75	2.87	2.9
3.31	3.34	3.45	3.49
4.25	4.35	4.35	4.6
5.34	5.45		5.73
Bu			
	$\langle h \ 0 \ 2l \ \rangle$	$\langle 0 \ 2k \ + \ 1 \ 0 \rangle$	
1.81	1.85		2.14
2.97	2.87	2.88	3.0
3.51	3.6	3.6	3.94
4.41	4.35	4.35	4.6

Mit Neutronenstreuung gemessene Γ -Punkt Moden, die nicht in den oben aufgeführten Zonen gemessen wurden, waren nicht eindeutig zu den Darstellungen zuzuordnen. Die Zuordnung erfolgte dann mit Hilfe der berechneten Strukturfaktoren.

Spalte ebenfalls optisch gemessene Moden eingetragen. Es sind dies von H.R. Zelsmann, P. Excoffon und Y. Marachal /20/ bei 6K mit "far infrared"-Absorption (FIR) gemessene Gitterschwingungen an protoniertem Imidazol. Diese Ergebnisse sind deshalb mit den eigenen nicht unmittelbar vergleichbar. Doch da die Temperatur in dem hier benutzten Bereich lag, sollen die Ergebnisse aufgeführt werden. Damit sind also alle Γ -Punkt Moden bekannt und den Symmetrierassen zugeordnet.

c) Streckschwingung der Wasserstoffbrücke

Die Dispersionskurven wurden, wie oben erwähnt, in drei Richtungen gemessen, von denen zwei - nämlich $\langle 100 \rangle$ und $\langle 010 \rangle$ - senkrecht auf der Richtung der Wasserstoffbrücken stehen, die dritte Richtung, $\langle 001 \rangle$, aber mit der Wasserstoffbrücke einen Winkel von ca. 30° bildet ($\cos 30^\circ = 0.866$). Daher muß in den in dieser Richtung gemessenen Phononenzweigen der Einfluß der Wasserstoffbrücke besonders ausgeprägt sein. Tatsächlich beobachtet man, wenn man die Dispersionszweige der $\langle 001 \rangle$ Richtung betrachtet, den starken Einfluß, den die longitudinale Feder der Wasserstoffbrücke ausübt.

Durch die Auftragung im "extended zone scheme" verdoppelt sich die Brillouin-Zone. Das entspricht im Realraum einer Halbierung der Elementarzelle. Die Wasserstoffbrücke faßt die Moleküle des Kristalls in linearen Ketten zusammen. Es gibt im Kristall zwei Sorten von Ketten, die ineinander durch Inversion überführt werden. Die Elementarzelle enthält die Kettenglieder. Die Kettenglieder bestehen aus jeweils zwei Molekülen. Halbiert man nun die Elementarzelle entlang der Kettenrichtung (Abb. 25), so bedeutet dies eine Vernachlässigung der unterschiedlichen Molekülorientierung. Das heißt, man ersetzt die Moleküle durch isotrope Gebilde. Vernachlässigt man die schwächeren molekularen Wechselwirkungen gegenüber der Wasserstoffbrücke, so endet man in diesem Bild bei zwei ungekoppelten linearen Ketten. Diese Ketten können gleichphasig oder gegenphasig schwingen. Zunächst soll die gleichphasige Schwingung der Ketten betrachtet werden.

Die Dispersionskurve einer linearen Kette ist gegeben durch die Beziehung

$$\omega = \left(\frac{4f}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \left| \frac{\vec{q} \cdot \vec{a}}{2} \right| \quad (2)$$

wobei f die Kraftkonstante ist, M die Masse des Teilchens, $\vec{q}$ der reduzierte Wellenvektor, $\vec{a}$ der Gitterparameter, in diesem Fall $\vec{c}/2$. Diese sinusförmige

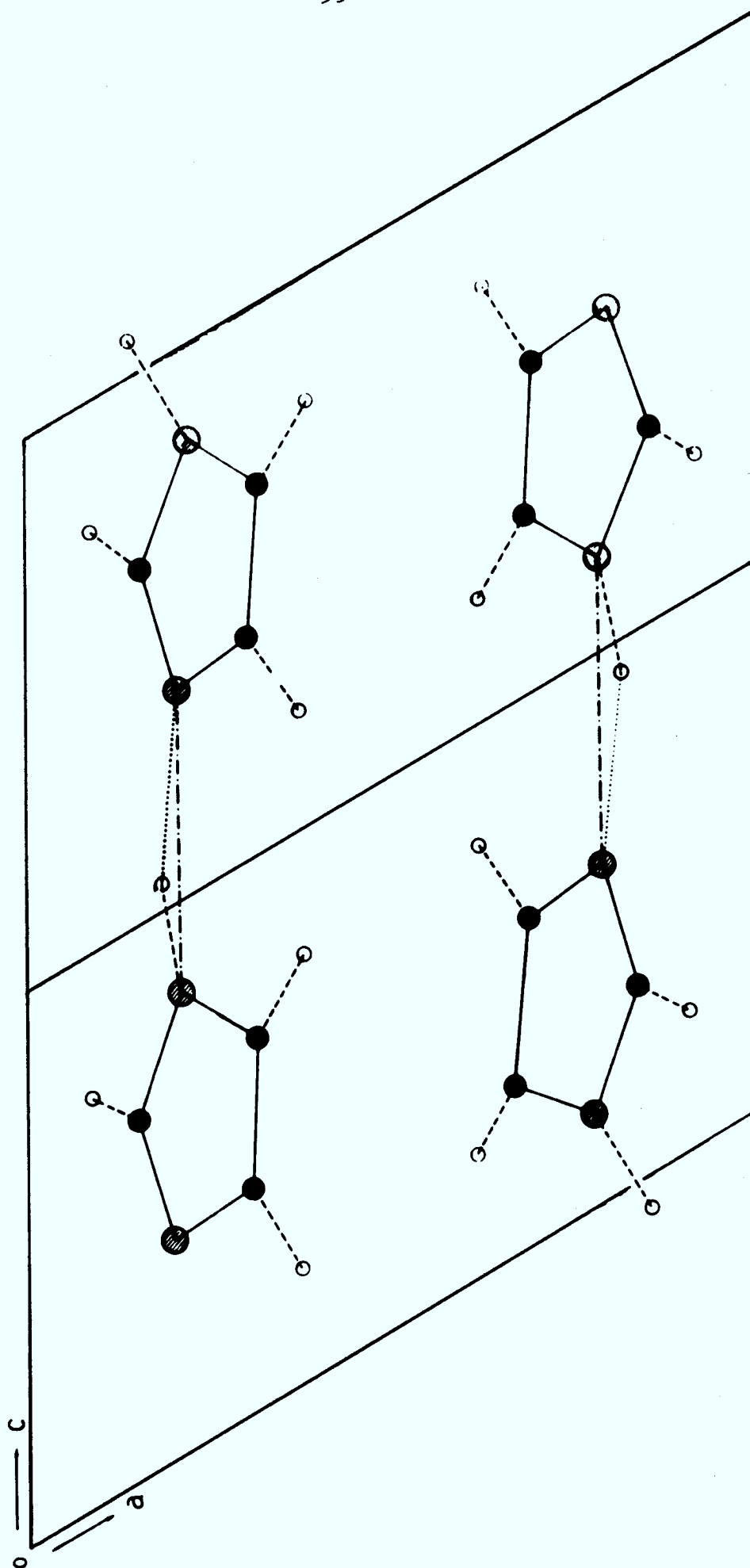


Abb. 25: Die Elementarzelle des Imidazol wurde entlang der Kettenrichtung halbiert.

ge Dispersionskurve der linearen Kette findet man in den gemessenen und berechneten Dispersionskurven des Imidazol wieder. In Abb. 26 ist sie zur Verdeutlichung dick eingezeichnet. Die Dispersionskurve startet bei $\vec{q} = 0$ mit $\omega = 0$. Das entspricht einer longitudinalen Verzerrung des Kristalls in c^* -Richtung. Am Zonenrand liegt die reine Streckschwingung der Wasserstoffbrücke vor. Das ist die zweithöchste Frequenz am Zonenrand.

Phononenzweige, die zur gleichen Darstellung gehören, dürfen sich nicht kreuzen. Wohl aber gibt es Bereiche, wo sich die Dispersionskurven nahekommen. In diesen Bereichen geht nun der Schwingungscharakter, d.h. der Eigenvektor und mithin auch der Strukturfaktor für jede Brillouin-Zone, von einem Zweig auf den anderen über. Das Verhalten der Zweige in solchen Bereichen nennt man Anticrossing. Eine Vielzahl solcher Anticrossings tritt auf, wenn man die Streckschwingung der Wasserstoffbrücke durch die Zone verfolgt. Und durch all diese Anticrossings bleibt der Charakter der Schwingung erhalten. Dies konnte experimentell bestätigt werden. Der longitudinale akustische (LA) Zweig hat in der gleichen Brillouin-Zone eine starke Intensität wie die zweithöchste Frequenz am Zonenrand. Auch die Rechnung der Dispersionskurven liefert das gleiche Ergebnis.

Tabelle 10

Verfolgung der Streckschwingung der
der Wasserstoffbrücke über die
Zone

$\vec{q}$	ω	$\vec{q}$		
0.2	1.1	$\bar{5}$	0	9.8
0.3	2.4	$\bar{5}$	0	9.7
0.35	2.75	$\bar{5}$	0	9.65
0.4	2.95	$\bar{5}$	0	9.6
0.5	3.35	$\bar{5}$	0	9.5
0.6	4.3	$\bar{5}$	0	9.4
0.7	4.7	$\bar{5}$	0	9.3
0.8	5.0	$\bar{5}$	0	9.2
0.9	5.25	$\bar{5}$	0	9.1
1.0	5.3	$\bar{5}$	0	9.0

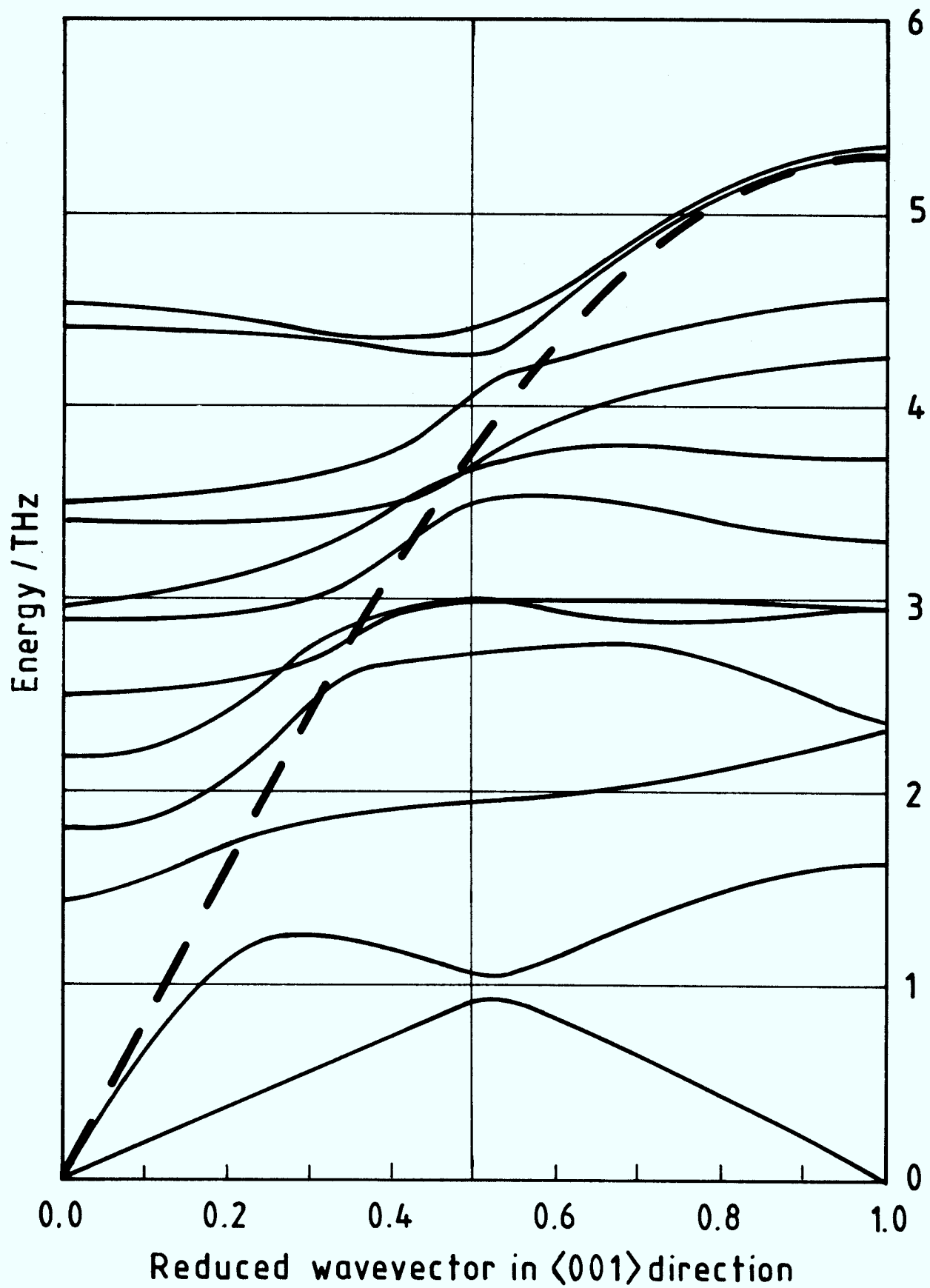


Abb. 26: Berechnete Dispersionskurven in Richtung $\langle 001 \rangle$. Die Dispersionskurve der linearen Kette aus Imidazolmolekülen ist dick eingezeichnet.

In Tabelle 10 sind die gemessenen Frequenzen gegen den resultierenden Wellenvektor aufgetragen. Außerdem ist jeweils angegeben, bei welchen Wert $\vec{Q}$ gemessen wurde. Die Kurve beginnt mit dem LA-Zweig und endet bei der zweithöchsten optischen Frequenz.

Nun ist es interessant zu wissen, welchen Winkel der Vektor $\vec{Q}$ mit der Richtung der Wasserstoffbrücken hat, denn nach /62/ sollte der Strukturfaktor dort besonders groß sein, wo der Vektor $\vec{Q}$ und der Eigenvektor der Schwingung parallel sind oder einen kleinen Winkel bilden. Das heißt: zu bestimmen ist der Winkel zwischen $\vec{Q}$ und $\vec{c}$, der mittleren Richtung der Wasserstoffbrücken. Für die Vektoren des reziproken Gitter gilt:

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \\ \vec{b}^* &= 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \\ \vec{c}^* &= 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}\end{aligned}\quad (3)$$

Mit

$$\begin{aligned}\vec{a} &= (7.969 / 0 / 0) \\ \vec{b} &= (0 / 5.366 / 0) \\ \vec{c} &= (-4.756 / 0 / 8.552)\end{aligned}$$

im kartesischen System $x || \vec{a}, y || \vec{b}, z || \vec{a} \times \vec{b}$ erhält man im gleichen System:

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= 2\pi (0.13212 / 0 / 0.07348) \\ \vec{b}^* &= 2\pi (0 / 0.18636 / 0) \\ \vec{c}^* &= 2\pi (0 / 0 / 0.11694)\end{aligned}$$

Den Winkel zwischen $\vec{Q}$ und $\vec{c}$ erhält man nach

$$\cos \varphi = \frac{\vec{Q} \cdot \vec{c}}{|\vec{Q}| |\vec{c}|} \quad (4)$$

$$\vec{Q} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned}\cos \varphi(\bar{5}09) &= 0.966 \\ \varphi(\bar{5}09) &= 14.87^\circ\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\cos \varphi(\bar{5}0\ 10) &= 0.983 \\ \varphi(\bar{5}0\ 10) &= 10.38^\circ\end{aligned}$$

wobei die Indizes die Werte für h k l sind. Der Winkel zwischen dem Impulsübertrag $\vec{Q}$ und der Richtung der Wasserstoffbrücken $\vec{c}$, welches gleichzeitig die Richtung des Eigenvektors der Streckschwingung ist, ist also sehr klein. Ihr skalares Produkt ist deshalb sehr groß, was den großen Strukturfaktor erklärt.

Nun soll das gegenphasige Schwingen der Ketten betrachtet werden. Dabei werden zusätzlich die Federn zwischen den Molekülen beansprucht. Am Zonenzentrum entspricht die niedrigste optische Mode dieser Bewegung. Auch diese Mode läßt sich durch die gesamte Zone und viele Anticrossings verfolgen. Sie verläuft beinahe parallel zur oben beschriebenen Mode und entspricht am Zonenrand der höchsten Frequenz.

Am Zonenrand, wo die Rückstellfeder aufgrund der Wasserstoffbrücke vernachlässigbar ist (gleichphasige Bewegungen innerhalb der Kette), ist die Rückstellfeder fast ausschließlich durch die gegenphasige Bewegung der Kette gegeben. Dieser Beitrag der gegenphasigen Bewegungen wird am Zonenrand (extended zone scheme) vernachlässigbar und führt zu einem nur geringen Unterschied zwischen der höchsten und zweithöchsten Frequenz.

Die so identifizierten Translationsschwingungen entsprechen schematisch dem folgenden Vektorfeld, wobei jeder Pfeil die Auslenkung eines Moleküls in Richtung der Wasserstoffbrücke symbolisiert.

Ag	Darstellung	Au	
↑ ↓	Eigenvektor	↑ ↓	
↑ ↓		↓ ↑	
1.65 [THz]	Frequenz	5.45 [THz]	
Bg	Darstellung	Ba	
↑ ↑	Eigenvektor	↑ ↑	
↓ ↓		↑ ↑	
5.3 [THz]	Frequenz	0.0 [THz]	

Besonders klar wird der Verlauf der Kurven, wenn man die berechneten Dispersionskurven betrachtet für einen Imidazolkristall, bei dem die Moleküle nur die Freiheitsgrade der Translation besitzen. Dadurch reduziert sich die Zahl der Phononenzweige von 24 auf 12 bzw. auf 6 im "extended zone scheme". Abb. 27 zeigt die unter solchen Voraussetzungen berechneten Kurven.

Da weniger Anticrossings auftreten, läßt sich der Verlauf der Kurven leichter verfolgen. Die Dispersionskurven, die die Streckschwingung der Wasserstoffbrücke beinhalten, verlaufen wiederum parallel und führen zu den höchsten optischen Frequenzen am Γ -Punkt.

Wie ein Vergleich zwischen Abb. 27 und Abb. 20 zeigt, verlaufen die Dispersionskurven, deren Eigenvektor hauptsächlich rotatorischen Anteil hat, dagegen flach, fast ohne Dispersion, durch die Zone.

Nach (2) läßt sich für die Streckschwingung der Wasserstoffbrücke die Kraftkonstante berechnen.

$$\begin{aligned}
 \omega &= 5.3 \text{ [THz]} \\
 &= 2 \pi \times 5 \times 3 \times 10^{12} \text{ [sec}^{-1}\text{]} \\
 M &= 72 \times 1.66055 \times 10^{-24} \text{ [g]} \\
 f &= \frac{M \omega^2}{4} \text{ [g/sec}^2\text{]} \\
 &= 0.33 \left[\frac{\text{mdyn}}{\text{\AA}} \right]
 \end{aligned} \tag{5}$$

Tabelle 11

Kraftkonstanten für die Streckschwingung der Wasserstoffbrücke $\left[\frac{\text{mdyn}}{\text{\AA}} \right]$ verschiedener Dimere /21/

	Pyridin	4 Me-Pyridin	4 Et-Pyridin
Phenol	0.320	0.326	0.324
4 Me-Phenol	0.301	0.315	0.310
4 F-Phenol	0.325	0.328	0.339
4 Cl-Phenol	0.342	0.336	0.341
4 Br-Phenol	0.339	0.347	0.334
4 I-Phenol	0.353	0.352	0.349

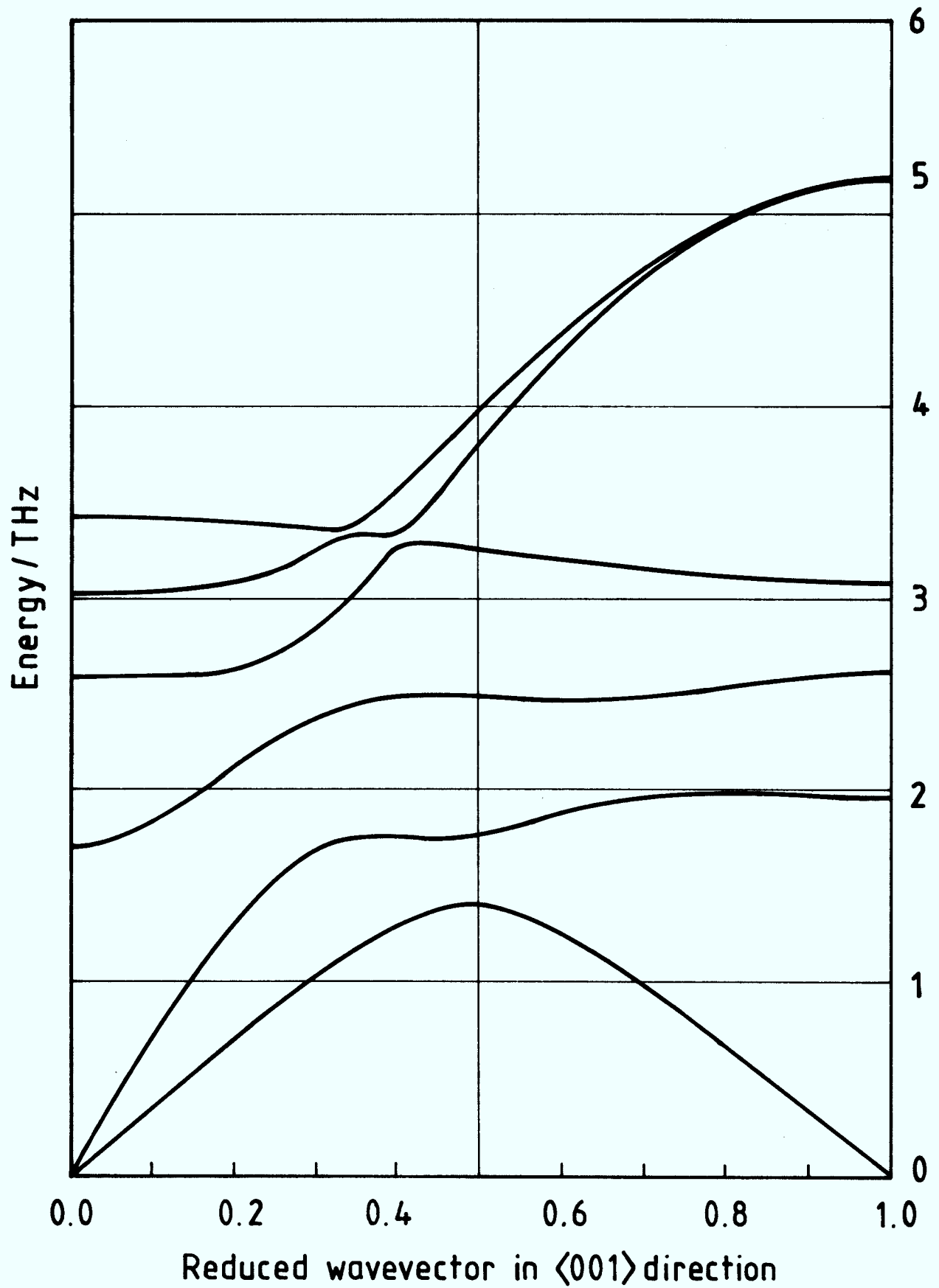


Abb. 27: Berechnete translatorische Dispersionskurven

Dieser Wert für die Kraftkonstante der Wasserstoffbrücke kann verglichen werden mit Kraftkonstanten, die an ähnlichen Systemen mit optischen Methoden gewonnen worden sind /21/. Diese Systeme, verschiedene Phenol-Pyridin-Dimere, sind ebenfalls über eine Wasserstoffbrückenbindung verknüpft. In Tabelle 11 sind die Wasserstoffbrückenkraftkonstanten dieser Substanzklasse aufgeführt.

Die Kraftkonstante des Imidazolsystems ist von gleicher Größe wie die Kraftkonstanten der Phenol-Pyridin-Dimere. Auch mit der semiempirischen CNDO/2 - Methode (Anhang I) ist für das Imidazolsystem eine Kraftkonstante der Größe $0.38 \text{ mdyn/\AA}$ bestimmt worden /40/.

6 KRÄFTEMODELL

Zur Berechnung der Dispersionskurven stand das von G.S. Pawley entwickelte Computerprogramm CRASH /22/ zur Verfügung (siehe Anhang V). Dieses Programm wurde geschaffen zur Berechnung der Dispersionskurven in organischen Molekulkristallen. Organische Molekulkristalle bestehen aus kovalent gebundenen Einheiten, den Molekülen, die über schwächere Wechselwirkungen (Tabelle 2) miteinander verknüpft sind. Näherungsweise kann man die Moleküle als starre Körper (rigid bodies) auffassen, zwischen denen die intermolekularen Wechselwirkungen herrschen. Dabei wird angenommen, daß die intermolekularen Wechselwirkungen auf die Summe von Atom-Atom-Wechselwirkungen zurückgeführt werden können, die zwischen den Atomen verschiedener Moleküle wirken. Die potentielle Energie wird also durch die Summe von Atompaar-Potentialfunktionen ausgedrückt. Diese Idee wurde von A.I. Kitai-gorodskii /23/ entwickelt und später von G.S. Pawley /22/ auf die Dynamik von Molekülen angewandt.

Das ursprüngliche CRASH-Programm beinhaltet Potentialfunktionen vom Typ der Buckingham-Potentialfunktion

$$V(r) = - \frac{A}{r^6} + B \exp(-\alpha r) \quad (6)$$

oder der Lennard-Jones Potentialfunktion

$$V(r) = - \frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (7)$$

die beide die van der Waals und die abstoßende Wechselwirkung (siehe unten) beschreiben. Dabei ist r der Abstand zwischen den Atomen. Ziel der Methode der Atompaar-Potentiale war es, physikalische Eigenschaften von Festkörpern zu beschreiben mit solchen Potentialfunktionen und einem möglichst allgemeingültigen Satz von Parametern A , B , α . Unten wird gezeigt, daß für das Imidazol ein solcher Ansatz nicht ausreicht, um Gitterenergie, Struktur und Dynamik zu beschreiben, obwohl er bereits erfolgreich auf Benzol und Naphthalin angewandt wurde. Das Kräftemodell mußte erweitert werden. Die in diesem erweiterten Kräftemodell berücksichtigten Wechselwirkungen sollen nun beschrieben werden.

a) Van der Waals Wechselwirkung

Die Ladungsdichte eines Atoms ist nicht starr. Die Elektronendichte fluktuiert, und infolge der Fluktuation kann ein momentanes Dipolmoment entstehen. Im Zeitmittel verschwinden diese Dipolmomente. Das mit einem Dipolmoment P_1 verknüpfte elektrische Feld führt in einem Atom eines anderen Moleküls zum Auftreten eines induzierten Dipolmomentes P_2 .

$$\begin{aligned} P_2 &= \alpha E \\ &= \frac{2 \alpha P_1}{r^3} \end{aligned} \quad (8)$$

wobei α die elektronische Polarisierbarkeit ist und r der Abstand zwischen den zwei Atomen.

Die potentielle Wechselwirkungsenergie induzierter Dipole ist dann

$$\begin{aligned} U(r) &\approx - \frac{2 P_1 P_2}{r^3} \\ &= - \frac{4 \alpha P_1^2}{r^6} \end{aligned} \quad (9)$$

$$U(r) = - \frac{A}{r^6} \quad (10)$$

Die Wechselwirkung ist anziehend und ändert sich umgekehrt proportional zur 6. Potenz des Abstandes zwischen den Zentren.

b) Abstoßende Wechselwirkung

Um ein stabiles Gleichgewicht zu erreichen, müssen abstoßende Kräfte vorhanden sein. Diese kommen zum großen Teil durch das Pauli'sche Ausschließungsprinzip zustande.

Das Pauli'sche Ausschließungsprinzip besagt, daß die Quantenzahlen zweier Elektronen nicht alle gleich sein dürfen. Zwei Elektronen dürfen also nicht den gleichen Quantenzustand besetzen. Überlappen die Ladungsverteilungen zweier Atome, so nehmen die Elektronen des Atoms A zum Teil auch Zustände des Atoms B ein, die von dessen Elektronen schon besetzt sind und umgekehrt. Das ist aber nach dem Pauli-Prinzip verboten. Haben die Atome also abgeschlossene Schalen, und das ist bei organischen Molekulkristallen der Fall, so können die Elektronenschalen nur dann überlappen, wenn Elektronen in

höhere, unbesetzte Energieniveaus gehoben werden. Die Überlappung der Ladungsverteilung erhöht also die Gesamtenergie und führt zu einer Abstoßung. Der abstoßende Beitrag wird oft in der Form

$$\frac{B}{r^{12}}$$

dargestellt. Zusammen mit der van der Waals Wechselwirkung ergibt sich somit die Funktion (7). Gebräuchlich ist auch die Buckingham-Funktion (6), in der die abstoßende Wechselwirkung durch den Exponentialterm

$$B \exp(-\alpha r)$$

dargestellt wird.

Für jedes Paar von Atomen muß ein Parametersatz A , B , α definiert werden. Im Imidazol treten sechs Arten solcher Atompaare auf:



Darüber hinaus enthält Imidazol Atome, die an der Wasserstoffbrücke beteiligt sind. Wie unten gezeigt werden wird, ist es vernünftig, für diese Atom-Paare spezielle Parametersätze zu definieren, die nur in dem kleinen Bereich der Wasserstoffbrücke gelten. Der Parametersatz für das Atompaar $\text{N} \cdots \text{N}$ soll gelten im Radius von $2.2 \text{ \AA}$, der Parametersatz für $\text{N} \cdots \text{H}$ im Radius von $3.0 \text{ \AA}$.

c) Coulomb-Wechselwirkung

c.1) Ergebnisse der LCAO-Rechnung

Wie oben beschrieben, besteht zwischen den Molekülen des Imidazol eine Wasserstoffbrückenbindung, die größtenteils ionischer Natur ist. Dabei handelt es sich um eine permanente elektrostatische Wechselwirkung, im Gegensatz zu der van der Waals Wechselwirkung, die auf induzierten elektrostatischen Wechselwirkungen beruht.

Um diese permanenten elektrostatischen Effekte zahlenmäßig zu erfassen, wurde eine quantenmechanische Rechnung durchgeführt. Zur Berechnung der Ladungsverteilung innerhalb eines Moleküls eignet sich besonders /24, 25/

das CNDO/2-Verfahren (siehe Anhang I). Als Ergebnis der Rechnung erhält man die permanenten Monopole und Dipole auf den Orten der Atome des Moleküls. Die Monopole werden dabei aus den Nettoladungen an den Orten der Atome berechnet. Die Nettoladungen zeigen an, wieviel Ladung übertragen wurde beim Bilden des Moleküls. Durch Hybridisierung wird Ladung, die am neutralen Atom gleichmäßig in alle Raumrichtungen verteilt war, bevorzugt in eine Raumrichtung geschoben. Dadurch kommt am Ort des Atoms ein permanenter Dipol zustande. Wasserstoff, der nur ein s-Orbital besitzt, trägt also keinen permanenten Dipol.

Abbildung 28 zeigt die Monopole und Dipole im Imidazolmolekül, und in Tabelle 12 sind die Zahlenwerte aufgeführt. Auf den Atomen, die an der Wasserstoffbrücke beteiligt sind, befinden sich starke Monopole. Dabei tragen die elektronegativen Stickstoffatome die negativen Ladungen. Auch das zwischen den Stickstoffatomen sitzende Kohlenstoffatom wird polarisiert. Auffällig ist ebenfalls das hohe Dipolmoment auf dem N_2 -Atom.

Das Gesamtdipolmoment des Moleküls setzt sich zusammen aus den Hybridisierungsanteilen und den Anteilen aus der Monopolverteilung auf den Atomen. Die Dipole und Monopole auf den Atomen, die nicht zur Wasserstoffbrücke

Tabelle 12

Monopole und Dipole auf den Atomen des Imidazolmoleküls.
Die Komponenten des Dipolmomentes sind im
im Kartesischen Kristallsystem angegeben.

	Monopole [Elementarladungen]	Dipole [Debeyes]		
		x	y	z
C ₁	0.14	0.290	0.280	-0.152
C ₂	0.01	-0.165	-0.428	-0.192
C ₃	0.02	-0.037	-0.211	-0.180
N ₁	-0.07	0.033	-0.004	0.078
N ₂	-0.20	1.184	0.399	-1.468
H ₁	0.10	0.0	0.0	0.0
H ₂	0.00	0.0	0.0	0.0
H ₃	-0.01	0.0	0.0	0.0
H ₄	-0.01	0.0	0.0	0.0

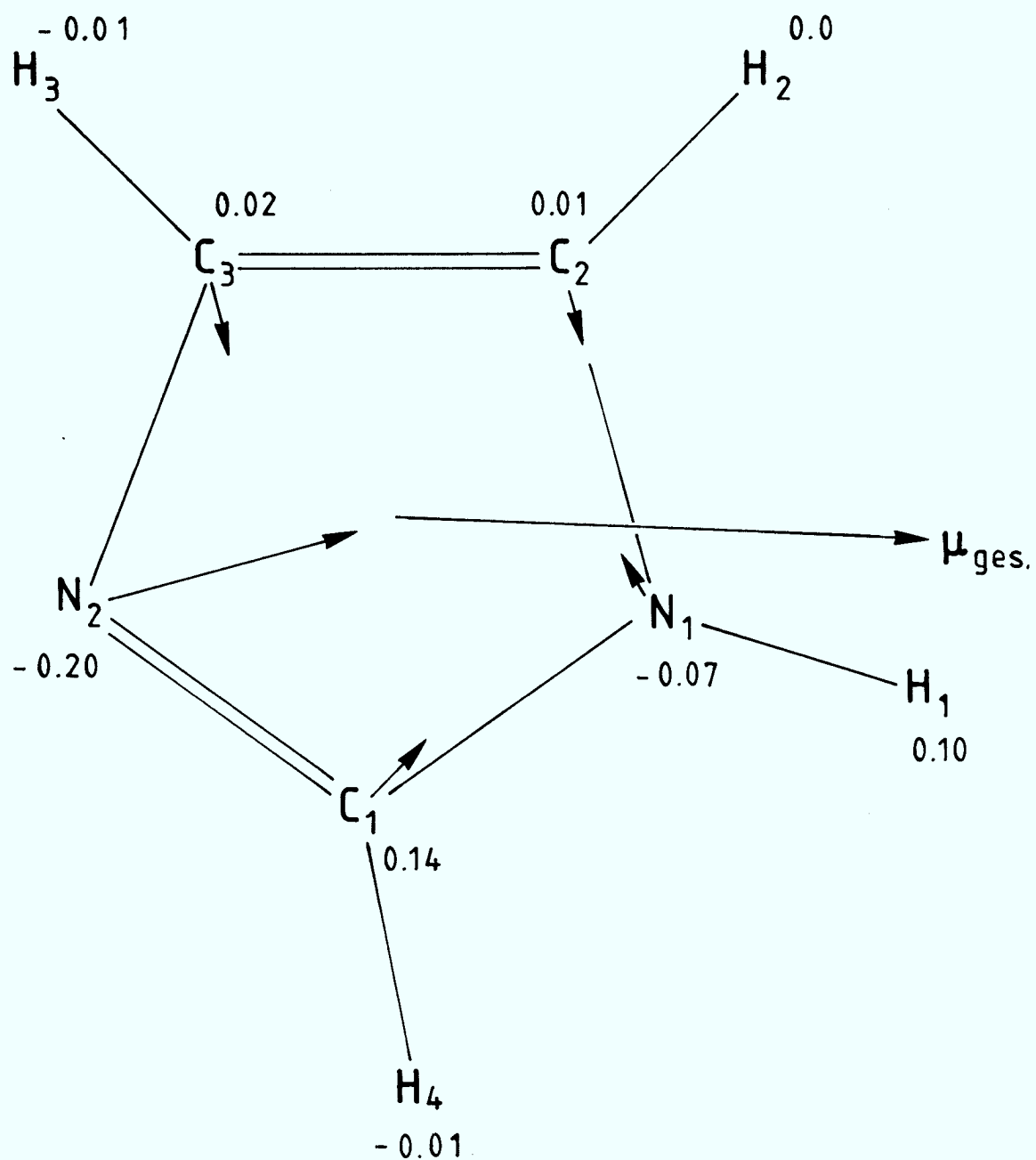


Abb. 28: Monopole und Dipole im Imidazol

Tabelle 13

Monopole und Dipole auf den Atomen des Benzol

	Monopole [Elementarladungen]	Dipole [Debeyes]		
		x	y	z
C ₁	0.094	0.121	0.070	0.0
C ₂	0.094	0.0	0.140	0.0
C ₃	0.094	-0.121	0.070	0.0
C ₄	0.094	-0.121	-0.070	0.0
C ₅	0.094	0.0	-0.140	0.0
C ₆	0.094	0.121	-0.070	0.0
H ₁	-0.094	0.0	0.0	0.0

gehören, sind dagegen klein, so klein wie in dem Aromaten Benzol, für den ebenfalls eine CNDO/2-Rechnung durchgeführt wurde. Tabelle 13 und Abb. 29 zeigen die Ergebnisse. Die geringen polaren Effekte, die in Benzol auftreten, werden auch noch durch die hohe Symmetrie des Moleküls ausgelöscht. Gleiches ist beim Naphthalin der Fall, wie Abb. 30 zeigt. Somit wird klar, daß es möglich war, erfolgreich gitterdynamische Berechnungen für Benzol und Naphthalin durchzuführen, nur unter Berücksichtigung der van der Waals und abstoßenden Wechselwirkungen.

Das Dipolmoment des Imidazolmoleküls in der Gasphase wurde experimentell bestimmt aus dem Mikrowellenspektrum /26, 27/. Tabelle 14 zeigt einen Vergleich des gemessenen und berechneten Gesamtdipolmoments und seiner Komponenten entlang der Hauptträgheitsachsen. Die dritte Spalte enthält das angepaßte Dipolmoment, wie es in der Minimalisierungsroutine (siehe unten) berechnet wurde. Parallel zur dritten Hauptträgheitsachse, die senkrecht zur

Tabelle 14

Dipolmoment in Imidazol entlang der Hauptträgheitsachsen [Debeyes]

	Mikrowellen	CNDO/2	Neutronenstreuung
μ_a	3.603	3.92	2.78
μ_b	0.680	0.97	1.36
μ_{ges}	3.667	4.04	3.09

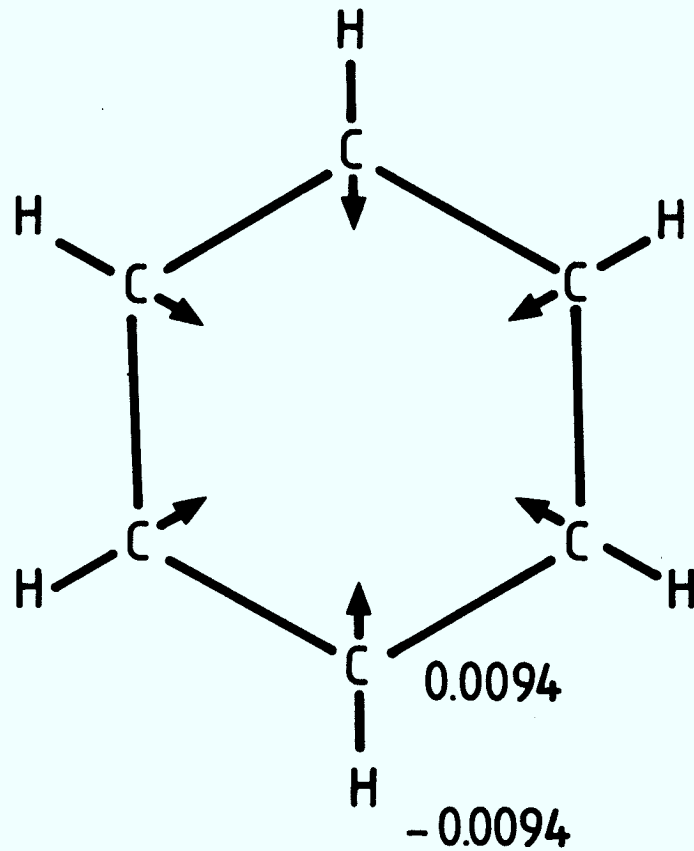


Abb. 29: Monopole und Dipole im Benzol

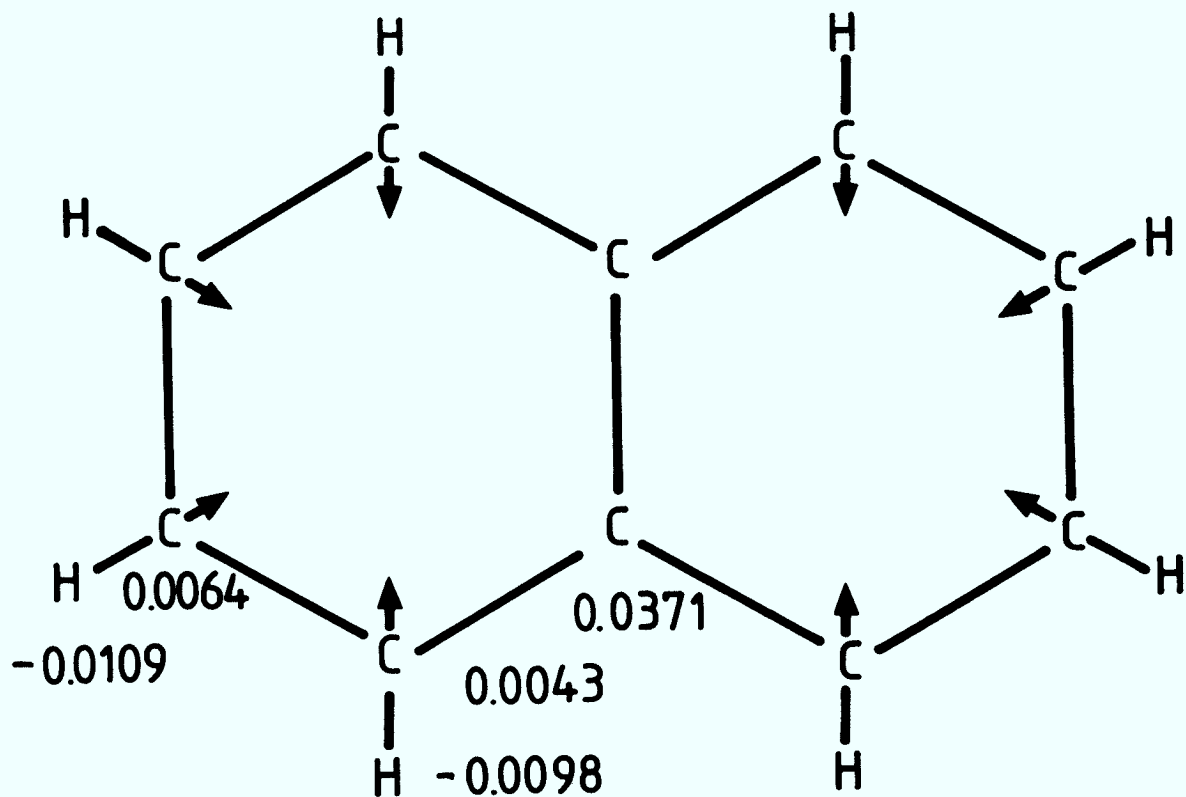
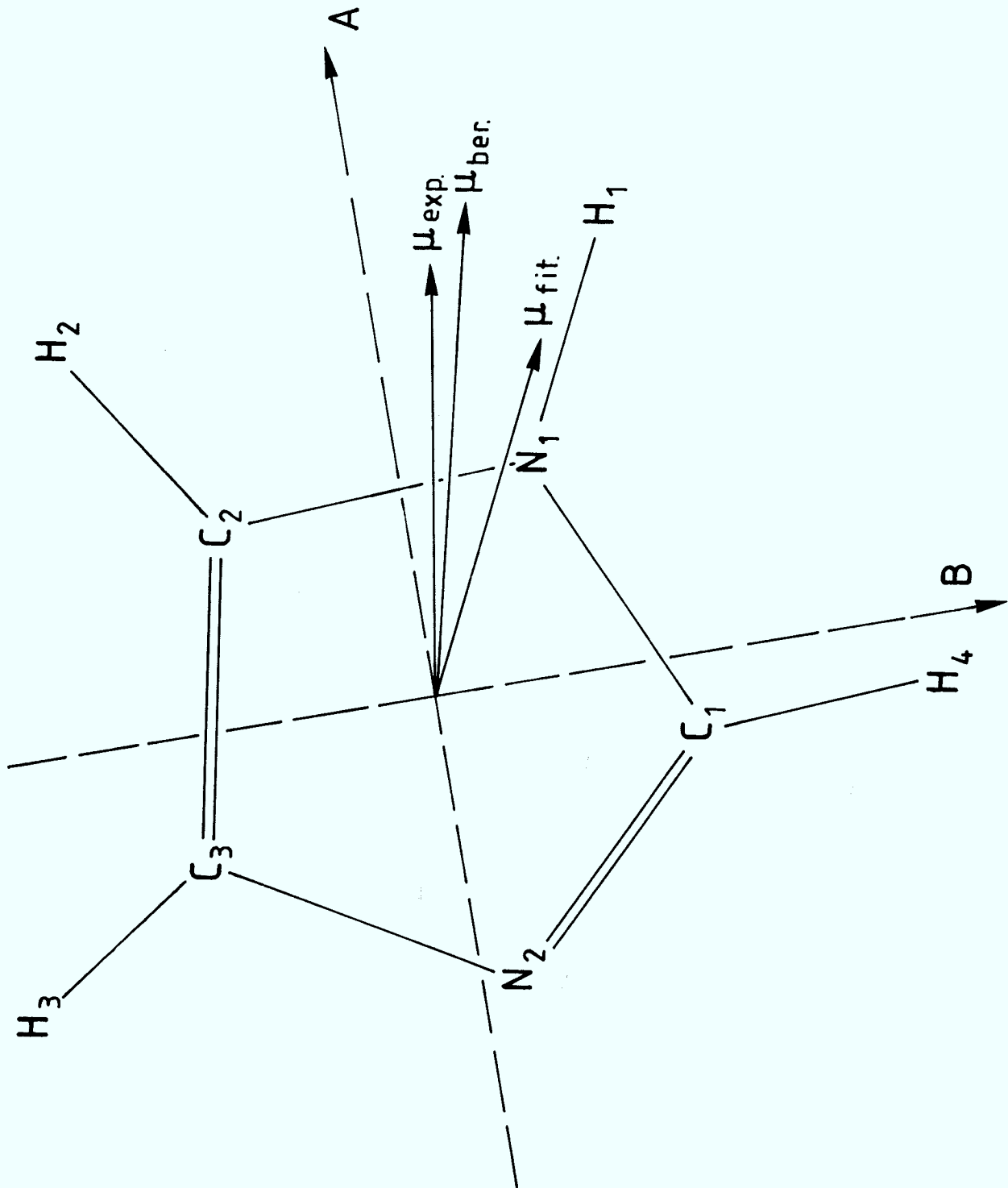


Abb. 30: Monopole und Dipole im Naphthalin

Abb. 31:
Gesamtdipolmomente
im Imidazol



Molekülebene steht, besitzt das Dipolmoment keine Komponente. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung ist relativ gut. Abb. 31 zeigt diesen Sachverhalt einmal noch einmal graphisch dargestellt.

Um zu erfahren, wie sich Monopole und Dipole beim Einbau des freien Moleküls in den Kristallverband ändern, wurden diese Werte nach dem CNDO/2-Verfahren für zwei Moleküle in Kristallpositionen berechnet. Abb. 32 zeigt das Ergebnis. Die Änderungen, die sich gegenüber dem freien Molekül ergeben, sind so gering, daß man sagen kann, Monopole und Dipole ändern sich beim Einbau des Moleküls in den Kristallverband nicht. Abb. 32 gibt auch ein anschauliches Bild vom Zustandekommen der Wasserstoffbrückenbindung, obwohl die Darstellung der Moleküle sehr schematisch ist und in Wahrheit ihre Molekülebenen entlang der Achse der Wasserstoffbrücken etwa 62° gegeneinander verdreht sind. Die Atome $N_1 - H_1$ bilden einen Dipol durch die auf ihnen lokalisierten ungleichnamigen Ladungen. Dieser Dipol wechselwirkt mit dem Dipol auf N_2 , der durch Hybridisierung zustandekam.

Die Wechselwirkungsenergie von Monopolen und Dipolen berechnet man nach

$$V_{MM} = \frac{1}{2} \sum'_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (11)$$

$$V_{MD} = \frac{1}{2} \sum'_{ij} \left(q_i \frac{\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} - q_j \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \right) \quad (12)$$

$$V_{DD} = \frac{1}{2} \sum'_{ij} \left(\frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right) \quad (13)$$

Hierbei sind

$\vec{m}_i$ die Dipole

q_i die Monopole

$\vec{r}_{ij}$ die Abstandsvektoren zwischen den Atomen, auf denen Monopole und Dipole sitzen

$\sum'$ bedeutet, daß die Summation über $i = j$ verboten ist

Summiert man die Monopole, die auf den Atomen eines Moleküls sitzen, so erhält man Null. Ebenso heben sich auch die Dipole der Moleküle einer Elementarzelle heraus. Der gesamte Kristall ist also elektrisch neutral und besitzt kein Dipolmoment.

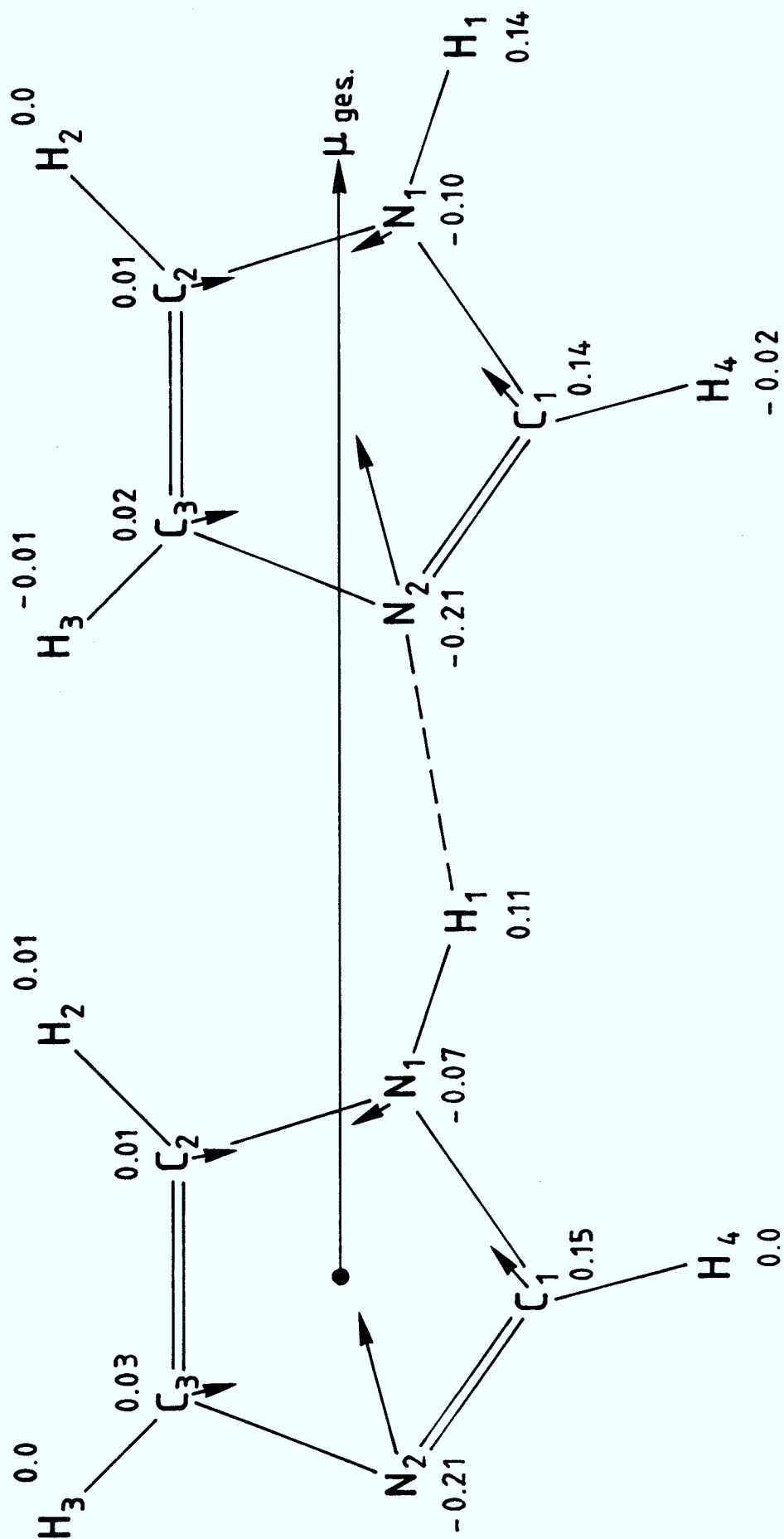


Abb. 32: Monopole und Dipole in zwei Imidazolmolekülen, die über eine Wasserstoffbrücke verbunden sind.

c.2) Summation

Die van der Waals Wechselwirkung fällt mit r^{-6} ab, die abstoßende Wechselwirkung mit r^{-12} bzw. e^{-r} . Summiert man die Wechselwirkungsenergie über alle Moleküle, so werden die Beiträge der weiter entfernt liegenden Moleküle rasch verschwindend gering und vernachlässigbar. Die elektrostatischen Wechselwirkungen dagegen sind langreichweitig, sie fallen mit r^{-1} bis r^{-3} ab. Auch weit entfernt liegende Moleküle liefern noch einen erheblichen Beitrag zur Wechselwirkungsenergie. E.F. Bertaut /28/ und P.P. Ewald /29/ entwickelten Methoden, die es gestatten, im Kristall elektrostatische Wechselwirkungsenergie zu berechnen. Dabei wird die Summation im reziproken Raum durchgeführt (Bertaut) bzw. teilweise im reziproken und teilweise im Realraum (Ewald). Diese Methoden liefern korrekte Ergebnisse, wenn die Summationsgrenzen entsprechend gewählt werden. Nach der Methode von Bertaut wurde der elektrostatische Anteil der Gitterenergie eines Imidazolkristalls berechnet. Dann wurde zum Vergleich die Summation im Realraum durchgeführt. Der Radius der Kugel, innerhalb derer diese Summation ausgeführt wurde, wurde variiert von 7 Å bis 13 Å. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in der Tabelle 15 zu sehen.

Die relativ gute Konvergenz der Monopol- und Dipolanteile bei der Realraumsummation beruht auf den neutralen Einheiten. Die Summe der Ladungen innerhalb eines Moleküls ist Null, die Summe der Dipole innerhalb einer Elementarzelle ist Null. Dies kommt zur Geltung, sobald die Dimension des Moleküls bzw. der Elementarzelle gegenüber dem Abstand vom Referenzatom vernachlässigbar wird.

In Tabelle 16 sind die Sublimationsenergien einiger Alkane und Aromate aufgeführt /31/. Diese hängen nach

$$\begin{aligned} -\Delta H_G &= \Delta H_{sub} + 6 RT - pV - 3 RT \\ &= \Delta H_{sub} + 2 RT \end{aligned} \quad (14)$$

$$(ideales Gas: pV = RT)$$

mit den Gitterenergien zusammen. In Abb. 33 sind die Sublimationsenergien gegen Molekulargewichte aufgetragen. Die zu Alkanen und Aromaten gehören-

Tabelle 15

Summation der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie

Nr.	Elektrostatischer Anteil der Gitterenergie [kcal/mol]	Gitterenergie [kcal/mol]	Radius der Summations- kugel [Å]	Zahl der berücksichtigten Moleküle
1	-7.793	18.348	7	17
2	-7.180	18.462	8	31
3	-7.380	18.911	9	43
4	-7.005	18.717	10	57
5	-7.433	19.286	11	80
6	-7.526	19.409	12	93
7	-7.434	19.404	13	125
8	-7.745	19.0		

Berechnet nach Bertaut

/28/

gemessen

nach /30/

Tabelle 16

Sublimationsenergien einiger Alkane und Aromate

	Summenformel	Sublimations- energie [kcal/mol]	Molekular- gewicht [g/mol]
Alkane			
Methan	C_1H_4	2.2	16
Ethan	C_2H_6	4.9	30
Propan	C_3H_8	6.81	44
Butan	C_4H_{10}	8.57	58
Pentan	C_5H_{12}	10.03	72
Hexan	C_6H_{14}	12.14	86
Heptan	C_7H_{16}	13.83	100
Oktan	C_8H_{18}	16.27	114
Aromate			
Benzol	C_6H_6	10.7	78
Naphthalin	$C_{10}H_8$	17.3	128
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	24.4	178
Imidazol	$C_3N_2H_4$	17.8	68

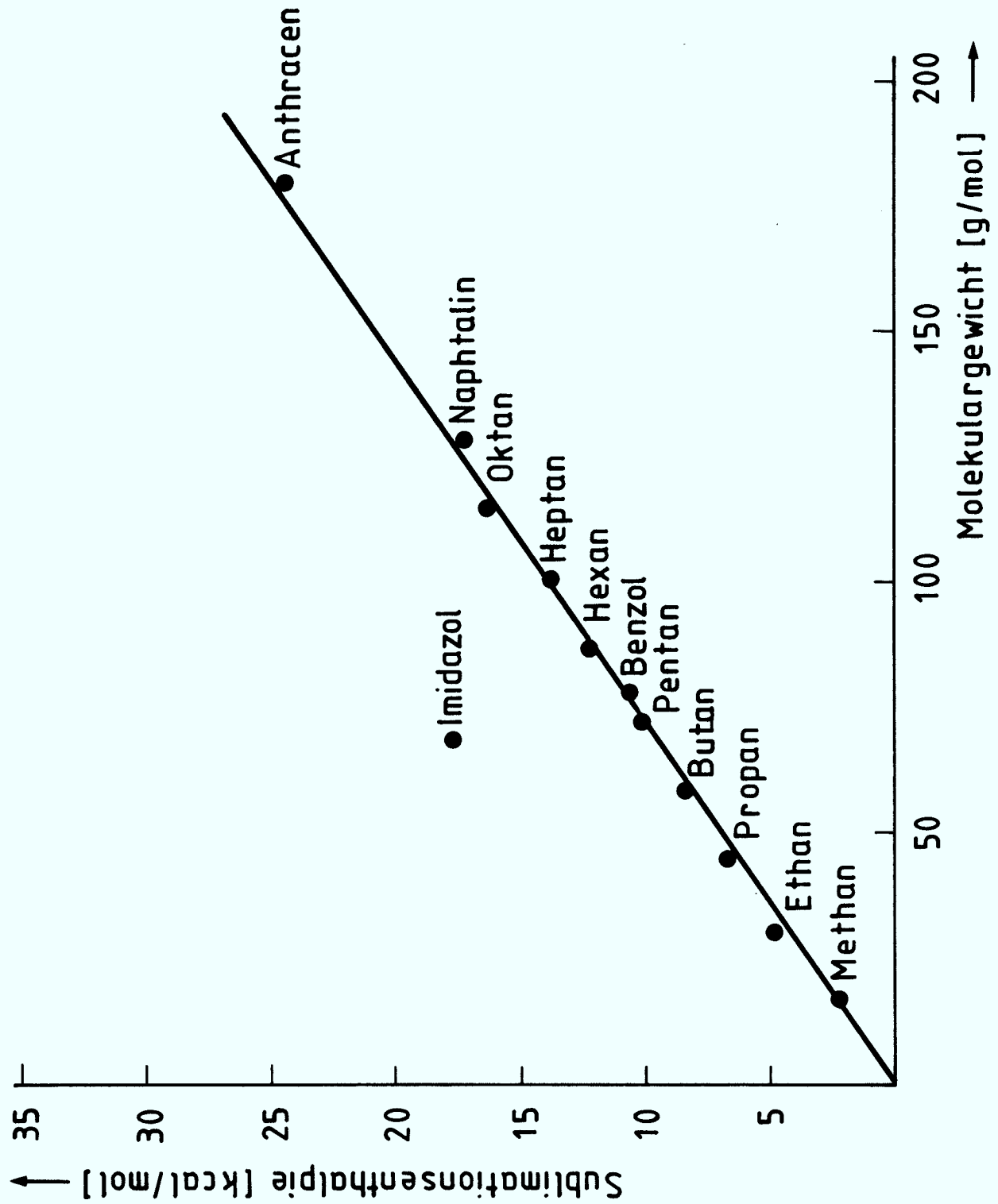


Abb. 33: Zusammenhang zwischen Sublimationsenthalpie und Molekulargewicht

den Punkte, deren Moleküle nur durch van der Waals Wechselwirkungen aufeinander einwirken, lassen sich erstaunlich gut durch eine Gerade verbinden. Imidazol liegt außerhalb dieser Geraden. Der Unterschied zwischen der Sublimationsenergie, die ein van der Waals Molekül gleichen Molekulargewichtes hätte, und der Sublimationsenergie des Imidazol kann als Hinweis auf den elektrostatischen Anteil der Sublimationsenergie genommen werden. Aus der Zeichnung läßt sich ablesen, daß dieser Anteil

8.2 kcal/mol

beträgt. Er stimmt gut mit den berechneten Werten aus Tabelle 15 überein.

7 POTENTIALPARAMETER

Mit dem oben beschriebenen Kräftemodell wurde das CRASH-Programm von G.S. Pawley erweitert. Zunächst wurden die speziellen, nur der Wasserstoffbrücke zugeordneten Potentiale, hinzugefügt. Die Monopole wurden auf den Atomen zentriert. Die atomaren Dipole, die sowohl einen Betrag als auch eine Richtung haben, wurden simuliert, indem zwei entgegengesetzt geladene Atome in geringem Abstand angenommen wurden, von denen das eine mit einem realen Atom des Imidazolmoleküls zusammenfiel. Dem anderen Atom wurde die Masse Null gegeben. Durch ihre Ladung und Position stellen sie den Dipol dar. Dadurch konnte der Atom-Atom-Formalismus des CRASH-Programmes, der auf winkelunabhängigen isotropen Potentialen beruht, unverändert übernommen werden. Das so modifizierte CRASH-Programm (Quelltext: Anhang V) war in der Lage, Energieeigenwerte und Eigenvektoren für verschiedene Wellenvektoren zu berechnen. Aus den Eigenvektoren wurden dynamische Strukturfaktoren bestimmt. Das Programm wurde ebenfalls benutzt, um unter Verwendung eines Minimalisierungsprogrammes die Parameter des Kräftemodells an die Meßdaten anzupassen. Als Minimalisierungsroutine wurde das Programm MINUIT der CERN Library verwendet. Die Übereinstimmung der Rechnung mit der Messung wurde bewertet durch das Least-Square-Signal.

$$F = \sum_i^N W_i (\mu_{obs}^i - \mu_{cal}^i)^2 \quad (15)$$

Die Werte μ^i umfassen die Gitterenergie, die Kristallstruktur und die Phononenfrequenzen. Die W_i sind Gewichtungsfaktoren.

Das Programm CRASH verändert die Kristallstruktur, so daß alle Atome im Minimum der Potentialfunktion sitzen. Dieses Vorgehen steht im Gegensatz zu dem bei einfacheren Strukturen üblichen Verfahren, das bei festgehaltener Struktur die Parameter des Kräftemodells gewissen Nebenbedingungen (Stabilitätskriterien) unterwirft. Diese Nebenbedingungen gestalten sich jedoch bei einem komplizierteren System - wie dem vorliegenden - derart inpraktikabel, daß es günstiger ist, Statik und Dynamik gemeinsam zu fitten.

Zahlreiche Arbeiten beschreiben die Ableitung von Parametersätzen für Buckingham-Potentiale. Besonders die Arbeitsgruppen um A.I. Kitaigorodskii /23, 31-33/ und D.E. Williams /34-36/ haben Parametersätze erarbeitet,

die mit Erfolg auf eine Vielzahl von Substanzen anwendbar sind. Zur Ableitung der Parameter benutzten die Autoren gemessene physikalische Größen wie Kristallstruktur, Sublimationsenergie, Virialkoeffizienten, Viskosität. An diese Größen wurden die Parameterwerte angepaßt. Die Substanzklassen, für die die Parametersätze abgeleitet wurden, waren aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, molekularer Stickstoff und Sauerstoff, Stickstoffoxide, alles Substanzklassen also, in denen keine großen Elektronegativitätsdifferenzen auftreten. Die Atome sind annähernd neutral, und kleine atomare Dipole werden durch die hohe Symmetrie ausgeglichen (Tabelle 13).

Es wurde angenommen, daß die Varianz dieser über die verschiedensten Substanzen gemittelten Parameter klein ist gegenüber dem Parameter selbst, und man so zu einer Art universellen Parameter gelangt. Dieser geringen Varianz liegt die Erwartung zugrunde, daß sich die molekulare Elektronendichte additiv aus mehr oder weniger universellen atomaren Elektronendichten zusammensetzt.

Imidazol jedoch ist eine Substanz, die mit den gewöhnlichen Aromaten nicht vergleichbar ist. Der Grund dafür ist die starke Elektronegativität der Stickstoffe gegenüber Kohlenstoff und Wasserstoff sowie die niedrige Symmetrie des Fünfringes. Für die darin auftretenden Atompaare braucht man einen eigenen Parametersatz, und außerdem empfiehlt es sich, die ausgezeichneten Atompaare der Wasserstoffbrücke gesondert zu behandeln. Um diese Parameter zu erhalten, wurde die Minimalisierungsroutine verwendet.

Es war wichtig, die Minimalisierung mit einem sinnvollen Parametersatz zu beginnen. Für die Berechnung der Dispersionskurven im Imidazol wurden die Parameter für die Buckingham-Potentialfunktion zunächst den Arbeiten /37, 38/ entnommen. Die Parameter für die Atompaare C-N und N-H, die in diesen Arbeiten nicht erscheinen, wurden nach der Regel für das geometrische Mittel, z.B.

$$A_{N-C} = (A_{N-N} \cdot A_{C-C})^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

gebildet /36/. Für die speziellen Wasserstoffbrückenpotentiale wurde in Ermangelung gezielter Informationen die Sonderstellung zunächst aufgehoben. Es wurden hier die Parameter für normale N-H bzw. N-N Atompaare verwandt. Über die Monopole und Dipole und ihre Berechnung wurde bereits in 6 c)

Tabelle 17

Parameter des Kräftemodells

Die mit * gekennzeichneten Parameter sind zur Wasserstoffbrücke rotiert Buckingham-Parameter

Atompaar	$A \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \text{Å}^6 \right]$		
	Start	Fit	Prozentuale Änderung
C-C	876.0	1422.8	47.6
C-N	562.0	326.3	53.1
C-H	132.0	161.7	20.2
N-N	361.0	73.2	132.6
N-H	85.0	84.0	1.2
H-H	20.0	18.0	10.5
N...H*	85.0	378.9	126.7
N...N*	361.0	132.8	92.4
	$B \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$		
	Start	Fit	Prozentuale Änderung
C-C	27116.0	41949.0	43.0
C-N	70591.0	46426.0	41.3
C-H	6378.0	9572.7	40.0
N-N	184310.0	145190.0	23.7
N-H	16603.0	3296.8	133.7
H-H	1500.0	520.4	97.0
N...H*	16603.0	24878.0	40.0
N...N*	184310.0	241930.0	27.0
	$\alpha \left[\text{Å}^{-1} \right]$		
	Start	Fit	Prozentuale Änderung
C-C	3.16	3.16	0.0
C-N	3.51	3.51	0.0
C-H	3.43	3.43	0.0
N-N	4.04	4.04	0.0
N-H	3.86	3.86	0.0
H-H	3.70	3.70	0.0
N...H*	3.86	4.56	16.6
N...N*	4.04	4.04	0.0

Fortsetzung Tabelle 17

Dipolmomente		μ_i [Debyes]		
Atom		Start	Fit	Änderung
C ₁	X	0.290	-0.089	377.1
	Y	0.280	0.698	85.5
	Z	-0.153	0.146	8542.9
C ₂	X	-0.165	-0.181	9.2
	Y	-0.428	-1.389	105.8
	Z	-0.192	0.289	991.8
C ₃	X	-0.037	-0.002	179.5
	Y	-0.211	-0.008	185.4
	Z	-0.181	-0.004	191.4
N ₁	X	0.033	0.100	100.8
	Y	-0.004	0.001	333.3
	Z	0.078	0.100	24.7
N ₂	X*	1.184	1.216	2.7
	Y*	0.399	0.688	53.2
	Z*	-1.468	-1.451	1.2

bzw. Anhang I gesprochen. Tabelle 17 zeigt den Parametersatz, den die Minimierungsroutine als Startwert erhielt im Vergleich zu dem angepaßten Parametersatz, mit dem die Dispersionskurven Abb. 16, 18, 20 berechnet wurden. Die Ladungen, die nicht variiert wurden, sind nicht in dieser Tabelle aufgeführt. Sie können der Abb. 28 entnommen werden. Nach /39/ läßt sich die Buckingham-Potentialfunktion (6) in folgende Form umschreiben:

$$V(r) = \varepsilon (m-1)^{-1} \cdot [\exp(6m) \exp(-6m r/r^0) - m(r^0/r)^6] \quad (17)$$

Dabei werden die Parameter auf folgende Art definiert:

$$A = \varepsilon m r^0{}^6 (m-1)^{-1}$$

$$B = \varepsilon (m-1)^{-1} \cdot \exp(6m)$$

$$\alpha = \frac{6m}{r^0}$$

Die neuen Parameter r^0, ϵ bedeuten die Position des Potentialminimums und den zugehörigen Energiewert, d.h. die Tiefe des Minimums der Potentialfunktion. Der Parameter m ist ein Maß für die Steilheit des abstoßenden Teils des Potentials.

Aus der Literatur ist eine Anzahl Parametersätze bekannt, die einen gewissen Anspruch auf Universalität erheben. Rechnet man die Buckingham-Parameter aus Tabelle 17 und jene Parametersätze in die durch Gl. (17) beschriebenen neuen Parameter um, so kann man auf anschaulicher Basis Vergleiche anstellen und Aufschluß darüber erhalten, wie sinnvoll die durch die Anpassung an die Meßdaten gewonnenen Werte sind.

Tabelle 18 zeigt die umgerechneten neuen Parameter. Dabei fehlen die Parameter der Wasserstoffbrückenatompaare. Sie werden später gesondert betrachtet. Die in der Literatur veröffentlichten Parametersätze sind untereinander kaum vergleichbar. Während Kitaigorodskii et al. nur die Position des Minimums des Potentials variierten, verändern andere Autoren alle drei Parameter, um die unterschiedlichen Potentiale zwischen verschiedenen Atompaaren zu beschreiben. Wie oben bereits dargelegt, müssen die Parameter von Substanzklasse zu Substanzklasse verschieden sein. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die an die Meßwerte angepaßten Parameter, so erscheinen sie durchaus vernünftig. Im Imidazol nämlich ziehen die elektronegativen Stickstoffatome Elektronen an sich. Dabei steigt der Wert für den Stickstoff-Ionenradius. Die Radii der anderen Atome dagegen müßten sinken. Tabelle 18 zeigt, daß sich dieses grob vereinfachende Bild durchaus anwenden läßt. Der r^0 -Wert steigt für das N-N Paar an und sinkt für das H-H Paar. Solche einfachen Überlegungen lassen sich allerdings auf die Potentialparameter gemischter Atompaare nicht mehr anwenden.

Die Anfangswerte der Potentialparameter /37, 38/ wurden für die Substanzen Ethylen und Stickstoff abgeleitet, Substanzen also, in denen keine großen Elektronegativitätsdifferenzen auftreten. Auch in den Substanzen, für die die in Tabelle 18 aufgeführten Parameter abgeleitet wurden, enthalten keine Atome, die zu großen Elektronegativitätsdifferenzen führen, mit Ausnahme von /39/. Hier wurde von Righini et al. Ammoniak NH_3 bzw. ND_3 untersucht. Im Ammoniak treten Wasserstoffbrücken auf, die N-H-Bindung im Molekül ist stark polarisiert. Entsprechend ist auch der r^0 -Wert für das N-N Paar groß.

Tabelle 18

Nach Gl. (17) umgerechnete Potentialparameter.
Die letzte Spalte enthält die Substanz, für die Parameter abgeleitet wurden.

Atompaar	$\epsilon \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$	$r^0 \left[\text{\AA} \right]$	$x = 6 \text{ m}$	Substanz
Parametersatz Kitaigoradskii /23/, Mirskaya /33/				
C-C	0.0720	3.77	13.5	Kohlenwasserstoffe
C-N	0.0720	3.67	13.5	
C-H	0.0720	3.28	13.5	
N-N	0.0720	3.57	13.5	N ₂ O-Kristall
N-H	0.0720	3.15	13.5	
H-H	0.0720	2.78	13.5	
Parametersatz Williams /35/				
C-C	0.1012	3.86	13.9	Aromate und Aliphate
C-H	0.0495	3.29	12.1	
H-H	0.0098	3.37	12.6	
Parametersatz Williams /36/				
C-C	0.0362	3.92	14.1	Aromate und Aliphate
C-H	0.0189	3.54	13.0	
H-H	0.0096	3.18	11.9	
Parametersatz Mackenzie et al. /41/				
C-C	0.0419	4.14	13.8	Naphthalin
C-H	0.0456	3.48	13.7	
H-H	0.0592	2.80	13.4	
Parametersatz Kjems, Dolling /42/				
N-N	0.0601	3.80	13.6	N ₂ , α -Phase
Parametersatz Righini et al. /39/				
N-N	0.1281	4.21	11.4	NH ₃ und NO ₃
N-H	0.0153	3.73	11.7	
H-H	0.0098	3.13	11.9	
Parametersatz Tabelle 17				
C-C	0.1191	3.92	12.4	Ethylen N ₂ , α -Phase γ -Phase
C-N	0.0854	3.96	13.9	
C-H	0.0332	3.56	12.2	
N-N	0.0845	3.71	15.0	
N-H	0.0239	3.55	13.7	
H-H	0.0078	3.30	12.2	
Parametersatz nach Anpassung				
C-C	0.2089	3.88	12.3	Imidazol
C-N	0.0450	4.03	14.2	
C-H	0.0333	3.70	12.7	
N-N	0.0082	4.31	17.4	
N-H	0.1504	2.45	9.5	
H-H	0.0270	2.50	9.3	

Die van der Waals Wechselwirkung und die abstoßende Wechselwirkung der Atompaare in der Wasserstoffbrückenbindung wird durch zwei Potentialfunktionen beschrieben, eine für jedes Atompaar. Dies erscheint sinnvoll wegen der Geometrie der Wasserstoffbrücke. Denn nach /16/ ist die Wasserstoffbrücke gewinkelt (vgl. Tabelle 7). Durch zwei Potentialfunktionen wird insbesondere die Quersteifigkeit der Wasserstoffbrücke besser beschrieben. In Tabelle 19 sind noch einmal die berechneten und gemessenen Γ -Punkt Moden aufgeführt. Daneben ist angegeben, um welche Bewegung es sich bei den Moden handelt. Angegeben sind jeweils die Richtungen bzw. Rotationsachsen, in welchen die Bewegung die größte Komponente hat. Rotationen um Achsen senkrecht zur Wasserstoffbrücke beanspruchen deren Transversalfeder am stärksten. Doch solche Moden werden durch die Rechnung hervorragend reproduziert.

Die Dispersionskurven lassen sich nun entwirren. Dies soll am Beispiel der $\langle 001 \rangle$ Richtung gezeigt werden. In Abb. 34 sind noch einmal die translatorischen Dispersionskurven gezeigt wie in Abb. 27. Diesmal sind die Anticrossings weggelassen. Die Zweige, die ihrer Schwingungsform nach zusammengehören, sind durchgezeichnet. Es treten drei Paare von Kurven auf, die durch die gesamte Zone zu verfolgen sind. Da ist zunächst das Paar, das einer Schwingung in Richtung der Kette der Wasserstoffbrücken entspricht (durchgezogene Linien). Im unteren Zweig dieses Paares schwingen die beiden Ketten der Elementarzelle in Phase, beim oberen Zweig schwingen sie außer Phase. Am Zonenrand (halbierte Elementarzelle, verdoppelte Brillouin-Zone) beobachtet man die Streckschwingung der Wasserstoffbrücke. Das nächste Paar von Kurven (gestrichelte Linien) beinhaltet die Schwingung senkrecht zur Wasserstoffbrückenkette innerhalb der Kettenebene (b,c-Ebene). Und beim dritten Paar (punktierte Linien) läuft die Schwingungsbewegung senkrecht zur Kette und senkrecht zur Kettenebene. Zu jedem Paar gehört eine akustische Kurve, die bei $q = 0$ und $\omega = 0$ beginnt. In den akustischen Kurven schwingen benachbarte Ketten in Phase.

Diesem Bild lassen sich nun die rotatorischen Dispersionskurven überlagern. Auch hier treten drei Paare von Kurven auf, die der Rotation um drei verschiedene Achsen entsprechen. Da ist zunächst die Rotation um die Achse der Wasserstoffbrücken, die c-Achse. Bei dieser Bewegung wird die Längsfeder der Wasserstoffbrücke nicht beansprucht. Die Rotationsachse besitzt ein kleines Trägheitsmoment. Die Kurven, die zu dieser Schwingungsform gehören, liegen im mittleren Frequenzbereich. Die kleinen rotatorischen

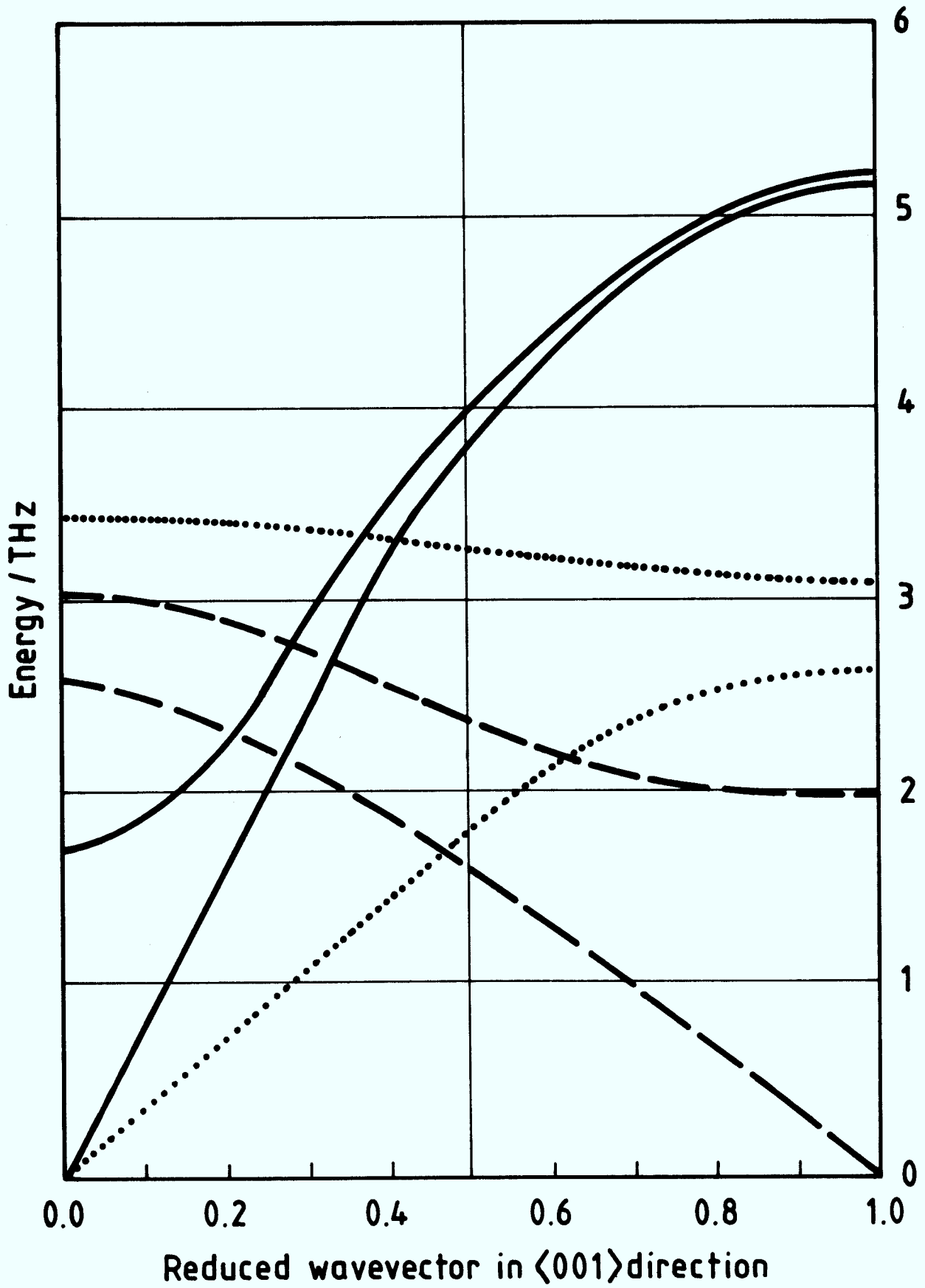


Abb. 34: Translatorische Dispersionskurve ohne Anticrossings

Tabelle 19

Berechnete und gemessene Γ -Punkt Moden sowie deren Schwingungsform. Für die rotatorischen Moden ist die Rotationsachse angegeben. Diese wird in einem Koordinatensystem dargestellt, deren x-Komponente senkrecht auf der Molekülebene steht und deren y-Komponenten parallel zur c-Achse liegt. Die z-Komponente bildet mit x und y ein orthogonales System.

ω_{ber}	[THz]	ω_{gem}	Schwingungsform			
Ag						
1.44		1.65	Trans		<001>	
2.19		2.0	Rot	5	1	1
2.51		2.4	Trans		<010>	
2.9		3.12	Rot	1	-5	-1
3.41		3.25	Trans		<100>	
4.53		4.6	Rot	1	1	-5
Bu						
0.0		0.0	Trans		<100>	
0.0		0.0	Trans		<001>	
1.81		1.85	Rot	5	0	1
2.97		2.87	Trans		<010>	
3.51		3.6	Rot	0	-5	-1
4.41		4.35	Rot	-1	-1	5
Bg						
1.63		1.8	Trans		<010>	
2.31		2.2	Trans		<100>	
2.97		2.95	Rot	-3	1	3
3.72		3.6	Rot	-1	-5	0
4.55		4.65	Rot	-4	0	-3
5.3		5.3	Trans		<001>	
Au						
0.0		0.0	Trans		<010>	
2.39		2.13	Rot	-2	-1	4
2.96		2.8	Rot	1	-4	-1
3.31		3.4	Trans		<100>	
4.25		4.35	Rot	4	0	3
5.34		5.45	Trans		<001>	

Frequenzen gehören zu den Schwingungsformen, bei denen die Rotationsachse senkrecht zur Molekülebene liegt. Diese Rotationsachse besitzt ein großes Trägheitsmoment, das die Frequenzen in den niedrigen Bereich schiebt, obwohl bei dieser Schwingungsform die Wasserstoffbrücke beansprucht wird. Das dritte Paar der rotatorischen Kurven schließlich entspricht der Schwingung um eine Rotationsachse senkrecht zur Wasserstoffbrücke, die aber in der Ebene des Moleküls liegt. Das Trägheitsmoment, das zu dieser Rotationsachse gehört, ist klein.

Tabelle 20

Berechnete Rotationskonstanten und Trägheitsmomente
von deuteriertem Imidazol

Hauptträgheitsachse	Rotationskonstante [MHz]	Trägheitsmoment [amu · Å ²]
A	8363.8	60.41
B	7902.5	63.94
C	4063.5	124.34

Die Lage der Hauptträgheitsachsen A, B ist in Abb. 31 zu sehen. Die Achse C ist senkrecht zur Molekülebene. Während am Γ -Punkt die Moleküle noch nahezu rein um eine der oben beschriebenen Rotationsachsen Bewegungen ausführen, sind am Zonenrand der erweiterten Brillouinzone die Rotationsachsen um ca. 45° um die Wasserstoffbrückenbindung gedreht (siehe Tabelle 19). Fügt man alle oben beschriebenen Kurven zusammen, so erhält man Abb. 35. Die rotatorischen Modenpaare sind als schraffierte Bänder dargestellt. Damit ist das Gewirr von 12 Dispersionszweigen verständlicher geworden.

Um das Buckingham-Potential der Wasserstoffbrücken zu erhalten, muß man die Einzelpotentiale für die Paare N...H und N...N addieren. Abb. 36 zeigt den Verlauf des summierten Potentials

$$\begin{aligned}
 V(r_{N\dots N}) = & - \frac{A_{N\dots H}}{(r_{N\dots H} - 1.045)^6} - \frac{A_{N\dots N}}{(r_{N\dots N})^6} \\
 & + B_{N\dots H} \exp(-\alpha_{N\dots H} (r_{N\dots H} - 1.045)) \\
 & + B_{N\dots N} \exp(-\alpha_{N\dots N} r_{N\dots N})
 \end{aligned} \quad (18)$$

mit den gefitteten Parametern aus Tabelle 17. Die Abstände innerhalb der Wasserstoffbrücke sind Tabelle 7 zu entnehmen. Ebenfalls eingezeichnet ist der Verlauf einer Parabel, deren zweite Ableitung der Kraftkonstanten der Wasserstoffbrückenstreckschwingung entspricht.

$$\begin{aligned}
 1 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}} &= 143.54 \frac{\text{kcal}}{\text{mol Å}} \\
 V(r) &= 23.76 r^2
 \end{aligned} \quad (19)$$

Die Buckingham-Potentialkurve ist flacher als die Parabel. Die aus ihr berechnete Kraftkonstante ist kleiner als 0.33 mdyn/Å. Das Minimum der Po-

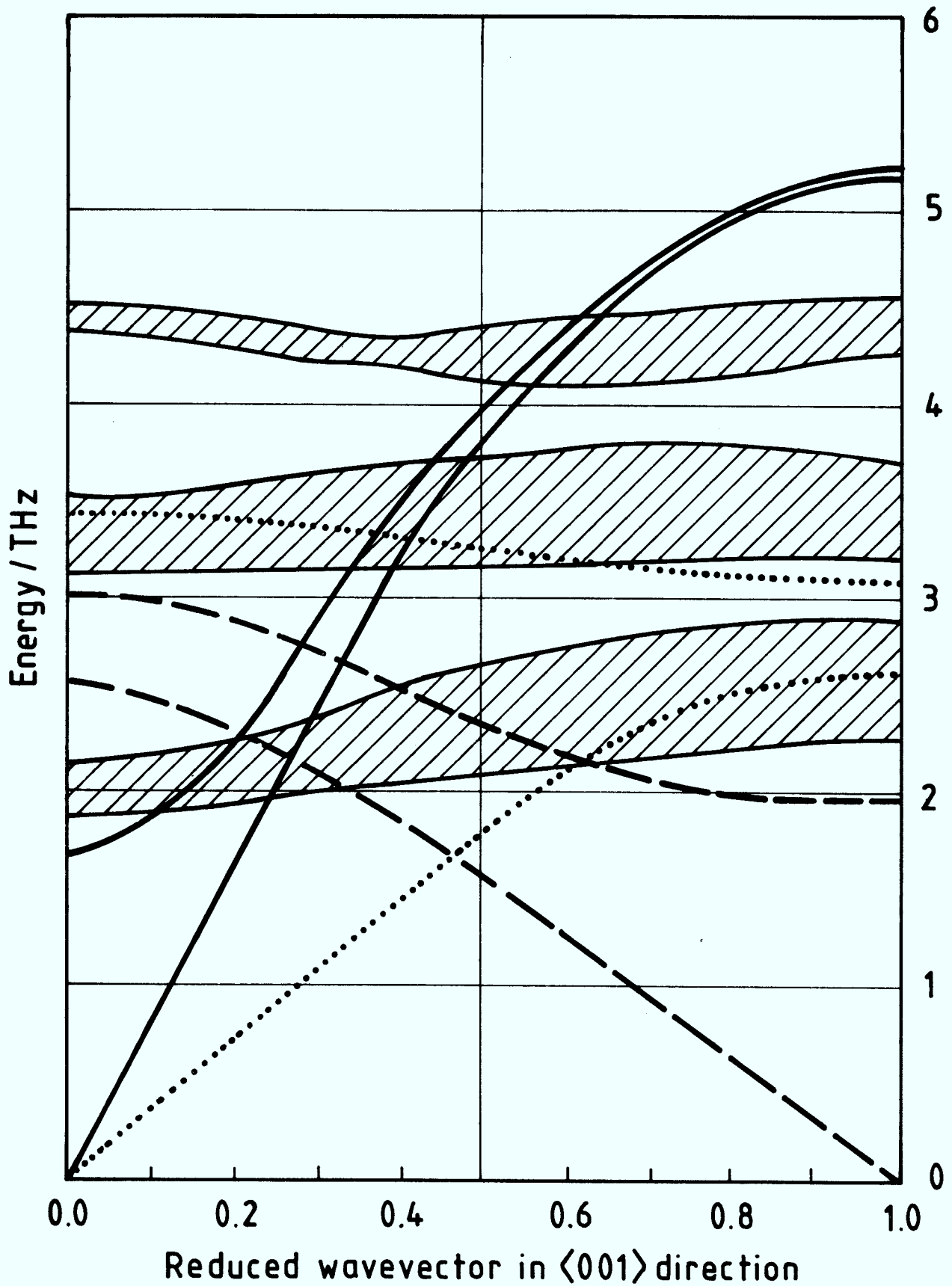


Abb. 35: Zusätzlich zu den translatorischen Dispersionskurven sind die Bereiche, in denen rotatorische Moden auftreten, schraffiert eingezeichnet.

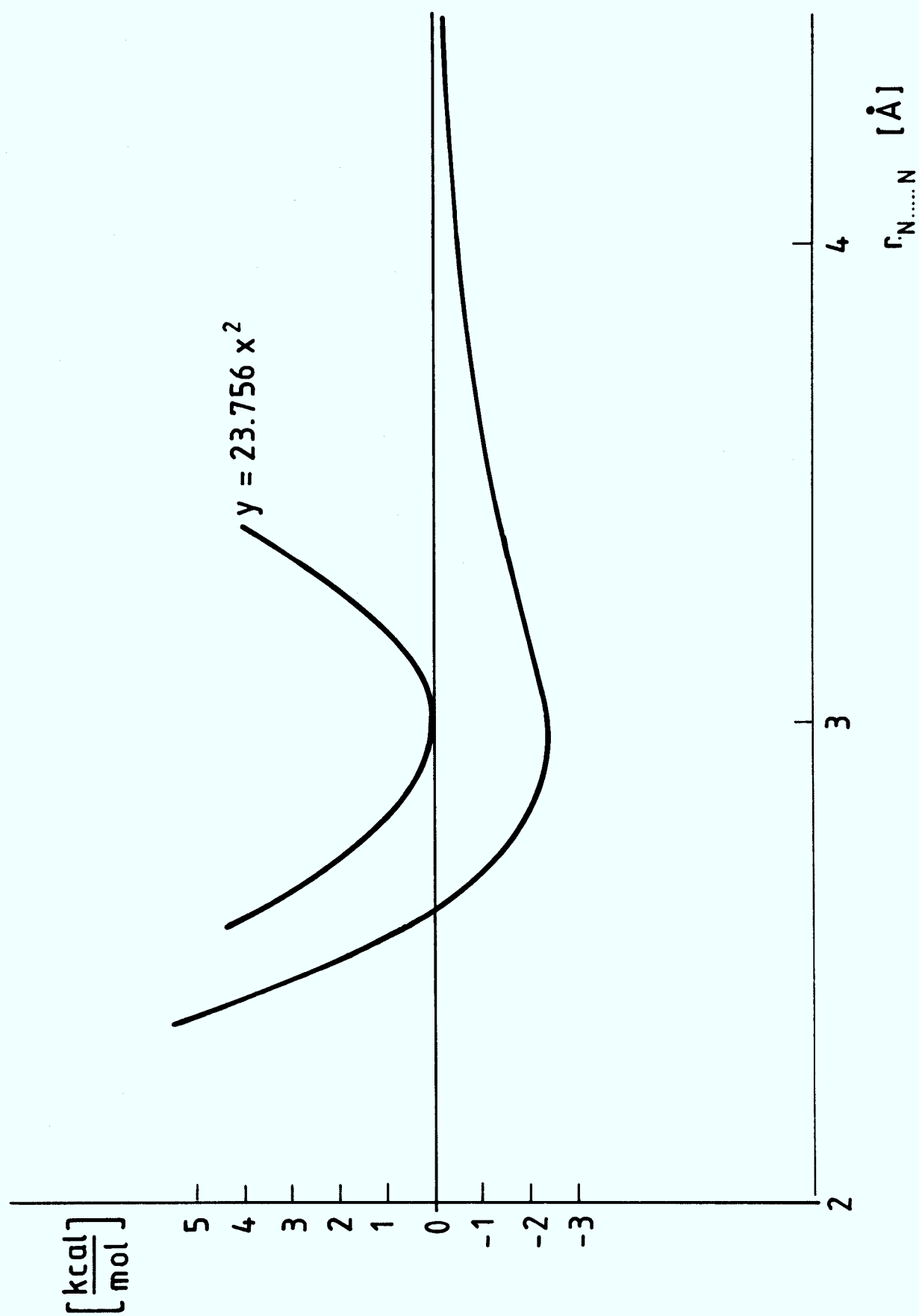


Abb. 36: Buckingham-Potential der Wasserstoffbrücke

tentialkurve liegt bei $2.97 \text{ \AA}$. Berechnet man an dieser Stelle die zweite Ableitung des Potentials mit den Werten aus Tabelle 17, so erhält man eine Kraftkonstante von

$$0.13 \text{ mdyn/\AA}.$$

Die Wasserstoffbrücke läßt sich also nicht nur durch den speziellen Potentialansatz beschreiben. Die elektrostatischen Wechselwirkungen sind zur Beschreibung der Wasserstoffbrücke ebenfalls erforderlich.

8 ZUSAMMENFASSUNG

Imidazol ist ein organisches Molekül, ein aromatischer Fünfring, der die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthält. Zwischen den Imidazolmolekülen bilden sich Wasserstoffbrücken, an denen nur die Partner Stickstoff und Wasserstoff beteiligt sind. Diese Wasserstoffbrücken sind im Imidazolkristall ungefähr linear angeordnet. Diese beiden Tatsachen machen Imidazol zu einer ausgezeichneten Modells substanz zur Erforschung der Wasserstoffbrücke. Kenntnisse über die Natur der Wasserstoffbrücke sind von großer Bedeutung, denn die wichtigsten Lebensvorgänge beruhen auf dem Knüpfen und Trennen von Wasserstoffbrücken.

In dieser Arbeit wurde die Gitterdynamik von Imidazol untersucht. Mittels inelastischer kohärenter Neutronenstreuung wurden die Dispersionskurven bei 10 K gemessen. Dazu stand ein volldeuterierter Imidazoleinkristall zur Verfügung. Die Messungen wurden durchgeführt an Dreiachsenspektrometern am Forschungsreaktor DIDO in Jülich und am Hochflußreaktor des Institutes Laue Langevin (ILL) in Grenoble.

In den Hauptsymmetrierichtungen $\langle 100 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$ wurden von den 24 zu erwartenden Dispersionszweigen 22 vollständig ausgemessen, die übrigen ansatzweise. In der Richtung $\langle 010 \rangle$ wurden 10 Zweige gemessen. Die RAMAN-Spektroskopie wurde hinzugezogen, um die Γ -Punkt Moden zu untersuchen. Die Kombination der Extinktion für RAMAN-Streuung mit der Intensität von Neutronenstreuung ermöglichte eine Symmetrieklassifizierung der Moden am Γ -Punkt. Dabei wurden die Moden den vier Darstellungen der Punktgruppe C_{2h} zugeordnet. Die Kraftkonstante für die Streckschwingung der Wasserstoffbrücke konnte bestimmt werden. Sie beträgt $0.33 \text{ m dyn}/\text{\AA}$.

Ein Kräftemodell wurde entwickelt zur Beschreibung der intermolekularen Atom-Atom Atomwechselwirkungen im Imidazol, mit dessen Hilfe die Dynamik des Kristalls berechnet werden konnte. In einer Minimalisierungsroutine wurden die Parameter des Kräftemodells an die Meßkurven angepaßt.

Das Kräftemodell beinhaltet zunächst die van der Waals Wechselwirkung, die darauf beruht, daß durch Ladungsfluktuation in der Elektronenhülle eines Atoms ein momentaner Dipol entsteht, der wiederum in der Elektronenhülle eines Nachbaratoms einen Dipol induziert. Dann wird die abstoßende Wechsel-

wirkung berücksichtigt, hervorgerufen durch Überlappung besetzter Orbitale von Atomen verschiedener Moleküle. Diese beiden Arten der Wechselwirkung werden durch Buckingham-Potentialfunktionen beschrieben, die für jedes Atompaar einen Parametersatz enthalten.

Zusätzlich zu diesen Wechselwirkungen, die in allen Substanzklassen auftreten, wirken im Imidazol noch Kräfte ionischer Natur. Die Ursache dieser Kräfte liegt in der großen Elektronennegativitätsdifferenz zwischen Stickstoff und den übrigen Atomsorten im Molekül. Dadurch ziehen die Stickstoffatome Elektronendichte an sich und polarisieren die Bindungen. So kommen an den Orten der Atome Monopole zustande. Die Ladung an den Atomen hält sich durch Hybridisierung bevorzugt in einer Raumrichtung auf, wodurch atomare Dipole gebildet werden. Die Folge der Wechselwirkung von Monopolen und Dipolen ist die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu den Nachbarmolekülen. Zahlenmäßig wurden die Monopole und Dipole erfaßt durch das quantenmechanische Verfahren CNDO/2, das die Ladungsverteilung in einem Molekül mit großer Genauigkeit berechnen kann. Starke Monopole und Dipole sitzen nach dieser Rechnung auf den Atomen, die an der Wasserstoffbrücke beteiligt sind. Die Wechselwirkungen von Monopolen und Dipolen wurden in das Kräftemodell eingebaut.

Da die Wechselwirkung unter den Atomen der Wasserstoffbrücke völlig verschieden ist von der zwischen den anderen Atomen, wurden für beide an der Wasserstoffbrücke beteiligten Atompaare N...H und N...N gesonderte Parametersätze für die Buckingham-Potentialfunktion definiert, die nur im Bereich der Brücke gelten.

Die hier entwickelte Modellvorstellung wurde in das freundlicherweise zur Verfügung gestellte CRASH-Programm von G.S. Pawley eingearbeitet, das sie in Dispersionskurven übersetzte.

Schließlich wurde das modifizierte CRASH-Programm in eine Minimalisierungsroutine eingebaut. Auf diese Weise konnten die offenen Parameter des Modells gefittet werden. Speziell für die Wasserstoffbrücke ergab die Parameterverfeinerung, daß die permanenten Multipole einen wesentlichen Anteil bei der Beschreibung der Wasserstoffbrücke haben. Denn die aus den Buckingham-Potentialfunktionen für die Atompaare der Wasserstoffbrücke mit den gefitteten Parametern berechnete Kraftkonstante der Streckschwingung der Wasser-

stoffbrücke beträgt $0.13 \text{ mdyn/\AA}$. Das ist der Anteil der van der Waals und abstoßenden Wechselwirkung zur Kraftkonstanten. Die Differenz zur gemessenen Kraftkonstanten wird durch die zweite Ableitung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie aufgebracht. Die per CNDO/2 berechneten statischen Multipolmomente stehen in guter quantitativer Übereinstimmung mit der Modellrechnung.

ANHANG I

Das CNDO-Verfahren

Das CNDO-Verfahren ist ein quantenmechanisches Näherungsverfahren, das die Bestimmung von Moleküleigenschaften zum Ziel hat. Dazu wird die Gesamtenergie des Valenzelektronensystems des entsprechenden Moleküls berechnet. Um Schwierigkeiten zu vermeiden, die durch die begrenzte Computergröße auftreten, werden weniger signifikante Beiträge zur Energie vernachlässigt und die verbleibenden Beiträge durch parameterbehaftete mathematische Ausdrücke ersetzt.

Zunächst wird die Gesamtenergie nach der "self consistent field" Methode (SCF) berechnet. Dazu werden die Molekülorbitale als Linearkombination von Atomorbitalen angenommen (LCAO). Die Atomorbitale wiederum entstammen der Valenzschale jedes Atoms des Moleküls. Sie bilden den Basissatz

$$\psi_i = \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_{\nu} \quad (20)$$

ψ_i ist ein Molekülorbital, das aus den Atomorbitalen ϕ_{ν} mit den Koeffizienten $c_{\nu i}$ gebildet wird. Mit Hilfe der SCF-Methode kann man einen Satz von Koeffizienten $c_{\nu i}$ finden, der die Gesamtenergie des Systems minimiert. Orbitalenergien ϵ_i und Koeffizienten $c_{\nu i}$ sind über die Roothaansche Gleichung miteinander verknüpft.

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (21)$$

mit dem Fock-Operator

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(c_{\mu\nu} | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (c_{\mu\lambda} | \nu\sigma)] \quad (22)$$

und dem Überlappintegral

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} d\tau \quad (23)$$

Das Resonanzintegral ist

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* \hat{H}^{core} \phi_{\nu} d\tau \quad (24)$$

Außerdem gilt für die Dichtematrix

$$\rho_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (25)$$

und das allgemeine zwei Elektronen-Wechselwirkungsintegral ist

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}^{(1)} \phi_{\nu}^{(1)} \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^{(2)} \phi_{\sigma}^{(2)} d\tau_1 d\tau_2 \quad (26)$$

Die griechischen Buchstaben werden benutzt, um die Atomorbitale des Basissatzes zu kennzeichnen.

Man startet das SCF-Verfahren mit einem beliebigen Satz von Koeffizienten $c_{\nu i}$, aus denen man die Fock-Operator-Matrix (22) bestimmt. Nun läßt sich die Säkulardeterminante

$$|\bar{F} - E \bar{S}| = 0 \quad (27)$$

lösen, deren Eigenwerte die Orbitalenergien und deren Eigenvektoren ein neuer Satz von Koeffizienten $c_{\nu i}$ ist. Mit ihnen bestimmt man eine neue Fock-Operator-Matrix usw., bis sich keine nennenswerten Änderungen mehr in Eigenwerten und Eigenvektoren ergeben.

Die Zahl der Zweizentrenintegrale (26) steigt quadratisch mit der Zahl der Atomorbitale im Basissatz. Da ihre Berechnung viel Rechenzeit braucht, ist es notwendig, Näherungen einzuführen. Die CNDO-Methode stellt ein solches System von Näherungen dar.

Die wichtigste Näherung des CNDO-Verfahrens ist die Näherung des "zero differential overlap" (ZDO). Basierend auf dem Wissen, daß die Überlappverteilung $\phi_{\mu}^* \phi_{\nu}$ sehr klein ist für $\mu \neq \nu$ folgt, daß die Wechselwirkungsintegrale, die diese Überlappverteilung beinhalten, auch sehr klein sind. Deshalb wird die Näherung gemacht

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\lambda) \quad (28)$$

Daher hat diese Methode ihren Namen (complete neglect of differential overlap).

Die übrigbleibenden Integrale werden auf einen Wert pro Atompaar reduziert, unabhängig davon, welche Basisfunktionen am Überlapp beteiligt sind.

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB} \quad (29)$$

mit ϕ_μ am Atom A
 ϕ_λ am Atom B

Die diagonalen Elemente der Resonanzmatrix werden aufgeteilt in ein- und zwei-Zentren-Beiträge. Mit ϕ_μ auf Atom A schreibt man

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} (\mu | V_B | \mu) \quad (30)$$

Dabei ist $U_{\mu\mu}$ der ein-Zentren-Beitrag

$$U_{\mu\mu} = (\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A | \mu) \quad (31)$$

und

$$\sum_{B(\neq A)} (\mu | V_B | \mu) = V_{AB} \quad (32)$$

der zwei-Zentren-Beitrag.

Eine weitere Näherung betrifft die off-diagonalen Elemente der Resonanzmatrix $H_{\mu\nu}$. Sie werden proportional den korrespondierenden Überlapp-Integralen angesetzt.

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad (33)$$

mit ϕ_μ am Atom A
 ϕ_ν am Atom B

Da die Atomorbitale auf einem Atom orthonormiert sind, gilt

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad (34)$$

mit ϕ_μ und ϕ_ν an einem Atom.

Ergänzt werden diese Näherungen durch eine Reihe von Vorschriften über die Bestimmung der Parameter β^0 , γ , V , die ausführlich in /43, 44/ nachzulesen sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das CNDO-Verfahren benutzt, um die Elektronenverteilung auf den Atomen zu berechnen. Informationen über die Elektronenverteilung erhält man aus der Dichtematrix $P_{\mu\nu}$ (Gl. 25). In Tabelle 21 ist die Dichtematrix für Imidazol zu sehen. Die Zahl der Elektronen in den Orbitalen ist unmittelbar aus der Hauptdiagonalen dieser Matrix abzulesen. Das Dipolmoment setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, einmal dem Anteil, der durch die Verteilung der Nettoladungen auf den Atomen entsteht, und zum anderen dem Hybridisierungsanteil. Dieser entsteht durch Verschiebung des Schwerpunktes der negativen Ladung aus dem Atomkern.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{chg} + \vec{\mu}_{hyb} \quad (35)$$

$$\vec{\mu}_{chg} = 2.5416 \sum_A \Delta P_{AA} \vec{r}_A \text{ [debyes]} \quad (36)$$

Dabei ist $\vec{r}_A$ der Positionsvektor des Atoms A und ΔP_{AA} die Nettoladung am Atom. Diese berechnet sich wie folgt

$$\Delta P_{AA} = Z_A - P_{AA} \quad (37)$$

Z_A ist die Kernladungszahl und P_{AA} die Summe der Elektronenzahl über alle Orbitale eines Atoms.

$$P_{AA} = \sum_{\nu}^A P_{\nu\nu} \quad (38)$$

Der Hybridisierungsanteil des Dipolmomentes ist proportional den Nebendiagonalelementen der Dichtematrix. Im Falle des Imidazols, dessen Atome nur s- und p-Orbitale besitzen, sind das die Elemente

$$P_{2s_A 2p_A}$$

zwischen den Atomorbitalen 2s und 2p am Atom A. Es sitzt also auf jedem Atom (Ausnahme Wasserstoff) ein atomares Dipolmoment, dessen eine Komponente lautet

$$(\vec{\mu}_{hyb})_x = -14.674 \cdot \sum_A \gamma_A^{-1} P_{2s_A 2p_{x_A}} \text{ [debyes]} \quad (39)$$

γ_A ist der Orbitalexponent der Valenzorbitale am Atom A (über seine Berechnung siehe /43/ S. 27). Daraus berechnet sich der Hybridisierungsanteil des Dipolmomentes nach

$$\vec{\mu}_{hyb} = \sum_A \vec{\mu}_{hyb}^A \quad (40)$$

Tabelle 21:

Dichtematrix für Imidazol
berechnet nach CNDO/2.

1	1	C	S	1	0.0393	2	-0.0236	3	-0.1102	4	0.0000	5	-0.0072	6	0.0499	7	-0.0131	8	-0.0000	9	0.0148	10	0.0074	11	-0.0525	12	0.0000
2	1	C	PX	-0.0236	0.9346	2	0.0000	-0.0068	0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0274	-0.0237	-0.0274	-0.0139	0.0139	-0.0450	-0.0000	-0.0450	-0.0477	-0.0450	-0.0477	0.0452	-0.0000	-0.0000		
3	1	C	PY	-0.1102	0.8577	3	0.0000	-0.0068	0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0310	-0.0237	-0.0274	0.0139	-0.0628	0.0000	0.0000	0.0128	0.0128	0.0469	-0.0469	-0.0660	0.0000	0.0000		
4	1	C	PZ	0.0000	0.0000	4	0.0000	-0.0000	-0.0000	1.0228	0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.2877	0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.1050			
5	2	C	S	-0.0072	0.0274	5	0.0000	0.0310	-0.0000	-0.0000	-0.0000	1.0115	-0.0788	-0.0788	-0.0788	0.0788	0.0788	-0.0000	0.3688	0.3688	0.3632	0.3424	-0.0000	-0.0000			
6	2	C	PX	0.0499	-0.0237	6	0.0000	0.0123	-0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0788	0.9490	0.9490	0.9490	0.0605	0.0605	-0.0000	-0.4331	-0.4331	-0.3174	-0.3174	-0.4303	0.0000			
7	2	C	PY	-0.1102	0.0139	7	0.0000	-0.0628	0.0000	0.0000	0.0000	0.0788	0.0605	0.0605	0.0605	0.9077	0.9077	0.0000	-0.2321	-0.2321	-0.2820	-0.2820	-0.0565	0.0000			
8	2	C	PZ	0.0000	0.0000	8	0.0000	0.0000	0.0000	-0.2877	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.1199	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.8203			
9	3	C	S	0.0148	-0.0450	9	0.0000	0.0128	-0.0000	0.0000	0.0000	-0.3688	-0.4331	-0.4331	-0.3174	-0.2820	-0.2820	-0.0000	0.9633	0.9633	-0.0527	-0.0527	0.0372	0.0000			
10	3	C	PX	0.0074	0.0477	10	0.0000	0.0469	-0.0000	0.0000	-0.0000	0.3632	-0.3174	-0.3174	-0.2820	-0.0527	-0.0527	-0.0000	-0.0527	-0.0527	0.0183	0.0183	0.0000	0.0000			
11	3	C	PY	-0.0525	0.0452	11	0.0000	-0.0650	0.0000	0.0000	-0.0000	-0.4303	-0.4303	-0.4303	-0.4303	-0.4303	-0.4303	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000			
12	3	C	PZ	0.0000	-0.0000	12	0.0000	0.0000	-0.1050	-0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.8203	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0778			
13	4	N	S	0.2747	0.2125	13	0.0000	0.4676	-0.0000	-0.0000	0.0000	0.2592	0.4179	0.4179	0.4179	-0.2714	-0.2714	0.0000	-0.0341	-0.0341	-0.0188	-0.0188	0.0591	-0.0000			
14	4	N	PX	-0.0978	0.0567	14	0.0000	-0.1863	0.0000	0.0000	-0.2916	-0.3321	-0.3321	-0.3321	-0.3321	0.3268	0.3268	0.0000	0.0012	0.0012	-0.0497	-0.0497	-0.0103	-0.0000			
15	4	N	PY	-0.4111	-0.2881	15	0.0000	-0.5467	0.0000	0.0000	0.3057	0.4462	0.4462	0.4462	0.4462	-0.1843	-0.1843	0.0000	0.0561	0.0561	0.0226	0.0226	-0.0313	0.0000			
16	4	N	PZ	0.0000	0.0000	16	0.0000	0.0000	-0.0000	0.5456	0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.4540	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.2553			
17	5	N	S	0.2712	-0.4114	17	0.0000	-0.0572	-0.0000	-0.0000	0.0268	-0.0533	-0.0533	-0.0533	-0.0533	-0.0126	-0.0126	0.0000	0.2361	0.2361	0.0928	0.0928	-0.4232	-0.0000			
18	5	N	PX	0.5531	-0.6393	18	0.0000	-0.0543	0.0000	0.0000	-0.0623	0.0041	0.0041	0.0041	0.0041	-0.0159	-0.0159	0.0000	-0.1448	-0.1448	0.0784	0.0784	0.2208	0.0000			
19	5	N	PY	-0.0234	0.0217	19	0.0000	0.2021	-0.0000	0.0000	-0.0138	0.0226	0.0226	0.0226	0.0226	-0.0426	-0.0426	0.0000	0.4281	0.4281	0.1904	0.1904	-0.5912	0.0000			
20	5	N	PZ	0.0000	0.0000	20	0.0000	-0.0000	0.7797	0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.1546	-0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4948			
21	6	H	S	-0.0096	-0.0261	21	0.0000	-0.0458	0.0000	0.0000	0.0003	-0.0410	-0.0410	-0.0410	-0.0410	0.0154	0.0154	0.0000	0.0693	0.0693	0.0658	0.0658	0.0143	0.0000			
22	7	H	S	0.0633	0.0045	22	0.0000	0.0702	0.0000	0.0000	0.5746	0.1388	0.1388	0.1388	0.1388	0.7877	0.7877	0.0000	-0.0242	-0.0242	-0.0244	-0.0244	-0.0381	0.0000			
23	8	H	S	0.0747	-0.0685	23	0.0000	-0.0006	0.0000	0.0000	-0.0323	0.0221	0.0221	0.0221	0.0221	0.0185	0.0185	0.0000	0.5843	0.5843	-0.7753	-0.7753	0.1636	0.0000			
24	9	H	S	0.5799	0.5216	24	0.0000	-0.5912	-0.0000	0.0000	0.0655	0.0446	0.0446	0.0446	0.0446	-0.0584	-0.0584	0.0000	0.0700	0.0700	0.0456	0.0456	-0.0793	0.0000			
1	1	C	S	0.2747	-0.0978	13	0.0000	-0.4111	-0.0000	-0.0000	0.2712	0.5531	0.5531	0.5531	0.5531	-0.0234	-0.0234	0.0000	-0.0096	-0.0096	0.0633	0.0633	0.0747	0.5799			
2	1	C	PX	0.2125	0.0567	14	0.0000	-0.2881	-0.0000	0.0000	-0.4114	-0.6393	-0.6393	-0.6393	-0.6393	0.0217	0.0217	0.0000	-0.0261	-0.0261	0.0045	0.0045	-0.0685	0.5216			
3	1	C	PY	-0.0863	-0.1863	15	0.0000	0.0000	-0.0000	0.5456	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	0.7797	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.5912			
4	1	C	PZ	0.0000	0.0000	16	0.0000	0.0000	0.0000	0.5456	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.7797	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.5912			
5	2	C	S	0.2592	-0.2916	17	0.0000	0.3057	0.0000	0.0000	0.0268	-0.0523	-0.0523	-0.0523	-0.0523	-0.0138	-0.0138	0.0000	0.0003	0.0003	0.5746	0.5746	-0.0323	0.0655			
6	2	C	PX	0.4179	-0.3321	18	0.0000	0.4462	-0.0000	0.0000	-0.0533	0.0041	0.0041	0.0041	0.0041	0.0226	0.0226	0.0000	-0.0410	-0.0410	0.1388	0.1388	0.0221	0.0446			
7	2	C	PY	-0.2714	0.3268	19	0.0000	-0.1843	-0.0000	0.0000	-0.0126	0.0159	0.0159	0.0159	0.0159	-0.0426	-0.0426	0.0000	0.0154	0.0154	0.7877	0.7877	0.0185	-0.0584			
8	2	C	PZ	0.0000	0.0000	20	0.0000	-0.0000	0.4540	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.1546	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000			
9	3	C	S	-0.0341	0.0012	21	0.0000	0.0561	0.0000	0.0000	0.2361	-0.1448	-0.1448	-0.1448	-0.1448	0.4281	0.4281	0.0000	0.0693	0.0693	-0.0242	-0.0242	0.5843	0.0700			
10	3	C	PX	-0.0188	-0.0497	22	0.0000	0.0226	0.0000	0.0000	0.0928	0.0784	0.0784	0.0784	0.0784	0.1904	0.1904	0.0000	0.0658	0.0658	-0.0244	-0.0244	-0.7753	0.0456			
11	3	C	PY	0.0591	-0.0103	23	0.0000	-0.0313	0.0000	0.0000	-0.4232	0.2208	0.2208	0.2208	0.2208	-0.0440	-0.0440	0.0000	0.0143	0.0143	0.0381	0.0381	0.1636	-0.0793			
12	3	C	PZ	-0.0000	-0.0000	24	0.0000	0.0000	-0.2553	-0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4948	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000			
13	4	N	S	1.2105	0.0163	17	0.0000	-0.0139	0.0000	0.0000	0.0087	-0.0323	-0.0323	-0.0323	-0.0323	-0.1390	-0.1390	0.0000	0.5166	0.5166	-0.0225	-0.0225	0.0780	-0.0378			
14	4	N	PX	0.0163	1.0702	18	0.0000	-0.0470	0.0000	0.0000	0.0305	-0.0078	-0.0078	-0.0078	-0.0078	0.0504	0.0504	0.0000	0.7954	0.7954	0.0107	0.0107	-0.0640	-0.0084			
15	4	N	PY	-0.0139	-0.0470	19	0.0000	1.2145	0.0000	0.0000	-0.0721	0.0049	0.0049	0.0049	0.0049	-0.0050	-0.0050	0.0000	0.0143	0.0143	-0.0381	-0.0381	0.0524	0.0000			
16	4	N	PZ	0.0000	0.0000	20	0.0000	0.0000	1.5871	0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.2937	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0000			
17	5	N	S	0.0087	0.0305	17	0.0000	-0.0721	0.0000	0.0000	1.4790	-0.3390	-0.3390	-0.3390	-0.3390	-0.3854	-0.3854	0.0000	0.0328	0.0328	0.0435	0.0435	-0.0457	-0.0511			
18	5	N	PX	-0.0323	-0.0078	18	0.0000	0.0049	-0.0000	0.0000	-0.3390	1.2076	1.2076	1.2076	1.2076	1.1692	1.1692	0.0000	0.0894	0.0894	0.0098	0.0098	0.0393	-0.0709			
19	5	N	PY	0.1390	0.0504	19	0.0000	-0.0050	-0.0000	0.0000	-0.3854	0.1692	0.1692	0.1692	0.1692	1.3222	1.3222	0.0000	0.0624	0.0624	-0.0624	-0.0624	0.0092	0.0328			
20	5	N	PZ	-0.0000	-0.0000	20	0.0000	-0.0000	-0.2397	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	1.1923	0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000			
21	6	H	S	0.5166	0.7954	21	0.0000	0.2408	-0.0000	0.0000	0.0328	0.0894	0.0894	0.0894	0.0894	0.0624	0.0624	0.0000	0.8972	0.8972	-0.0467	-0.0467	-0.0364	-0.0365			
22	7	H	S	-0.0225	0.0107	22	0.0000	-0.0464	-0.0000	0.0000	0.0435	0.0098	0.0098	0.0098	0.0098	0.1016	0.1016	0.0000	-0.0467	-0.0467	0.9956	0.9956	-0.0279	-0.0230			
23	8	H	S	0.0780	-0.0640	23	0.0000	0.0377	-0.0000	0.0000	-0.0457	0.0393	0.0393	0.0393	0.0393	0.0092	0.0092	0.0000	-0.0364	-0.0364	-0.0279	-0.0279	0.9901	-0.0328			
24	9	H	S	-0.0378	-0.0084	24	0.0000	0.0524	0.0000	0.0000	-0.0511	-0.0709	-0.0709	-0.0709	-0.0709	0.0646	0.0646	0.0000	-0.0365	-0.0365	-0.0230	-0.0230	-0.0328	1			

ANHANG II

Thermische Neutronenstreuung

Thermische Neutronen bieten als Sonde für die Erforschung von Statik und Dynamik fester Körper einzigartige Vorteile. Diese Sonde paßt gleichzeitig in ihrer Energie auf die mittleren Anregungsenergien und in ihrer Wellenlänge auf die mittleren Atomabstände kondensierter Materie. Wie Abb. 37 zeigt, erfüllt elektromagnetische Strahlung diese beiden Bedingungen nicht gleichzeitig. Im Gegensatz zu anderer Partikelstrahlung (z.B. Elektronen) wechselwirken Neutronen darüber hinaus nur schwach mit Materie, was ihnen ein tiefes Eindringen in die Materie erlaubt.

Neutronen können auf dreierlei Art mit Materie wechselwirken, als da sind Absorption durch Neutroneneinfang, Streuung am Atomkern und Streuung am magnetischen Moment. Da bei der Untersuchung von Phononen nur Streuung am Atomkern auftritt, sind die folgenden Betrachtungen auf diese Art der Wechselwirkung beschränkt.

a) Beschreibung der Streuung

Ein Neutronenstrahl mit der mittleren Energie E_i , dem Wellenvektor $\vec{k}_i$ und dem Fluß Φ_0 treffe auf eine Probe im Anfangszustand $|n_i\rangle$. Dort werden die Neutronen an den Atomkernen gestreut, wobei sich ihr Impuls und ihre kinetische Energie ändern. Die Zahl der Neutronen, die die Probe unter dem Raumwinkel

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$$

verlassen, wobei sie den Wellenvektor $\vec{k}_f$ und die Energie E_f besitzen und die Probe den Endzustand n_f angenommen hat, ist durch den partiellen Wirkungsquerschnitt

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\substack{\vec{k}_f, n_f \\ \vec{k}_i, n_i}} d\Omega dE_f$$

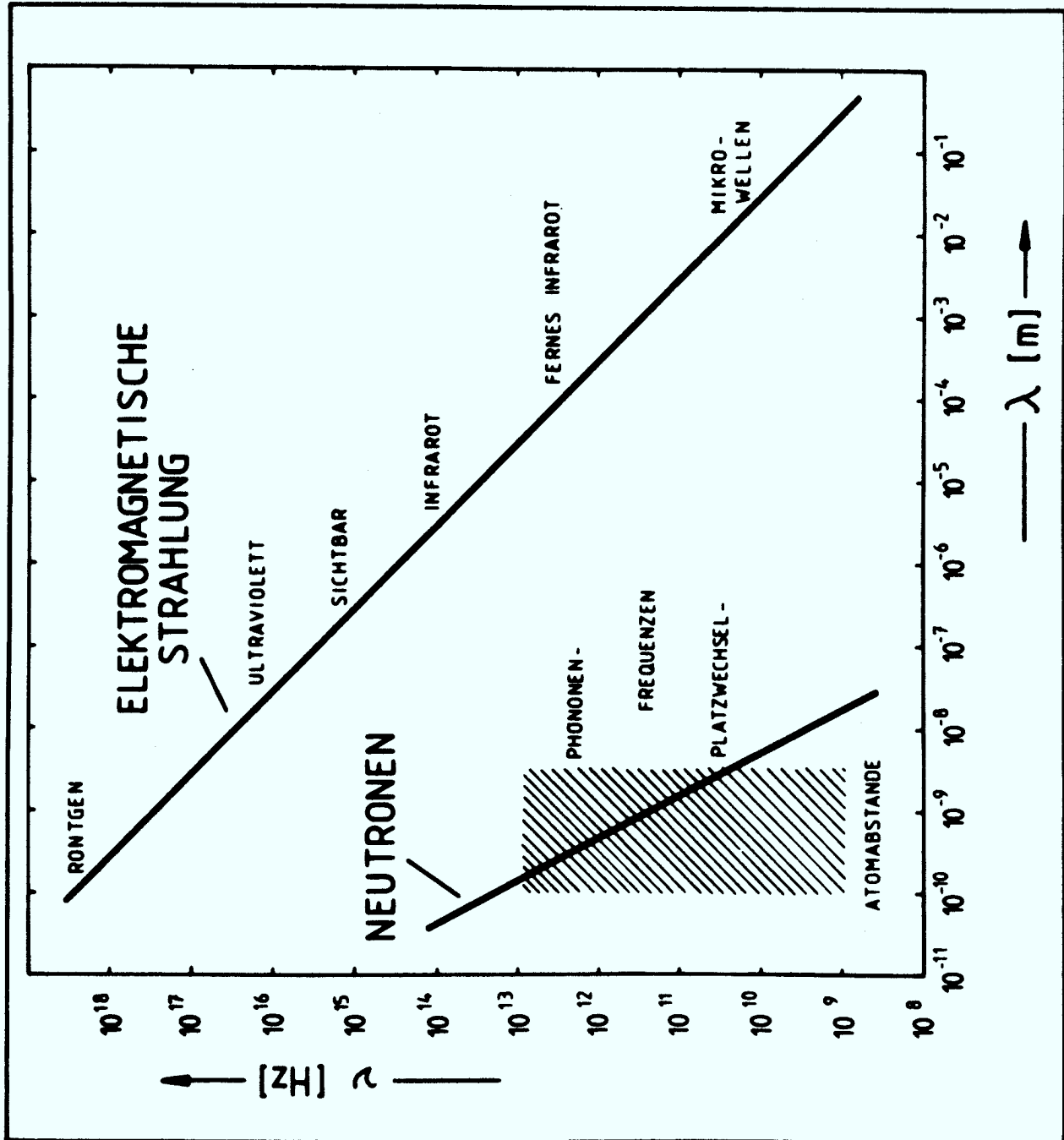
gegeben. Der Impuls der Neutronen ändert sich bei dem Streuprozess um

$$\hbar \vec{Q} = \hbar (\vec{k}_i - \vec{k}_f) \quad (41)$$

und die kinetische Energie um

Abb. 37:

Zusammenhang zwischen
Frequenz und Wellen-
länge für Neutronen
und elektromagnetische
Strahlung



$$\begin{aligned} \hbar \omega &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_i^2 - k_f^2) \\ &= E_i - E_f \end{aligned} \quad (42)$$

Dabei ist m die Masse des Neutrons. Für die Funktion

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\substack{\vec{k}_f n_f \\ \vec{k}_i n_i}}$$

ergibt sich nach Fermis "goldener Regel" /45/

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\substack{\vec{k}_f n_f \\ \vec{k}_i n_i}} &= \frac{\vec{k}_f}{\vec{k}_i} \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^2 \left| \langle \vec{k}_f n_f | \hat{V}(\vec{r}) | \vec{k}_i n_i \rangle \right|^2 \\ &\quad \delta(\hbar \omega + E_{n_i} - E_{n_f}) \end{aligned} \quad (43)$$

Dabei bezeichnet $|\vec{k}_f n_f\rangle$ und $|\vec{k}_i n_i\rangle$ den kombinierten Zustand der Probe und der Neutronen nach und vor dem Streuprozess. E_{n_i} und E_{n_f} sind Anfangs- und Endenergie der Probe, und $\hat{V}(\vec{r})$ ist das Wechselwirkungspotential zwischen Neutronen und Probe. Es ist ortsabhängig.

Um den totalen Wirkungsquerschnitt zu erhalten, muß (43) über alle Endzustände der Probe n_f summiert und über alle Anfangszustände gemittelt werden, die mit der Wahrscheinlichkeit P_{n_i} erscheinen.

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} &= \frac{\vec{k}_f}{\vec{k}_i} \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^2 \sum_{n_i} P_{n_i} \sum_{n_f} \\ &\quad \left| \langle \vec{k}_f n_f | \hat{V}(\vec{r}) | \vec{k}_i n_i \rangle \right|^2 \\ &\quad \delta(\hbar \omega + E_{n_i} - E_{n_f}) \end{aligned} \quad (44)$$

Die Wechselwirkung zwischen Neutron und Kern kann durch das Fermische Pseudopotential beschrieben werden

$$\hat{V}(\vec{r}) = \frac{2\pi \hbar^2}{m} \sum_{\ell=1}^N b_{\ell} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{\ell}) \quad (45)$$

m ist wieder die Neutronenmasse, b_{ℓ} die Streulänge des Kerns ℓ , der sich am Ort $\vec{R}_{\ell}$ befindet, N ist die Anzahl der Streuzentren.

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{\vec{k}_f}{\vec{k}_i} \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^2 \sum_{n_i} P_{n_i} \sum_{n_f} \left| \sum_{\ell=1}^N b_{\ell} \langle n_f | e^{i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{\ell}} | n_i \rangle \right|^2 \delta(\hbar \omega + E_{n_i} - E_{n_f}) \quad (46)$$

Die Streulänge b_{ℓ} , die nach (45) die Stärke der Wechselwirkung zwischen Neutron und Kern angibt, ist für verschiedene Isotope einer Kernsorte verschieden. Damit liegt es nahe, die Streulängen in einen Mittelwert und eine Fluktuation um den Mittelwert zu zerlegen.

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{d^2 \sigma^{coh}}{d\Omega dE_f} + \frac{d^2 \sigma^{inc}}{d\Omega dE_f} \quad (47)$$

wobei

$$\frac{d^2 \sigma^{coh}}{d\Omega dE_f} = \frac{\vec{k}_f}{\vec{k}_i} (\bar{b})^2 \sum_{n_i, n_f} \sum_{\ell, \ell'} P_{n_i} \langle n_i | e^{-i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{\ell}} | n_f \rangle \langle n_f | e^{i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{\ell'}} | n_i \rangle \delta(\hbar \omega + E_{n_i} - E_{n_f}) \quad (48)$$

und

$$\frac{d^2 \sigma^{inc}}{d\Omega dE_f} = \frac{\vec{k}_f}{\vec{k}_i} (\bar{b}^2 - (\bar{b})^2) \sum_{\ell} \sum_{n_i, n_f} P_{n_i} |\langle n_f | e^{i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{\ell}} | n_i \rangle|^2 \delta(\hbar \omega + E_{n_i} - E_{n_f}) \quad (49)$$

Diese Unterscheidung geschieht durch die Summation der Streulängen über alle Streuzentren und die Einführung folgender Mittelwerte

$$\bar{b} = \frac{1}{N} \sum_{\ell=1}^N b_{\ell} \quad (50)$$

$$\bar{b}^2 = \frac{1}{N} \sum_{\ell=1}^N b_{\ell}^2 \quad (51)$$

Die kohärente Streuung ist die phasengerichtete Überlagerung der von allen Streuzentren ausgehenden Partialwellen. Sie beinhaltet daher alle Korrelationen zwischen den streuenden Teilchen wie z.B. Gitterschwingungen. Die inkohärente Streuung besteht aus der Addition der Streuintensitäten aller Teilchen unabhängig voneinander.

(48) und (49) können auch geschrieben werden

$$\frac{d^2 \sigma^{coh}}{d\Omega dE_f} = \frac{\vec{k}_f}{\vec{k}_i} S_{coh}(\vec{Q}, \omega) \quad (52)$$

$$\frac{d^2 \sigma^{inc}}{d\Omega dE_f} = \frac{\vec{k}_f}{\vec{k}_i} S_{inc}(\vec{Q}, \omega) \quad (53)$$

wobei

$$S_{coh}(\vec{Q}, \omega) = (\bar{b})^2 \sum_{n_i, n_f} \sum_{\ell \ell'} P_{n_i} \langle n_i | e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\ell} | n_f \rangle \langle n_f | e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\ell'}} | n_i \rangle \delta(\hbar\omega + E_{n_i} - E_{n_f}) \quad (54)$$

und

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = (\bar{b}^2 - (\bar{b})^2) \sum_{n_i, n_f} \sum_{\ell=1}^N P_{n_i} |\langle n_f | e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\ell} | n_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{n_i} - E_{n_f}) \quad (55)$$

(54, 55) sind die kohärenten bzw. inkohärenten Streufunktionen. Sie sind vom Streusystem abhängig.

b) Streuung an Phononen im harmonischen Kristall

Im harmonischen Kristall führen alle Atome Schwingungen kleiner Amplituden um ihre regulären Gitterplätze aus. (Im Imidazol wurden, wie oben erwähnt, durch Abkühlen anharmonische Effekte unterdrückt.) Im Rahmen dieser Arbeit interessiert nur die kohärente Streuung, da die Elemente C, N und D vernachlässigbar inkohärent streuen. Außerdem wird davon ausgegangen, daß jedes Neutron nur mit einem Phonon wechselwirkt (1-Phononenstreuung).

Man kann (54) umschreiben /46/ zu

$$S_{coh}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \cdot \sum_{\ell \ell'} \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\ell'}(0)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\ell(t)} \rangle_T dt \quad (56)$$

wobei $\langle \dots \rangle_T$ eine Abkürzung für die thermische Mittelung ist.

Bei den Schwingungen der Atome um die Ruhelage $\vec{R}_\ell^0$ verändern sich die Ortsvektoren $\vec{R}_\ell(t)$ mit der Zeit

$$\vec{R}_\ell(t) = \vec{R}_\ell^0 + \vec{u}_\ell(t) \quad (57)$$

$$S_{coh}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \sum_{cc'} e^{-i\vec{Q}(\vec{R}_{c'}^0 - \vec{R}_c^0)} \langle e^{-i\vec{Q}(\vec{u}_{c'}(t) - \vec{u}_c(0))} \rangle_T dt \quad (58)$$

Nun summiert man statt über alle Streuzentren l über die Elementarzellen j und die Streuzentren darin k . Die Auslenkung ist nach /45/

$$\vec{u}_{jk}(t) = \sum_{\vec{q}\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_K\omega_{\vec{q}\sigma}}} \vec{E}_{\vec{q}\sigma}^{(\kappa)} \cdot e^{i\vec{q}\vec{R}_j} \cdot [\hat{a}(\vec{q},\sigma) e^{-i\omega_{\vec{q}\sigma}t} + \hat{a}^\dagger(-\vec{q},\sigma) e^{i\omega_{\vec{q}\sigma}t}] \quad (59)$$

Dabei sind $\hat{a}^\dagger$ und $\hat{a}$ die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Phononen. M_K ist die Masse des Atoms k . $\vec{E}_{\vec{q},0}^{(K)}$ ist der Polarisationsvektor des Atoms K , σ numeriert die Phononenzweige, und $\vec{q}$ ist der Wellenvektor der Phononen. Die mittlere Besetzungszahl eines Phononenzustandes $\vec{q}\sigma$ ist im thermischen Gleichgewicht

$$n_{\vec{q}\sigma} = \langle \vec{q}\sigma | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \vec{q}\sigma \rangle = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega_{\vec{q}\sigma}}{kT}) - 1} \quad (60)$$

Der Wirkungsquerschnitt für die kohärente 1-Phononen-Streuung lautet letztlich (genaue Ableitung /46/ Kap. X)

$$S_{coh}(\vec{Q}, \omega) = \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{q}\sigma} |F_{\vec{q}\sigma}(\vec{Q})|^2 \cdot \frac{1}{\omega_{\vec{q}\sigma}} [(n_{\vec{q}\sigma} + 1) \delta(\omega - \omega_{\vec{q}\sigma}) \delta(\vec{Q} - \vec{G} + \vec{q}) + n_{\vec{q}\sigma} \delta(\omega + \omega_{\vec{q}\sigma}) \delta(\vec{Q} - \vec{G} - \vec{q})] \quad (61)$$

Mit dem Strukturfaktor

$$F_{\vec{q}\sigma}(\vec{Q}) = \sum_K \vec{b}_K e^{-W_{jk}(\vec{Q})} e^{i\vec{Q}\vec{R}_K} \vec{Q} \cdot \vec{E}_{\vec{q}\sigma}^{(\kappa)} \sqrt{\frac{\hbar}{2M_K}} \quad (62)$$

$W_{jk}(\vec{Q})$ ist der Debye-Waller-Faktor.

$$\begin{aligned}
W_{jk}(\vec{Q}) &= \frac{1}{2} \langle (\vec{Q} \cdot \vec{u}_{jk}) \rangle_T \\
&= \frac{\hbar}{4NM_K} \sum_{\vec{q}_0} \frac{1}{\omega_{\vec{q}_0}} |\vec{Q} \cdot \vec{E}_{\vec{q}_0}^{(\omega)}|^2 \quad (63) \\
&\quad \cdot \{2n_{\vec{q}_0} + 1\}
\end{aligned}$$

Man sieht also aus (61), daß im $\vec{Q}$ - ω Raum dann Maxima der gestreuten Neutronen auftreten, wenn Energie- und Impulsübertrag gleich einer Phononenenergie und dem zugehörigen Wellenvektor sind.

ANHANG III

Dreiachsenspektrometer

Ein Spektrometer ist eine Anordnung, mit der man den Wellenvektor des Neutrons vor und nach dem Streuprozess bestimmen kann. Zur Messung der Phononenstreuung an einem Einkristall benutzt man Dreiachsenspektrometer. Abb. 38 zeigt schematisch den Aufbau des Spektrometers SV 4 am Forschungsreaktor 2 in Jülich, einem typischen Dreiachsenspektrometer.

Aus dem thermischen Strahlrohr des Reaktors kommt ein weißer Neutronenstrahl, d.h. der Neutronenstrahl enthält thermische Neutronen jeglicher Energie. Dazu ist der Strahl verunreinigt mit γ -Quanten und schnellen Neutronen. Ein Doppelmonochromator selektiert durch Bragg-Streuung aus diesem Strahl die Neutronen einer gewünschten Wellenlänge bzw. Energie E_i .

$$\sin \theta_M = \frac{n \pi}{|\vec{k}_i| d} \quad n = 1, 2, \dots \quad (64)$$

$$E_i = \frac{\hbar^2 |\vec{k}_i|^2}{2m} \quad (65)$$

m ist die Neutronenmasse, d der Netzebenenabstand im Monochromatorkristall, θ_M ist der Anstellwinkel der Monochromatorkristalle. Der monochromatische Strahl ist parallel zum weißen Strahl. Im Vergleich zu einem mit einem Einfachmonochromator monochromatisierten Strahl enthält der Strahl, der einen Doppelmonochromator passiert hat, weniger Verunreinigungen an Reflexen höherer Ordnung ($n > 1$).

Kollimatoren bestimmen an allen Stellen die Richtung des Neutronenstrahls. Kollimatoren bestehen aus parallelen dünnen Folien, die mit Materialien beschichtet sind, die Neutronen stark absorbieren, wie ^{10}B , Cd, Gd. Sie lassen also nur Neutronen durch, die sich parallel den Folien bewegen.

Um einen Punkt im $\vec{Q}, \omega$ -Raum zu erreichen, sind beliebig viele Paare von Vektoren $\vec{k}_i$ und $\vec{k}_f$ denkbar. Über die Gleichungen (41, 42) sind sie mit Energie- und Impulsübertrag verknüpft. Bei der Phononenstreuung am Einkristall ist der Vektor $\vec{Q}$ durch folgende Vektorsumme definiert:

$$\vec{Q} = \vec{G} - \vec{q} \quad (66)$$

$\vec{G}$ ist der Ortsvektor eines Punktes des reziproken Gitters, $\vec{q}$ ist der rezi-

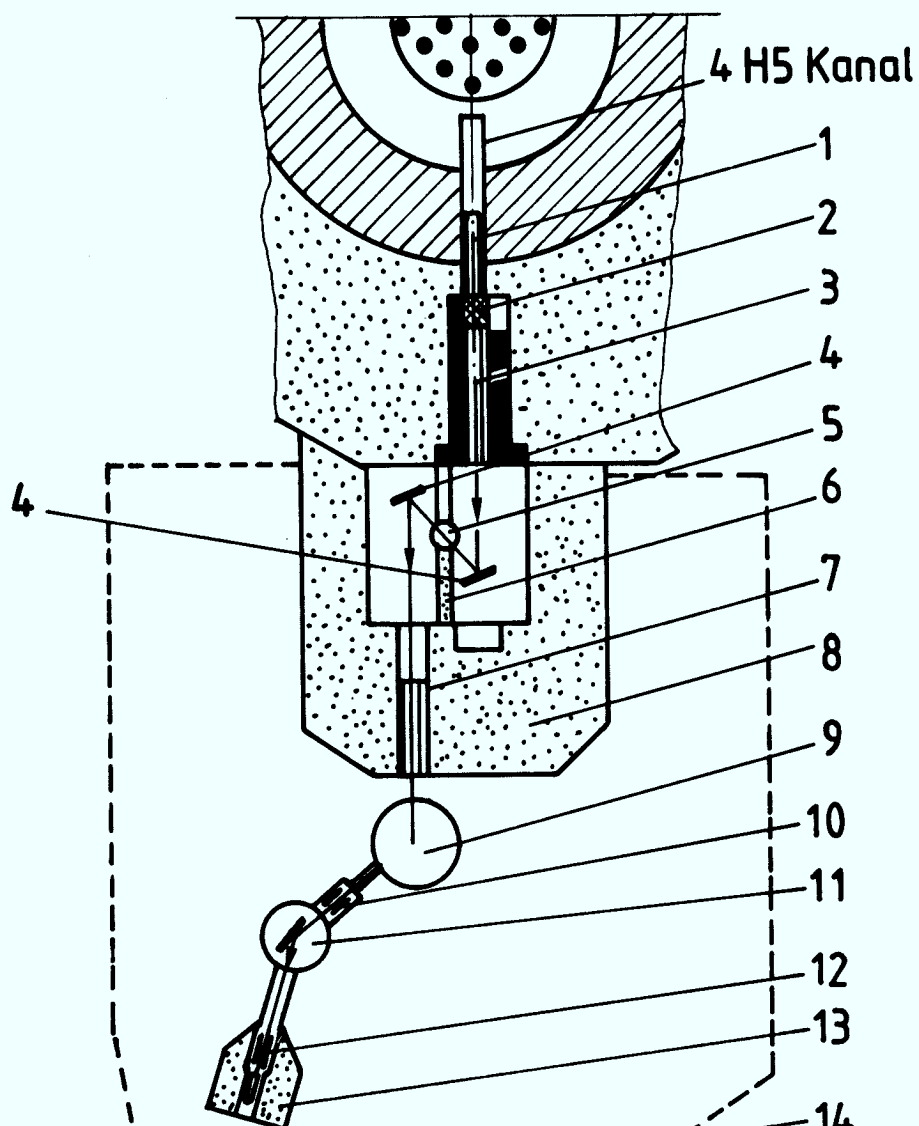


Abb. 38: Schematische Zeichnung des
Dreiachsenspektrometers SV4 im FRJ2

proke Wellenvektor. $\vec{G}$ wird nach

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (67)$$

aus den reziproken Gittervektoren und den Millerschen Indizes gebildet. Die Definition von $\vec{Q}$ (Gl. (66)) ist wichtig für die Durchführung der Messung, aber unerheblich für die Funktion des Spektrometers. Es lassen sich beliebig viele Streudreiecke konstruieren, die alle den Gleichungen (41, 42) gehorchen.

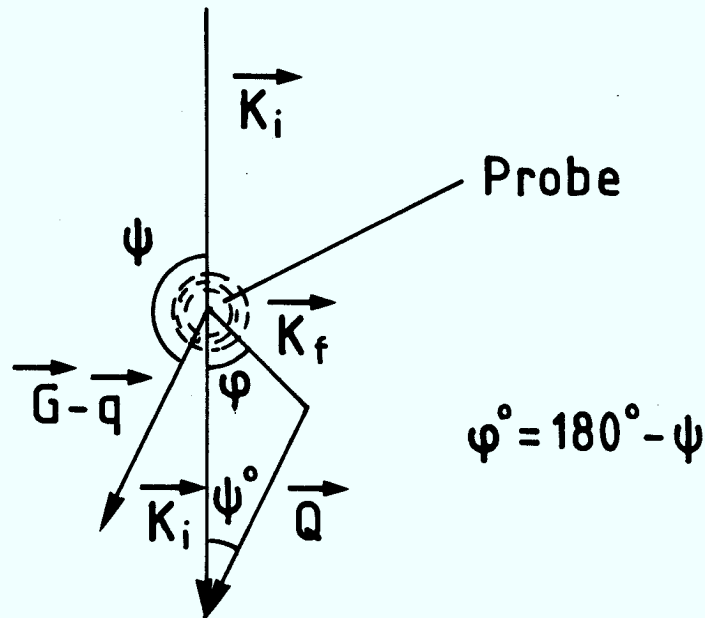


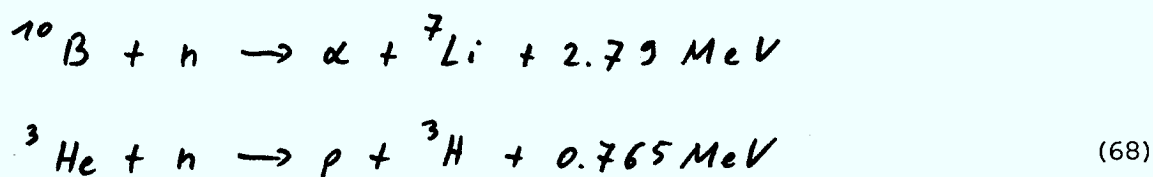
Abb. 39: Streudreieck

Im Streudreieck (Abb. 39) sind über den Kosinussatz die Werte für den Streuwinkel, d.h. den Winkel zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl, und für den Probenwinkel, d.h. den Winkel zwischen einfallendem Strahl und dem Vektor $\vec{Q}$, mit Energie- und Impulsübertrag (Gl. (41,42)) verknüpft. Da man sich im allgemeinen auf eine Ebene des reziproken Gitters beschränkt und den Kristall ummontiert, wenn man die Streuebene ändern will, genügt ein Streuwinkel zur Bestimmung der Probenorientierung.

Der gestreute Strahl trifft nun auf den Analysator. Für den Analysator gelten die Gleichungen wie für den Monochromator (64, 65).

Bei einer Messung fährt das Dreiachsenspektrometer eine Bahn durch den $\vec{Q}, \omega$ -Raum. Eine solche Bahn, die in Wahrheit eine Serie dicht beieinanderliegender Punkte ist, wird "Scan" genannt. Um aus der Vielfalt von möglichen $\vec{k}_i, \vec{k}_f$ -Paaren, die einen Punkt im Q, ω -Raum bestimmen, ein Paar auszusuchen, legt man Nebenbedingungen fest. So können die Werte für $|\vec{k}_i|, |\vec{k}_f|, \psi, \phi$ vorgegeben und konstant gesetzt werden. $|\vec{k}_i|$ bzw. $|\vec{k}_f| = \text{const.}$ bedeutet, daß der Monochromator- bzw. Analysatorwinkel nicht verändert wird. Häufig gefahrene Scans sind "const-Q-Scans" und "const-E-Scans". Beim ersten wird eine Bahn parallel zur Energieachse durch den $\vec{Q}, \omega$ -Raum gelegt, beim letzten parallel zu einem Q-Vektor.

Im Detektor werden die thermischen Neutronen indirekt nachgewiesen über die Folgeprodukte einer Kernreaktion. Die folgenden Kernreaktionen werden verwendet:



${}^{10}\text{B}$ und ${}^3\text{He}$ haben einen sehr hohen Wirkungsquerschnitt für die Neutronenabsorption.

ANHANG IV

Auslöschungsregeln

Bei der Phononenstreuung ist die Intensität durch den dynamischen Strukturfaktor bestimmt

$$I \sim |F_{\vec{q}\sigma}(\vec{Q})|^2 \quad (69)$$

$$F_{\vec{q}\sigma}(\vec{Q}) \sim \sum_k b_k \vec{Q} \cdot \vec{E}_{\vec{q}\sigma}^{(k)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_k} \quad (70)$$

Dabei läuft k über alle Atome einer Elementarzelle. Entscheidend für die Sichtbarkeit ist also die Projektion des Eigenvektors auf den Impulsübertrag. Der Eigenvektor wird durch die Symmetrie der Struktur eingeschränkt, unabhängig von den Kräften, die in der Struktur wirken. Diese Symmetrie führt zu systematischen Auslöschungen, die im folgenden ausgeführt werden sollen. Dabei soll nur der Fall des Imidazol behandelt werden.

Die Moleküle einer Zelle gehen durch Symmetrieoperationen

$$H = \{ \bar{S}, \vec{t} \} \quad (71)$$

auseinander hervor. $\bar{S}$ sind Punktoperationen und $\vec{t}$ die zugehörigen Verschiebungsvektoren. Somit wird aus einem Ortsvektor

$$\vec{r}_k = \bar{S}_\lambda \vec{r}_j + \vec{t}_\lambda \quad (72)$$

$$F_{\vec{q}\sigma}(\vec{Q}) \sim \sum_j \sum_\lambda b_j \vec{Q} \cdot \vec{E}_{j\vec{q}\sigma}^{(\lambda)} e^{i\vec{Q} \cdot \bar{S}_\lambda \vec{r}_j} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{t}_\lambda} \quad (73)$$

λ läuft über die Symmetrieoperationen,

j läuft über die Atome des 1. Moleküls.

Zu untersuchen ist nun die Wirkung der Symmetrieoperation λ auf die Auslenkungen der Atome, d.h. die Abhängigkeit des Eigenvektors von der Symmetrie. Imidazol hat die Raumgruppe $P2_1/C$ oder C_{2h}^5 mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Folglich hat Imidazol $4 \cdot 6 = 24$ externe Schwingungsmoden. Die Symmetrieoperationen dieser Gruppe sind

$$\bar{S} = \begin{matrix} & H_1 & H_2 & H_3 & H_4 \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$\bar{t} = \begin{matrix} (0 & 0 & 0) & (0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}) & (0 & 0 & 0) & (0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}) \end{matrix}$$

Die Charakteretafel für diese Gruppe ist

	H_1	H_2	H_3	H_4	C_S
Ag τ_1	1	1	1	1	6
Au τ_2	1	1	-1	-1	6
Bg τ_3	1	-1	1	-1	6
Bu τ_4	1	-1	-1	1	6

Allgemein ist die Wirkung einer Symmetrieeoperation auf die Auslenkungen der Moleküle gegeben durch die $\bar{T}$ -Matrix /47/

$$\bar{T}(\vec{q}) = \bar{S} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & det(\bar{S}) \end{pmatrix} \otimes \delta(\lambda) \cdot \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{x}(\lambda) - \bar{S}\vec{x}(\lambda'))] \quad (74)$$

Dabei beschreibt $\bar{\delta}(\lambda)$, die Vertauschungsmatrix, die Wirkung der Punktoperation $\bar{S}_\lambda$ auf die Numerierung der Moleküle. Das Symbol $\otimes$ bedeutet, daß die Matrizen über das Tensorprodukt miteinander verknüpft werden. Die Vertauschungsmatrizen für den Fall Imidazol sind

$$\bar{\delta}(1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ & 1 & \\ 0 & & 1 \end{pmatrix} \quad \bar{\delta}(2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & \\ & 0 & 1 \\ 0 & & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\bar{\delta}(3) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ & 0 & 1 \\ 1 & 0 & \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \bar{\delta}(4) = \begin{pmatrix} 0 & & 1 \\ & 1 & \\ 1 & & 0 \end{pmatrix}$$

a) Auslöschungsregeln am Γ -Punkt

Zunächst sollen die Auslöschungsregeln am Γ -Punkt untersucht werden. Am Γ -Punkt gilt $\vec{q} = 0$. Alle vier Symmetrieeoperationen lassen den Wellenvektor invariant. Aus (66) folgt

$$\vec{Q} = \vec{G}$$

Der Exponentialterm in (74) wird zu 1 und damit ergibt sich für die T-Matrizen:

$$\begin{aligned}\bar{T}_1(\Gamma) &= \bar{B}_1 \otimes \bar{\delta}(1); & \bar{B}_1 &= \begin{pmatrix} \bar{S}_1 & 0 \\ 0 & \bar{S}_1 \end{pmatrix} \\ \bar{T}_2(\Gamma) &= \bar{B}_2 \otimes \bar{\delta}(2); & \bar{B}_2 &= \begin{pmatrix} \bar{S}_2 & 0 \\ 0 & \bar{S}_2 \end{pmatrix} \\ \bar{T}_3(\Gamma) &= \bar{B}_3 \otimes \bar{\delta}(3); & \bar{B}_3 &= \begin{pmatrix} \bar{S}_3 & 0 \\ 0 & -\bar{S}_3 \end{pmatrix} \\ \bar{T}_4(\Gamma) &= \bar{B}_4 \otimes \bar{\delta}(4); & \bar{B}_4 &= \begin{pmatrix} \bar{S}_4 & 0 \\ 0 & -\bar{S}_4 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Aus den Spuren der Matrizen $\bar{T}$ läßt sich nun die Zahl der Schwingungsmoden in den einzelnen Symmetrierassen bestimmen.

$$\chi_1(\Gamma) = 24, \chi_2(\Gamma) = 0, \chi_3(\Gamma) = 0, \chi_4(\Gamma) = 0$$

Nach

$$c_s = h^{-1} \sum_i \chi_i^s(\vec{q})^* \chi_i(\vec{q}) \quad (75)$$

erhält man die Zahl der Moden in den Symmetrierassen, wobei $\chi_i^s(q)$ der Charakter der i-ten Symmetrieoperation, $\chi_i(q)$ die Spur der i-ten $\bar{T}$ -Matrix und h die Dimension der Gruppe sind. Auf Imidazol angewandt findet man, daß jede Symmetrierasse 6 externe Moden enthält.

Die Auslenkung der Moleküle wird nun aufgespalten in Auslenkungen senkrecht und Auslenkungen parallel zur zweizähligen Achse.

aa) Auslenkungen senkrecht zur zweizähligen Achse

Bezüglich dieser Auslenkung lassen sich die Punktoperationen $\bar{S}_4$ durch $\bar{S}_1$ und $\bar{S}_3$ durch $\bar{S}_2$ ersetzen. Nun gilt für die $\bar{T}$ -Matrizen

$$\begin{aligned}\bar{T}_1^\perp(\Gamma) &= \bar{B}_1 \otimes \bar{\delta}(1) & ; & \quad \bar{T}_2^\perp(\Gamma) = \bar{B}_2 \otimes \bar{\delta}(2) \\ \bar{T}_3^\perp(\Gamma) &= \bar{B}_3 \otimes \bar{\delta}(3) & ; & \quad \bar{T}_4^\perp(\Gamma) = \bar{B}_4 \otimes \bar{\delta}(4)\end{aligned}$$

Aus den $\bar{T}$ -Matrizen lassen sich die Projektionsoperatoren bilden nach

$$\bar{P}(\Gamma) = \sum_i \chi_i^S \bar{T}(\vec{q}) \quad (76)$$

Für jede Symmetrierasse werden die $\bar{P}$ -Matrizen aufgestellt, wobei χ_i^S wieder der Charakter der i-ten Symmetrieoperation ist. Diese Matrix wird auf einen verallgemeinerten Auslenkungsvektor angewandt, und man erhält den allgemeinen Eigenvektor für alle Moden der Darstellung τ_1 .

Im folgenden wird nur der translatorische Anteil des Auslenkungsvektors berücksichtigt. Eine Einbeziehung des rotatorischen Anteils führt zu den gleichen Ergebnissen.

$$\vec{E}_{1\Gamma} = \bar{P}(\tau_1) \cdot \vec{u} = \begin{pmatrix} \bar{B}_1 & \bar{B}_2 & \bar{B}_2 & \bar{B}_1 \\ \bar{B}_2 & \bar{B}_1 & \bar{B}_1 & \bar{B}_2 \\ \bar{B}_2 & \bar{B}_1 & \bar{B}_1 & \bar{B}_2 \\ \bar{B}_1 & \bar{B}_2 & \bar{B}_2 & \bar{B}_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{u}_1 \\ \vec{u}_2 \\ \vec{u}_3 \\ \vec{u}_4 \end{pmatrix} \quad (77)$$

Mit

$$\vec{u}_1 = \bar{B}_1 \vec{u}_1 + \bar{B}_2 \vec{u}_2 + \bar{B}_2 \vec{u}_3 + \bar{B}_1 \vec{u}_4 \quad (78)$$

und

$$\bar{B}_2 \bar{B}_1 = \bar{B}_2$$

erhält man

$$\bar{P}(\tau_1) \cdot \vec{u} = \begin{pmatrix} \vec{u}_1 \\ \bar{B}_2 \vec{u}_1 \\ \bar{B}_2 \vec{u}_1 \\ \vec{u}_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{u}_1 \\ -\vec{u}_1 \\ -\vec{u}_1 \\ \vec{u}_1 \end{pmatrix} \quad (79)$$

Somit ergeben sich am Γ -Punkt die Eigenvektoren der Schwingungen für die einzelnen Symmetrierassen wie folgt:

$$\vec{E}_1^{A_g} = \begin{pmatrix} \vec{u}_\perp \\ -\vec{u}_\perp \\ -\vec{u}_\perp \\ \vec{u}_\perp \end{pmatrix}$$

$$\vec{E}_1^{A_u} = \begin{pmatrix} \vec{u}_\perp \\ -\vec{u}_\perp \\ \vec{u}_\perp \\ -\vec{u}_\perp \end{pmatrix}$$

$$\vec{E}_1^{B_g} = \begin{pmatrix} \vec{u}_\perp \\ \vec{u}_\perp \\ \vec{u}_\perp \\ -\vec{u}_\perp \\ -\vec{u}_\perp \end{pmatrix}$$

$$\vec{E}_1^{B_u} = \begin{pmatrix} \vec{u}_\perp \\ \vec{u}_\perp \\ \vec{u}_\perp \\ \vec{u}_\perp \\ \vec{u}_\perp \end{pmatrix}$$

ab) Auslenkungen parallel zur zweizähligen Achse

Nun gilt für die Punktoperationen

$$\bar{\bar{S}}_1 \hat{=} \bar{\bar{S}}_2; \quad \bar{\bar{S}}_3 \hat{=} \bar{\bar{S}}_4 \hat{=} -\bar{\bar{S}}_1$$

und man erhält für die Eigenvektoren in den Symmetrierassen

$$\vec{E}_{||}^{A_g} = \begin{pmatrix} \vec{u}_{||} \\ \vec{u}_{||} \\ \vec{u}_{||} \\ -\vec{u}_{||} \\ -\vec{u}_{||} \end{pmatrix}$$

$$\vec{E}_{||}^{A_u} = \begin{pmatrix} \vec{u}_{||} \\ \vec{u}_{||} \\ \vec{u}_{||} \\ \vec{u}_{||} \\ \vec{u}_{||} \end{pmatrix}$$

$$\vec{E}_{||}^{B_g} = \begin{pmatrix} \vec{u}_{||} \\ -\vec{u}_{||} \\ -\vec{u}_{||} \\ \vec{u}_{||} \\ \vec{u}_{||} \end{pmatrix}$$

$$\vec{E}_{||}^{B_u} = \begin{pmatrix} \vec{u}_{||} \\ -\vec{u}_{||} \\ \vec{u}_{||} \\ \vec{u}_{||} \\ -\vec{u}_{||} \end{pmatrix}$$

Nach (73) läßt sich nun der dynamische Strukturfaktor berechnen. Für die beiden Fälle erhält man

aa) senkrecht zur zweizähligen Achse, d.h. Ebene
(h 0 l)

$$\begin{aligned}
 b_j e^{i \vec{e}_j \vec{s}_j} e^{i \vec{e}_j \vec{t}_j} &= \alpha & \text{für } \lambda = 1 \\
 &= \alpha^* (-1)^{\ell} & \lambda = 2 \\
 &= \alpha^* & \lambda = 3 \\
 &= \alpha (-1)^{\ell} & \lambda = 4
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{\Gamma\sigma}(\vec{Q}) \sim \vec{G} \vec{U}_1 & \begin{bmatrix} \alpha - \alpha^* (-1)^{\ell} - \alpha^* + \alpha (-1)^{\ell} \\ \alpha - \alpha^* (-1)^{\ell} + \alpha^* - \alpha (-1)^{\ell} \\ \alpha + \alpha^* (-1)^{\ell} - \alpha^* - \alpha (-1)^{\ell} \\ \alpha + \alpha^* (-1)^{\ell} + \alpha^* + \alpha (-1)^{\ell} \end{bmatrix} & \text{für } \begin{matrix} A_g \\ A_u \\ B_g \\ B_u \end{matrix}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{\Gamma\sigma}(\vec{Q}) \sim \vec{G} \vec{U}_1 & \begin{bmatrix} (\alpha - \alpha^*) (1 + (-1)^{\ell}) \\ (\alpha + \alpha^*) (1 - (-1)^{\ell}) \\ (\alpha - \alpha^*) (1 - (-1)^{\ell}) \\ (\alpha + \alpha^*) (1 + (-1)^{\ell}) \end{bmatrix} & \begin{matrix} A_g \\ A_u \\ B_g \\ B_u \end{matrix}
 \end{aligned}$$

ab) Parallel zur zweizähligen Achse, d.h. Richtung (0 K 0)

$$\begin{aligned}
 b_j e^{i \vec{e}_j \vec{s}_j} e^{i \vec{e}_j \vec{t}_j} &= \alpha & \text{für } \lambda = 1 \\
 &= \alpha (-1)^{\kappa} & \lambda = 2 \\
 &= \alpha^* & \lambda = 3 \\
 &= \alpha^* (-1)^{\kappa} & \lambda = 4
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{\Gamma\sigma}(\vec{Q}) \sim \vec{G} \vec{U}_{11} & \begin{bmatrix} \alpha + \alpha (-1)^{\kappa} - \alpha^* - \alpha^* (-1)^{\kappa} \\ \alpha + \alpha (-1)^{\kappa} + \alpha^* + \alpha^* (-1)^{\kappa} \\ \alpha - \alpha (-1)^{\kappa} - \alpha^* + \alpha^* (-1)^{\kappa} \\ \alpha - \alpha (-1)^{\kappa} + \alpha^* - \alpha^* (-1)^{\kappa} \end{bmatrix} & \text{für } \begin{matrix} A_g \\ A_u \\ B_g \\ B_u \end{matrix}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{\Gamma\sigma}(\vec{Q}) \sim \vec{G} \vec{U}_{11} & \begin{bmatrix} (\alpha - \alpha^*) (1 + (-1)^{\kappa}) \\ (\alpha + \alpha^*) (1 + (-1)^{\kappa}) \\ (\alpha - \alpha^*) (1 - (-1)^{\kappa}) \\ (\alpha + \alpha^*) (1 - (-1)^{\kappa}) \end{bmatrix} & \begin{matrix} A_g \\ A_u \\ B_g \\ B_u \end{matrix}
 \end{aligned}$$

Damit erhält man die Auslöschungsregeln für den Γ -Punkt

Mode	unsichtbar bei	
A_g	$(h \text{ O } 2\ell + 1)$	$(\text{O } 2K + 1 \text{ O})$
A_u	$(h \text{ O } 2\ell \quad)$	$(\text{O } 2K + 1 \text{ O})$
B_g	$(h \text{ O } 2\ell \quad)$	$(\text{O } 2K \quad \text{O})$
B_u	$(h \text{ O } 2\ell + 1)$	$(\text{O } 2K \quad \text{O})$

- b) Auslöschungsregeln für Wellenvektoren in der Gleitspiegelebene
 $(\vec{b}^* = 0)$

Der Wellenvektor lautet nun mit (66)

$$\vec{q} = \mu_1 \vec{a}^* + \mu_3 \vec{c}^* \quad (80)$$

Die Punktoperationen $\bar{S}_1$ und $\bar{S}_4$ lassen diesen Wellenvektor invariant. Die Gruppe des Wellenvektors hat die Charakteretafel

		H_1	H_4
g	τ_1	1	1
u	τ_2	1	-1

Zur Erstellung der $\bar{T}$ -Matrizen (74) muß der Exponentialterm bestimmt werden.

$$P = \exp [i \vec{q}(\vec{x}(x)) - \bar{S} \vec{x}'(x')] \quad (81)$$

Für das Paar (1, 4)

$$\begin{aligned} x' &= 1 & x &= 4 \\ p &= e^{i\pi\mu_3} \\ &= \rho \\ x' &= 4 & x &= 1 \\ p &= e^{-i\pi\mu_3} \\ &= \rho^* \end{aligned}$$

Für das Paar (2, 3)

$$\begin{aligned} x' &= 2 & x &= 3 \\ p &= \rho^* \\ x' &= 3 & x &= 2 \\ p &= \rho \end{aligned}$$

So wird die $\bar{T}$ -Matrix

$$\bar{T}_1(\vec{q}) = \bar{B}_1 \otimes \begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & 1 & \\ 0 & & 1 \end{pmatrix}$$

$$\bar{T}_4(\vec{q}) = \bar{B}_4 \otimes \begin{pmatrix} 0 & & \rho^* \\ & \rho & \\ \rho & & 0 \end{pmatrix}$$

Es gibt zwei $\bar{P}$ -Matrizen

$$\bar{P}_g = \bar{T}_1 + \bar{T}_2$$

$$\bar{P}_u = \bar{T}_1 - \bar{T}_2$$

Der Eigenvektor wird also

$$\vec{E}_{g/u} = \begin{pmatrix} \vec{u}_1 \pm \rho^* \vec{s}_4 & \vec{u}_4 \\ \vec{u}_2 \pm \rho \vec{s}_4 & \vec{u}_3 \\ \vec{u}_3 \pm \rho^* \vec{s}_4 & \vec{u}_2 \\ \vec{u}_4 \pm \rho \vec{s}_4 & \vec{u}_1 \end{pmatrix}$$

Mit

$$\vec{g}_1 = \vec{u}_1 + \rho^* \vec{u}_4$$

$$\vec{g}_2 = \vec{u}_3 + \rho^* \vec{u}_2$$

$$\vec{v}_1 = \vec{u}_1 - \rho^* \vec{u}_4$$

$$\vec{v}_2 = \vec{u}_3 - \rho^* \vec{u}_2$$

(82)

und $\rho^* \rho = 1$

kann man den Eigenvektor schreiben

$$\vec{E}_{g,\sigma} = \begin{pmatrix} \vec{g}_1 \\ \rho \vec{g}_2 \\ \vec{g}_2 \\ \rho \vec{g}_1 \end{pmatrix}; \quad \vec{E}_{u,\sigma} = \begin{pmatrix} \vec{v}_1 \\ -\rho \vec{v}_2 \\ \vec{v}_2 \\ -\rho \vec{v}_1 \end{pmatrix}$$

Durch Einsetzen in (73) erhält man mit

$$\begin{aligned} b_j e^{iQS_\lambda \vec{x}_j} e^{iQ\vec{t}_\lambda} &= \alpha & \text{für } \lambda = 1 \\ &= \alpha^* (-1)^{\ell_\rho} & \lambda = 2 \\ &= \alpha^* & \lambda = 3 \\ &= \alpha (-1)^{\ell_\rho} & \lambda = 4 \end{aligned}$$

für g-Moden

$$\begin{aligned}
 F_{q,\sigma}(\vec{Q}) &\sim \vec{Q}\vec{g}_1\alpha + \vec{Q}\rho\vec{g}_2\alpha^* (-1)^{\ell\rho^*} + \vec{Q}\vec{g}_2\alpha^* + \vec{Q}\rho\vec{g}_1\alpha (-1)^{\ell\rho^*} \\
 &\sim \vec{Q}\vec{g}_1\alpha (1+(-1)^\ell) + \vec{Q}\vec{g}_2\alpha^* (1+(-1)^\ell) \\
 &\sim \vec{Q} (\vec{g}_1\alpha + \vec{g}_2\alpha^*) (1+(-1)^\ell)
 \end{aligned}$$

für U-Moden

$$\begin{aligned}
 F_{q,\sigma}(\vec{Q}) &\sim \vec{Q}\vec{V}_1\alpha - \vec{Q}\rho\vec{V}_2\alpha^* (-1)^{\ell\rho^*} + \vec{Q}\vec{V}_2\alpha^* - \vec{Q}\rho\vec{V}_1\alpha (-1)^{\ell\rho^*} \\
 &\sim \vec{Q}\vec{V}_1\alpha (1-(-1)^\ell) + \vec{Q}\vec{V}_2\alpha^* (1-(-1)^\ell) \\
 &\sim \vec{Q} (\vec{V}_1\alpha + \vec{V}_2\alpha^*) (1-(-1)^\ell)
 \end{aligned}$$

Auslöschungsregeln

Mode	unsichtbar bei
g	(h 0 2 l + 1)
u	(h 0 2 l)

- a) Auslöschungsregeln für Wellenvektoren in Richtung der zweizähligen Achse (Schraubenachse)

Der Wellenvektor lautet

$$\vec{q} = \mu_2 \vec{b}^* \quad (83)$$

Die Punktoperationen $\bar{S}_1$ und $\bar{S}_2$ lassen diesen Wellenvektor invariant. Die Charakteretafel ist

		H_1	H_2
g	τ_1	1	1
u	τ_2	1	-1

Die $\bar{T}$ -Matrizen werden

$$\bar{T}_1(\vec{q}) = \bar{B}_1 \otimes \begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & 1 & \\ 0 & & 1 \end{pmatrix}$$

$$\bar{T}_2(q) = \bar{B}_2 \otimes \begin{pmatrix} 0 & \rho^* & 0 \\ \rho & 0 & 0 \\ 0 & \rho & 0 \end{pmatrix}$$

Nach (76) erhält man die $\bar{P}$ -Matrizen und mit analogen Definitionen wie (82) die Eigenvektoren

$$\vec{E}_{q,\sigma}^g = \begin{pmatrix} \vec{g}_1 \\ \rho \vec{g}_1 \\ \vec{g}_2 \\ \rho \vec{g}_2 \end{pmatrix} ; \quad \vec{E}_{q,\sigma}^u = \begin{pmatrix} \vec{V}_1 \\ -\rho \vec{V}_1 \\ \vec{V}_2 \\ -\rho \vec{V}_2 \end{pmatrix}$$

Mit

$$\begin{aligned} b_j e^{i\vec{Q}\vec{S}_\lambda \vec{r}_j} e^{i\vec{Q}\vec{t}_\lambda} &= \alpha & \text{für } \lambda = 1 \\ &= \alpha (-1)^{K_\rho^*} & \lambda = 2 \\ &= \alpha^* & \lambda = 3 \\ &= \alpha^* (-1)^{K_\rho^*} & \lambda = 4 \end{aligned}$$

erhält man für den dynamischen Strukturfaktor für g-Moden

$$\begin{aligned} F_{q,\sigma}(\vec{Q}) &\sim \vec{Q}\vec{g}_1\alpha + \vec{Q}\rho\vec{g}_1\alpha (-1)^{K_\rho^*} + \vec{Q}\vec{g}_2\alpha^* + \vec{Q}\rho\vec{g}_2\alpha^* (-1)^{K_\rho^*} \\ &\sim \vec{Q}\vec{g}_1\alpha (1+(-1)^{K_\rho}) + \vec{Q}\vec{g}_2\alpha^* (1+(-1)^{K_\rho}) \\ &\sim \vec{Q} (\vec{g}_1\alpha + \vec{g}_2\alpha^*) (1+(-1)^{K_\rho}) \end{aligned}$$

für u-Moden

$$\begin{aligned} F_{q\sigma}(\vec{Q}) &\sim \vec{Q}\vec{V}_1\alpha - \vec{Q}\rho\vec{V}_2\alpha (-1)^{K_\rho^*} + \vec{Q}\vec{V}_2\alpha^* - \vec{Q}\rho\vec{V}_2\alpha^* (-1)^{K_\rho^*} \\ &\sim \vec{Q}\vec{V}_1\alpha (1-(-1)^{K_\rho}) + \vec{Q}\vec{V}_2\alpha^* (1-(-1)^{K_\rho}) \\ &\sim \vec{Q} (\vec{V}_1\alpha + \vec{V}_2\alpha^*) (1-(-1)^{K_\rho}) \end{aligned}$$

Auslöschungsregeln

Mode	unsichtbar bei
g	(0 2 K+1 0)
u	(0 2 K 0)

d) Kompatibilität

Nun soll untersucht werden, aus welche Symmetrierassen des Γ -Punktes die Symmetrierassen der beiden Untergruppen hervorgehen. Dazu werden die Eigenvektoren umdefiniert.

$$\langle \vec{g} \rangle = (\vec{g}_1 + \vec{g}_2)/2$$

$$\vec{\delta} = (\vec{g}_1 - \vec{g}_2)/2$$

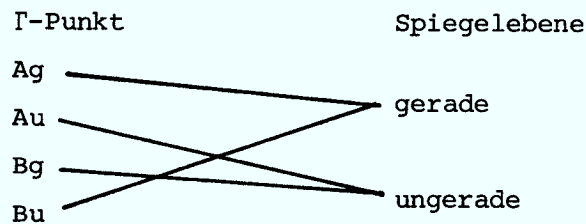
und entsprechend für $\vec{V}_1, \vec{V}_2$

da) Spiegelebene

$$\vec{E}_{q,\sigma}^g = \begin{pmatrix} \vec{g}_1 \\ \rho \vec{g}_2 \\ \vec{g}_2 \\ \rho \vec{g}_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \vec{g} \rangle + \vec{\delta} \\ \rho \langle \vec{g} \rangle - \rho \vec{\delta} \\ \langle \vec{g} \rangle - \vec{\delta} \\ \rho \langle \vec{g} \rangle + \rho \vec{\delta} \end{pmatrix}$$

$\swarrow \quad \searrow$
 $\vec{E}_{\Gamma,\sigma}^{Bu} \quad \vec{E}_{\Gamma,\sigma}^{Ag}$

Am Γ -Punkt wird der Phasenfaktor ρ zu 1. Dann setzt sich der Eigenvektor aus zwei Summanden zusammen, von denen der eine der Eigenvektor der Bu-Moden, der andere der Eigenvektor der Ag-Moden ist. Entsprechendes lässt sich für den Eigenvektor der ungeraden Moden $\vec{E}_{q,\sigma}^u$ einerseits und die Eigenvektoren von Au- und Bg-Moden andererseits zeigen. Das Kompatibilitätsdiagramm wird dann



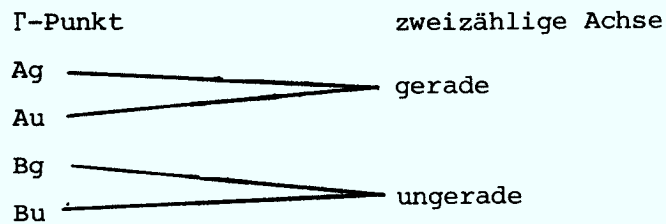
db) Zweizählige Achse

Analog lassen sich auch diese Eigenvektoren umformen, z.B.

$$\vec{E}_{q,\sigma}^g = \begin{pmatrix} \vec{g}_1 \\ \rho \vec{g}_1 \\ \vec{g}_2 \\ \rho \vec{g}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \vec{g} \rangle + \vec{\delta} \\ \rho \langle \vec{g} \rangle + \rho \vec{\delta} \\ \langle \vec{g} \rangle - \vec{\delta} \\ \rho \langle \vec{g} \rangle - \rho \vec{\delta} \end{pmatrix}$$

$\swarrow \quad \searrow$
 $\vec{E}_{\Gamma,\sigma}^{Au} \quad \vec{E}_{\Gamma,\sigma}^{Ag}$

Das Kompatibilitätsdiagramm ist dann



Mißt man die Dispersionszweige entlang der Symmetrierichtungen a^* , b^* oder c^* , so zerfallen die Moden, wie oben gezeigt, in die Darstellungen gerade oder ungerade. Dispersionskurven, die zu einer Darstellung gehören, kreuzen sich nicht. Daher werden bei der Auftragung der Energieeigenwerte gegen den reduzierten Wellenvektor die geraden und ungeraden Moden in verschiedenen Zonen dargestellt. Die Dispersionskurven werden so auseinandergefaltet, daß der Wellenvektor für gerade Moden von 0 bis 0.5 und für ungerade Moden von 0.5 bis 1 läuft (vgl. Abb. 15 - 20). Diese Art der Darstellung nennt man "extended zone scheme".

ANHANG V

Im folgenden ist das Computerprogramm aufgelistet, mit dem die Phononenzweige und Strukturfaktoren berechnet werden. Es ist geeignet zur Berechnung der Gitterdynamik organischer Molekulkristalle.

```

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON PHINI(48),EVI(48,96),THOP1,DOI,DOE,DACC,AT(3,3),
1 CELLV,RCPI(12),RECIPI(6),ZT(1,3),LATTIS,ATOMP,MCOPMT,NOYN,ANG(18),
2 SX(1,36),XO(1,36),XF(1,36),INDEX(7,4),MEVEC,NEUTRN,ITYP(130),
3 IGRP(8,8),HOUK(36,36),SYN(1,36),KPOD(16),UNASSG(4),EVS(3),
4 X(11,36),XZ(1,36),OP(3,130),PHI(16,5,130),PHIZ(16,5,4),OV(1,3,8),
5 PHIT(16,5),ALFRA(1,36),ZTAT(1,3),DIRO(1,3),EITDOI(3,1),EIT(1,3,4),
6 BPOT(28),ATON(7),BUF(36),DOI(1,130),BPOT(28),FREKS(48),Z(118),
7 BARNS(7),OV(1,8),ZEEP(1,3),DIRO(1,3),XCOC(1,4),OUNIT(3,4,130),
8 OFRAC(3,4,130),XCOC(1,4),VECC(3),OVEC(3),NATIND(36),KGROUP,LJONES,
9 NOYN,ITYP(36),INTER(36,36),PHI(4,4,130),LFREE,NVARS,MUNIT,NATOR
COMMON/R/KOU(1,36,36),LOUK(1,36,36),HOUK(1,36,1),LOUK(1,36,36),
1 JUP(36,36),IN
COMMON/LAD/ OLRO(1,36),OIP(1,36),DIP(1,36),DIP(1,36),SX(1,36),
1SY(1,36),RAD,RKONZ,RKONA,HREL
DIMENSION JUMP(18),WEIGHT(18),POT(4),SUM(4),ASS(7),DELPO(14)
DIMENSION APO(4),BPOT(4),HELS(14),CV(13),CZ(13),CW(13),XO(1,36)
*%*%*%*% DESCRIPTION OF CRASH FOR MANY UNITS, DEC 1, 1979
ALL VARIABLES WITH A SINGLE LETTER ARE LOGICALLY USED
ALL ARE NOT LISTED BELOW. ALL VARIABLES BEGINNING WITH
I,J,K,L,M,N ARE INTEGERS, AND I,J,JJ ARE USED
LOCALLY AND ARE NOT LISTED BELOW. THESE RULES DO NOT
APPLY IN 'RECLUS', WHICH FINDS ROOTS AND EIGEN-
VECTORS OF A HERMITIAN MATRIX, STORED WITH UPPER
TRIANGLE REAL AND LOWER TRIANGLE IMAGINARY.

APOT(28) . . . . . 6-EXP PARAMETER
ALPEH . . . . . ALFA FOR POTENTIAL FUNCTION DETERMINATION
ALFA(28) . . . . . 6-EXP PARAMETER
ANG(18) . . . . . SCALR SHIFT TO UNIT CELL. MOLECULAR POSITION
AND ORIENTATION
ANGKPT . . . . . VALUE OF 'ANG' KEPT DURING A POTENTIAL MINIMISATION
ATTEMPT IN MINIMUM SEARCH (HISTORIC ONLY)
ANGMIN . . . . . A CHANGE IN THE VALUE OF AN 'ANG' DURING MINIMISAT
ASS(7) . . . . . MASS FOR AN ATOM TYPE
AT(3,3) . . . . . TRANSFORMATION MATRIX FOR FRACTIONAL TO ORTHOGONAL
ATON(7) . . . . . NUMBER OF ATOMS OF AN ATOM TYPE
BPOT(28) . . . . . 6-EXP PARAMETER
BARNS(17) . . . . . SCATTERING LENGTH FOR AN ATOM TYPE
BB(48) . . . . . USED IN 'CROSEK', APPLIES 'FACTOR' TO EACH MODE TO
MOLECULE DISPLAYED
BIGFIE . . . . . SUBSTITUTION ENERGY FOR POTENTIAL FUNCTION DETERMINA
(VALUE MUST BE NEGATIVE)
BO(1) . . . . . BIG-O, THE SCATTERING VECTOR
BRAGGR . . . . . REAL PART OF THE BRAGG REFLECTION
BRAGGC . . . . . COMPLEX PART
BT(1) . . . . . RECIPROCAL LATTICE POINT, USED IN 'CROSEK'
BUP(36) . . . . . BUFFER SPACE
CC(13) . . . . . ATOM DISPLACEMENTS IN A MODE, USED FOR 'UX' ETC.
CELLV . . . . . VOLUME OF THE UNIT CELL WHICH NEED NOT BE PRIMITIVE
CELLO . . . . . VOLUME OF 'CELL' WITH ORIGINAL UNIT CELL PARAMETERS
CELLP . . . . . VOLUME OF 'CELL' AT START OF POTENTIAL MINIMISATION
COMPO(13) . . . . . ATOM-ATOM VECTOR IN SYSTEM OF D-MOLECULE
COMPE(13) . . . . . ATOM-ATOM VECTOR IN SYSTEM OF E-MOLECULE
CROSSC(1,36,8) . . . . . COMPLEX PARAMETER
CROSSRI(36,8) . . . . . REAL PART OF STRUCTURE FACTOR
CS(18) . . . . . UNIT CELL COSINES, USED IN 'ORTHOG'
CDO(13) . . . . . BIG-O ('BO') TRANSFORMED TO THE SYSTEM OF THE D-MOL
TRANSFORMS ALL DISPLACEMENTS IN 'CROSEK' INTO CRYST
FUNCTIONAL COORDINATES FOR MAKING 'ODDOUT' ETC.
DETOF(1,3) . . . . . CHANGE IN POTENTIAL DUE TO 'PREFCR' AND THE
CELL VOLUME. FOUR POTENTIALS REQUIRED IN MINIMISA

```

```

DIAD(3,3) . . . . . SYMMETRY OPERATION IN USE
DIAD(13,3) . . . . . SYMMETRY OPERATION 'DIAD' TRANSFORMED INTO SYSTEM 0
O-MOLECULE
DIRECT . . . . . DIRECTS CHANGE OF VARIABLE IN POTENTIAL MINIMISATION
DISPOT . . . . . POTENTIAL SURF OUTSIDE THE SPHERE OF INTERACTION
DW . . . . . DEBYE-HALLER FACTOR (FOR PROGRAMMING)
ET(0,3,4) . . . . . STORE FOR VARIOUS 'ETID0'
ETID(13,3) . . . . . TRANSFORMS INERTIA TO FRACTIONAL COORDINATES, INVERT
ETID(0,3,3) . . . . . OF 'ZNERI'
ETID(0,3,3) . . . . . TRANSFORMS INERTIA TO ORTHOGONAL
ENEVI(24) . . . . . MODE FREQUENCIES IN MEV
EVS(3) . . . . . EIGENVALUES OF THE INERTIA TENSOR
EVENFOR . . . . . EIGENVALUES FOR RESULT 'RECLUS' ON 'PHIN'
EVVI(24,48) . . . . . 1-25-48) IS THE COMPLEX PART
EZ(6,6) . . . . . USED FOR MAKING 'PHIZ'
FACTOR . . . . . BOSE-EINSTEIN OCCUPANCY FACTOR
FREKS(24) . . . . . MODE FREQUENCIES (THZ)
FREQ . . . . . FREQUENCY, USED TEMPORARILY, ANY UNITS
GCOMP . . . . . COMPLEX PART
GREAL . . . . . REAL PART OF CROSS-SECTION AMPLITUDE
IATYP(36) . . . . . INDEX FOR IDENTIFYING THE ATOM TYPES
IBEG . . . . . SEE 'MBEG'
IBRAG(100) . . . . . STORAGE OF BRAGG INTENSITIES (0=)
IBX . . . . . LOOP FOR RECIPROCAL LATTICE PLANE
IBY . . . . . OTHER LOOP, VALUE OF 1 CORRESPONDS TO ORIGIN
ICROSS(100,24) . . . . . STORAGE OF CROSS-SECTION VALUES
IEND . . . . . SEE 'HEND'
IFIN . . . . . COUNT FOR THE NUMBER OF CROSS-SECTION POINTS DONE.
FINALLY
EQUALS THE TOTAL NUMBER DONE
IGRUP(6,8) . . . . . GROUP TABLE, IDENTITY OPERATIONS NOT NECESSARILY ON
DIAGONAL. FIRST COLUMN MUST BE 1,2,3 ETC.
INDEX(17,4) . . . . . 1. INDEX OF FIRST ATOM IN A UNIT
2. INDEX OF LAST ATOM IN A UNIT
3. INDEX OF FIRST DEGREE OF FREEDOM OF A UNIT
4. INDEX OF LAST DEGREE OF FREEDOM OF A UNIT
5. DIMENSIONALITY OF EACH UNIT. 3, 5 OR 6
6. NUMBER OF ATOMS IN THE UNIT
7. TEMPORARY USAGE
INDU1 . . . . . INDICATES UNIT TO BE ROTATED
ININT(36,36) . . . . . ATOM-ATOM INTERACTION INENCES
INTYP . . . . . INDEX OF INTERACTION TYPES (IATYP#IATYP/11+2
FOR 3 TYPES, ORDER IS 1-1 1-2 1-3 2-2 2-3 3-3)
IOI . . . . . INPUT FILE STREAM, USUALLY 5
IOO . . . . . OUTPUT FILE STREAM, USUALLY 6
IPHI(4,4,22) . . . . . FOR INDIRECT ADDRESSING OF 'PHI'
IPRES . . . . . 0 NO PRESSURE
1 PRESSURE APPLIED (HYDROSTATIC)
IRELP(0,100,3) . . . . . STORAGE OF RECIPROCAL LATTICE 0-VECTORS
ITYP(22) . . . . . IDENTIFIES THE MOLECULE TYPE, 22 NEIGHBOURS
IXYZ(4) . . . . . RECIPROCAL LATTICE POINTS IN 'CROSEK' (4 IS FOR AL
JBEG . . . . . SEE 'MBEG'
JCYCLE . . . . . NUMBER OF CYCLES IN THE POTENTIAL MINIMUM SEARCH
A ZERO VALUE IS REPLACED BY 10
JEND . . . . . SEE 'HEND'
JSMTH . . . . . PROVIDES NECESSARY CALCULATION IN POTENTIAL MINIMI
JUMP(18) . . . . . USED FOR JUMPING PARAMETERS NOT TO BE VARIES IN
THE POTENTIAL MINIMISATION PROCESS. IF THE VALUE OF
'JUMP1' IS ZERO, IT IS NOT VARIED
JYARB . . . . . INDICATES FIRST VARIABLE OF MOLECULE BEING DONE
KGROUP . . . . . NUMBER OF COMPOSITE TYPES, AND THE ORDER OF THE GRO
KSHFT . . . . . SHIFT FACTOR FOR SETTING UP 'NOUK'
KS . . . . . SET RAY MAY BE VARIED TO 3 OR 5 USING 'IDIMM'
THIS IS NOT PROGRAMMED YET
LATTS . . . . . 0, ORTHORHOMBIC, MONOCLINIC OR TRICLINIC

```

```

C      1  HEXAGONAL, TRIGONAL OR TETRAGONAL (USE A & C)
C      2  CUBIC (USE R)
C      3  RHOMBHEDRAL (USE A & ALPHA)
C      LFREE . . . . . DEGREES OF FREEDOM IN A COMPOSITE
C      LIMAT . . . . . LIMIT ON NUMBER OF ATOMS
C      LIMCO . . . . . LIMIT ON NUMBER OF COMPOSITES
C      LIMDH . . . . . LIMIT OF DYNAMICAL MATRIX
C      LIMGP . . . . . LIMIT ON THE ORDER OF THE GROUP
C      LIMIN . . . . . LIMIT ON NUMBER OF INTERACTIONS
C      LIMTY . . . . . LIMIT OF NUMBER OF ATOM TYPES
C      LIMUN . . . . . LIMIT ON NUMBER OF UNITS
C      LIMVB . . . . . LIMIT ON NUMBER OF VARIABLES. 'NVARB'
C      LUMP(48) . . . . . USED FOR THE OUTPUT OF EIGENVECTORS, NORMALISED TO
C      LVARB . . . . . INDEX FOR VARIABLES WHICH VARIED
C      NACC . . . . . ACCURACY PARAMETER FOR 'RECLUS'. SEE 'ORAC'
C      MATIND(36) . . . . . ATOM INDEX WITHIN THE COMPOSITE
C      MATOT . . . . . ATOMS IN THE COMPOSITE
C      MBEG . . . . . INDEX FOR BEGINNING OF ATOM LIST TO BE ALTERED (SEE
C      MCOMPT . . . . . TOTAL NUMBER OF INTERACTING COMPOSITES
C      MDIFF . . . . . NUMBER OF DIFFERENT FREQUENCIES, DEGENERACIES COUNT
C
C      MDYN . . . . . ORDER OF THE DYNAMICAL MATRIX
C      MEND . . . . . INDEX FOR END OF ATOM LIST TO BE ALTERED (SEE 'MEND'
C      MEVEC . . . . . 0 NO EIGENVECTORS FOUND BY 'RECLUS'
C      . . . . . 1 EIGENVECTORS GENERATED
C      MINERT . . . . . 0 IGNORE READ
C      . . . . . 1 READ IN PRESCRIBED EIGENVECTORS FOR MOLECULE CDO
C      . . . . . SYSTEM
C      MOLCEL . . . . . NUMBER OF MOLECULES IN 'CELL'
C      NCOUT . . . . . 0 NO OUTPUT
C      . . . . . 1 OUTPUT ALL INTERACTING DISTANCES
C      NATYP . . . . . NUMBER OF ATOM TYPES
C      NBEG . . . . . INDEX FOR BEGINNING POINT FOR POSITIONING A UNIT'S
C      . . . . . CONTRIBUTION IN THE DYNAMICAL MATRIX. 'NBEG' ALSO
C      . . . . . TWICE 'MDYN'. SHELL MODEL DYNAMICAL MATRIX ORDER
C      MDYN . . . . . INDEX FOR ENDING POINT. SEE 'NBEG'. 'MEND' ALSO SO
C      MEND . . . . .
C      NEUTRN . . . . . 0 NO CROSS-SECTIONS CALCULATED
C      . . . . . 1 CALCULATE CROSS-SECTIONS IN 'CROSEK'
C      NFRAC . . . . . 0 ORTHOGONAL COORDINATES GIVEN ON INPUT
C      . . . . . 1 FRACTIONAL COORDINATES GIVEN
C      NPOTS . . . . . INDEX FOR THE FOUR POTENTIALS TO BE FOUND
C      NO . . . . . 0 INTERACTION IGNORED
C      . . . . . 1 INTERACTION USED
C      NOU . . . . . USED IN UNPACKING TO GET 'NO'
C      NOUIJK . . . . . A PACKED WORD, FROM WHICH 'NO' IS GOT
C      NOUK(36,36) . . . . . STORE OF PACKED WORDS 'NOUIJK'
C      NSWICH . . . . . CONTROLS SEARCH FOR THE MINIMUM POTENTIAL RESULT.
C      . . . . . THE OLD RESULT IS RECALCULATED IF REQUIRED.
C      NUNIT . . . . . NUMBER OF UNITS
C      NVARB . . . . . NUMBER OF VARIABLES IN POTENTIAL MINIMISATION
C      . . . . . 6 FOR CELL + 3 PER ATOM OR 6 PER MOLECULE
C      . . . . . (0.1) == -NACC, SEE NACC
C      ORAC . . . . . ORIGINS OF MOLECULES, FRACTIONAL COORDINATES
C      OF(3,18) . . . . . FRACTIONAL FORM OF ORAC
C      OFRAC(3,4,22) . . . . .
C      OH . . . . . SHIFT APPLIED TO A PARAMETER IN MINIMISATION
C      OI . . . . . USED FOR DETERMINING PARAMETER SHIFTS 'OH'
C      OOI(3,18) . . . . . ORTHOGONAL COORDINATES FOR 'OF', GLIDE & SCREW TRAN
C      . . . . . ARE ADDED.
C      OUNIT(3,4,22) . . . . . ORTHOGONAL VECTORS TO THE UNIT ORIGINS
C      OVE . . . . . FACTOR FOR GETTING NEW UNITS FROM THE FOR OVE
C      OVEC(3) . . . . . VECTOR, SEE 'VEC'
C      OVEI(8,82) . . . . . STORE OF VARIOUS 'PHITT'
C      PHIN(24,24) . . . . . MATRIX WHOSE EIGENVALUES ARE FOUND BY 'RECLUS'. IN THE F
C      . . . . . USE THIS MATRIX IS THE INERTIA TENSOR, IN 'ONWARD'
C      . . . . . THE DYNAMICAL MATRIX

```

```

C      PHID      . . . . . DIFFERENTIALS OF ATTRACTIVE PART OF 6-EXP POTENTIAL
C      PHIE      . . . . . DIFFERENTIALS OF REPULSIVE PART OF 6-EXP POTENTIAL
C      PHITT(6,6) . . . . . (3,3) IS TRANSLATIONAL-TRANSLATIONAL PART OF
C      INTERMOLECULAR INTERACTION. (6,6) INVOLVES LIBRATIO
C      AS WELL. STORED IN 'PHI'
C      PHIZZ(6,6,3) . . . . . SELF-TERRI SUMS
C      PIER      . . . . . DIFFERENTIALS OF REPULSIVE PART OF 6-EXP POTENTIAL
C      PIEP      . . . . . DIFFERENTIALS OF REPULSIVE PART OF 6-EXP POTENTIAL
C      POT(4)     . . . . . THE FOUR POTENTIAL VALUES USED FOR MINIMISATION
C      POTDEL     . . . . . VALUE OF 'DEL POT(4)', CALCULATED FOR WHAT SHOULD
C      BE 'POTMIN'
C      POTMIN     . . . . . MINIMUM POTENTIAL SO FAR FOUND. INITIALISED VERY LA
C      PREFRC     . . . . . PRESSURE FACTOR DEPENDING ON THE DIFFERENTIAL
C      PRES      . . . . . PRESSURE APPLIED IN 'KBR'
C      PROP(8)    . . . . . 1 PROPER SYMMETRY OPERATION
C      . . . . . -1 IMPROPER SYMMETRY OPERATION
C      PTEST      . . . . . FOR POTENTIAL WHILE TESTING FOR MINIMUM
C      QV(3,8)    . . . . . Q-VECTOR, 8 POSSIBLE MOLECULAR ORIENTATIONS
C      QV(0,3,8) . . . . . ORTHOGONAL 'QV' GOT BY POSTMULTIPLICATION
C      ODDTUC     . . . . . COMPLEX PART
C      ODDTUR     . . . . . REAL PART OF PRODUCT OF THE SCATTERING VECTOR AND T
C      DISPLACEMENT. THIS PRODUCT USES CRYSTAL FRACTIONAL
C      COORDINATES
C      OZERO      . . . . . USED TO TEST FOR USE OF ZERO WAVE-VECTOR
C      RATIO      . . . . . FOR DEGREES TO RADIANS OR VICE VERSA
C      RCP(12)    . . . . . REAL CELL PARAMETERS, ANGSTROM & DEGREES
C      . . . . . -12 IS USED FOR STORE OF 1-5 AS ORIGINALLY INPUT
C      RECIP(6)   . . . . . RECIPROCAL CELL PARAMETERS
C      RELPO(100,3) . . . . . STORE FOR RECIPROCAL LATTICE VALUES OF Q-VECTOR
C      RN(3,3)    . . . . . AS FOR 'RO'
C      ROT(3,3)   . . . . . MATRIX USED FOR SETTING UP (6,6) MOLECULAR INTERACT
C      ROTATION MATRIX FORMED IN 'ROTAT'
C      SN(6)      . . . . . UNIT CELL SINES, USED IN 'ORTHOG'
C      SUM(3)     . . . . . SUMS USED FOR FINDING BEST POTENTIAL GIVEN 'ALEPH'
C      SYM(3,4,8) . . . . . SYMMETRY OPERATIONS. (.4, 1 ARE GLIDE AND SCREW
C      TRANSLATIONS
C      TEMP(3,3)  . . . . . TEMPORARY ARRAY STORAGE
C      TESTER     . . . . . TEST FOR FIXING IN 'CROSEK'
C      THERM      . . . . . PARAMETER TO SIMULATE TEMPERATURE. NOT USED IN GENE
C      PROGRAM
C      TIRL      . . . . . LIMIT FOR THE SPHERE OF INTERACTION
C      TUOP1      . . . . . 2.0MP
C      UNMASS(4)   . . . . . TOTAL MASS OF EACH UNIT
C      UX(48,36,8) . . . . . X DISPLACEMENT IN MODE. 24 POSSIBLE MODES
C      UY(48,36,8) . . . . . Y DISPLACEMENT IN MODE. 18 POSSIBLE ATOMS
C      UZ(48,36,8) . . . . . Z DISPLACEMENT IN MODE. 4 POSSIBLE MOLECULE ORIENTA
C      THESE DISPLACEMENTS ARE WITH RESPECT TO CRYSTAL PAR
C      AXES. (24, 4, 8) ARE 24, 4, 8 INDEPENDENTLY
C      VEC(3)      . . . . . VECTOR FOR ORTHOGONALISATION TO 'OVEC'. AND FOR INP
C      OF THE Q-VECTOR
C      WEIGHT(18) . . . . . CONTROLS THE SHIFT OF A PARAMETER IN THE POTENTIAL
C      MINIMISATION
C      XCGF(3,4)   . . . . . FRACTIONAL COORDINATES FOR 'XCGO'
C      XCGO(3,4)   . . . . . CENTRE OF GRAVITY OF THE FUNDAMENTAL UNITS. ORTHOG
C      COORDINATES
C      XF(3,36)    . . . . . FRACTIONAL COORDINATES OF ATOMS IN THE MOLECULE.
C      XI(3,36)    . . . . . INERTIAL (MOLECULAR) COORDINATES OF ATOMS. SOMETHIN
C      TEMPORARY STORAGE BEFORE GETTING 'XZ'
C      XO(3,36)    . . . . . ORTHOGONAL COORDINATES OF ATOMS. LATER W.R.T. DUN
C      & SET ALSO IN 'XS'. LATER, ROTATED FROM 'XS'
C      XS(3,36)    . . . . . STORE FOR UNROTATED 'XO'
C      XZ(3,36)    . . . . . IS 'XO' TRANSFORMED BY 'DIAD'
C      ZEEP(3,3)   . . . . . TEMPORARY STORAGE
C      ZI(12)      . . . . . FOR MASS & MOMENT OF INERTIA REDUCTION TRANSFORMATIO
C      ZNERT(3,3)  . . . . . INVERSE OF 'EITOF'

```



```

1007 NN=NN+1
IF(IATYP(1).EQ.4)NN=9
IF(IATYP(J).EQ.4)NN=9
1008 INTER(1,J)=NN
1009 WRITE(100,205) (INTER(1,J),J=1,NATOT)
CALL PRODXF,ZT,XO,1,NATOT)
WRITE(100,227)
WRITE(100,299) ((XF(J),J=1,3),IATYP(1),OLAD(1),IDIP(1,1),
1(1)=1,3),I=1,NATOT)
WRITE(100,210)
WRITE(100,207) ((XD(J),J=1,3),I=1,NATOT)
CALL PROD(100,AT,OF,1,MCOMPT)
C READ IN POTENTIAL FUNCTION CONSTANTS *****
IF(IMB.EQ.0)NN=INTYP*2
IF(IMB.EQ.0)NN=INTYP
READ(101,229) (APOT(1),BPOT(1),ALFA(1),I=1,NNN)
APOT(9)=0.000
BPOT(9)=0.000
ALFA(9)=0.000
WRITE(100,229) (APOT(1),BPOT(1),ALFA(1),I=1,NNN)
WRITE(100,229) APOT(9),BPOT(9),ALFA(9)
WRITE(100,213)
C FIND INTERACTING PAIRS *****
C IF ALEPH IS ZERO WE SHOULD JUMP RESETTNG OF A.B.ALFA
IPRES=1
IF(PRES.EQ.0.000) IPRES=0
C BIGFIE IS NEGATIVE
C R.R.R.R IS FOR FUTURE VARIABLES ASSOCIATED WITH EACH ATOM *****
READ(101,221) (JUMP(1),I=1,NVARB)
WRITE(100,221) (JUMP(1),I=1,NVARB)
C CALCULATE DISTANT POTENTIAL *****
R=0.000
J=0
DO 1010 I = 1,NATYP
J=J+1
R=R+APOT(J)=ATOM(1)=2
DO 1010 K = 1,NATYP
IF(K.LE.1) GO TO 1010
J=J+1
R=R+2.000*APOT(J)=ATOM(1)=ATOM(K)
1010 CONTINUE
DISPOT=-TWOPR=DFLOAT(MOLCEL)/CELL0=3.000*TIML=31
WRITE(100,215) DISPOT
R=TIML=2
WRITE(100,214)
SUM(1)=0.000
SUM(2)=2.000*TWOPR=ATOM(1)=2*DFLOAT(MOLCEL)/
1(3.000=CELL0=TIML=3)
SUM(3)=0.000
SUM(4)=0.000
IF(LJONES.EQ.0) SUM(4)=SUM(2)
DO 1012 M = 1,6
DO 1012 N = 1,6
DO 1011 I = 1,LIMH
1011 PHIZZ(M,N,1)=0.000
DO 1012 I = 1,LIMH
1012 PHII(M,N,1)=0.000
DO 1013 I = 1,LINAT
DO 1013 J = 1,LINAT
KOUK(1,J)=0
LOUK(1,J)=0
NOUK(1,J)=0
NOUK(1,J)=0
LOUK(1,J)=0
1013 JOUK(1,J)=0

ICOUNT=0
KSHIFT=1
LSHIFT=1
NSHIFT=1
NSHIFT=1
LSHIFT=1
JSHIFT=1
DO 1021 K = 1,MCOMPT
I=IYP(K)
DO 1014 M = 1,3
DO 1014 N = 1,3
1014 DIAD(M,N)=SYM(M,N,1)
CALL PRODXZ,DIAD,XO,1,NATOT)
DO 1020 I = 1,NUNIT
IBEG=INDEX(1,1)
IEND=INDEX(2,1)
DO 1019 JJ = 1,NUNIT
JBEG=INDEX(1,JJ)
JEND=INDEX(2,JJ)
INDEX(7,JJ)=0
DO 1018 I = IBEG,IEND
DO 1017 J = JBEG,JEND
BUF(J)=1000000.000
IF(K.GT.1) GO TO 1015
NO=0
IF(I1.NE.JJ) GO TO 1015
GO TO 1017
1015 NO=1
C NO IS 1 FOR AN OK CONTACT. REJECT IS 0
X=XO(1,1)-XZ(1,J)-OO(1,K)
Y=XO(2,1)-XZ(2,J)-OO(2,K)
Z=XO(3,1)-XZ(3,J)-OO(3,K)
Q=X**2+Y**2+Z**2
IF(R.LT.Q) NO=0
INDEX(7,JJ)=INDEX(7,JJ)+NO
S=DSORT(I)
BUF(J)=S
IF(K.LE.22) KOUK(1,J)=KOUK(1,J)+NO*KSHIFT
IF(K.GT.22.AND.K.LE.44) LOUK(1,J)=LOUK(1,J)+NO*LSHIFT
IF(K.GT.44.AND.K.LE.66) NOUK(1,J)=NOUK(1,J)+NO*NSHIFT
IF(K.GT.66.AND.K.LE.88) NOUK(1,J)=NOUK(1,J)+NO*NSHIFT
IF(K.GT.88.AND.K.LE.110) LOUK(1,J)=LOUK(1,J)+NO*LSHIFT
IF(K.GT.110) JOUK(1,J)=JOUK(1,J)+NO*JSHIFT
IF(NO.EQ.0) GO TO 1017
T=1.000/Q**3
SUM(2)=SUM(2)+T
IF(LJONES.EQ.0) GO TO 1016
SUM(1)=SUM(1)+T
U=X*OO(1,K)**2 + Y*OO(2,K)**2 + Z*OO(3,K)**2
SUM(3)=SUM(3)+U/(Q**T)
SUM(4)=SUM(4)+U/(Q**T)
GO TO 1017
1016 U=X*OO(1,K)**2 + Y*OO(2,K)**2 + Z*OO(3,K)**2
V=X*OO(1,K)**2+(Y*OO(2,K)**2+Z*OO(3,K)**2)**2
W=0.500*(Q+U-V)/Q
SUM(4)=SUM(4)+T*W
T=DEXP(-ALEPH*S)
SUM(1)=SUM(1)+T
SUM(3)=SUM(3)+ALEPH*S*T*W
1017 CONTINUE
IF(MOUT.EQ.1) WRITE(100,208) I1,JJ,(BUF(J),J=JBEG,JEND)
1018 CONTINUE
IPH(1,1,JJ,K)=0
IF(INDEX(7,JJ).EQ.0) GO TO 1019
ICOUNT=ICOUNT+1

2
(XCGF(1,M,1)=1,3),M=1,NUNIT)
C FROM NOW ON 'XO' WILL REFER TO C.O.F. OF THE UNIT *****
C 'XS' USED FOR PERMANENT STORE FOR 'XO' UNROTATED *****
C SEEK MINIMUM POTENTIAL *****
PREFAC=PRES/(69.47900*DFLOAT(MOLCEL))
CELLP=CELLV
WRITE(100,228) PRES,PREFAC,CELLP
POTDEL=PREFAC*(CELLV-CELLP)
DELPOT(1)=POTDEL
DELPOT(2)=POTDEL
DELPOT(3)=POTDEL
DELPOT(4)=POTDEL
DO 1031 LVARB = 1,6
RCP(LVARB)=RCP(LVARB)+ANG(LVARB)
CALL PRODXCGF,ZT,XCGO,1,NUNIT)
CALL ORTHOG
CALL PRODXCGO,AT,XCGF,1,NUNIT)
CALL PROD(100,AT,OF,1,MCOMPT)
1031 CONTINUE
DO 1032 INDUNI = 1,NUNIT
MBEG=INDEX(1,INDUNI)
IEND=INDEX(2,INDUNI)
CALL ROTAT(INDUNI)
K=INDEX(3,INDUNI)+5
DO 1032 I = 1,3
K=K+1
DO 1032 J = MBEG,IEND
1032 X(1,1,J) = XO(1,1) + XCGO(1,INDUNI) + ANG(K)
OK=0.0100
IF(JCYCLE.EQ.0) JCYCLE=1
6003 CONTINUE
OK=OK+0.800
C CYCLE OVER THE STRUCTURAL VARIABLES *****
C JSWCH AVOIDS UNNECESSARY CALCULATION
C NPOTS=4 ALWAYS GIVES THE BEST CALCULATION TO DATE
WRITE(6,5000) (ANG(1),I=1,NVARB)
5000 FORMAT(2X,'ANG',12F9.4)
JSWCH=1
INDUNI=0
JVARB=7
DO 1051 LVARB = 1,NVARB
IF(LVARB.NE.JVARB) GO TO 1033
INDUNI=INDUNI+1
JVARB=JVARB+3
IF(INDEX(5,INDUNI).GT.3) JVARB=JVARB+3
C AS 6 ARE REQUIRED EVEN FOR A LINEAR MOLECULE
MBEG=INDEX(1,INDUNI)
IEND=INDEX(2,INDUNI)
1033 ANGKPT=ANG(LVARB)
DH=HEIGHT(LVARB)=OK
IF(JUMP(LVARB).EQ.0) GO TO 1051
DO 1050 NPOTS = 1,4
1034 JSWCH=JSWCH+NPOTS
APOT(NPOTS)=0.000
BSPOT(NPOTS)=0.000
MELST(NPOTS)=0.000
IF(JSWCH.EQ.1) GO TO 1043
IF(LVARB.LT.7) GO TO 1036
CALL ROTAT(INDUNI)
K=INDEX(3,INDUNI)+5
DO 1036 I = 1,3
K=K+1
DO 1036 J = MBEG,IEND
X(1,1,J) = XO(1,1) + XCGO(1,INDUNI) + ANG(K)

```



```

1067 ZNERT(1,J)=EIT(J,I,1)
WRITE(100,241) I,J,J
KSHIFT=1
LSHIFT=1
MSHIFT=1
NSHIFT=1
JSHIFT=1
JMSHIFT=1
DO 1081 K = 1,ACOMPT
KK=1*YPIK
ICOUNT=IPHI(I,J,K)
IF(1COUNT.EQ.0) GO TO 501
DO 1088 I = 1,3
OVEC(I)=OUNIT(I,J,K)-OUNIT(I,I,1)
DO 1088 J = 1,3
1068 DIAD(I,J)=SYM(I,J,KK)
CALL PRODIVC,ZNERT,OVEC,1,1)
CALL PRODIZEP,DIAD,E100,1,3)
CALL PRODIDADI,ZNERT,ZEEP,1,3)
CALL PRODIXZ,DIAD,X1,J,BEG,JEND)
DO 1076 I = 1,BEG,JEND
DO 1076 J = J,BEG,JEND
IF(K,LE,22) NDIJK=KOUK(I,J)/KSHIFT
IF(K,GT,22,AND,K,LE,44) NDIJK=LOUK(I,J)/LSHIFT
IF(K,GT,44,AND,K,LE,66) NDIJK=MOUK(I,J)/MSHIFT
IF(K,GT,66,AND,K,LE,88) NDIJK=NOUK(I,J)/NSHIFT
IF(K,GT,88,AND,K,LE,110) NDIJK=IOUK(I,J)/JSHIFT
IF(K,GT,110) NDIJK=JOUK(I,J)/JSHIFT
NDU=NDIJK/2
ND=NDIJK -2*NDU
IF(ND.EQ.0) GO TO 1076
DO 1089 M = 1,3
1069 COMPE(M)=XZ(M,J)+VEC(M)-X(N,I)
DO 1070 M = 1,3
1070 COMPD(M)=DIAD(I,1,M)+COMPE(1)
2 +DIAD(I,2,M)+COMPE(2)
3 +DIAD(I,3,M)+COMPE(3)
D=COMPE(1)+2*COMPE(2)+2*COMPE(3)+2
R=DSORT(D)
T=(D=2)+2
M=INTER(I,J)
CPOT=QAD(I)=QAD(J)=332.45400
IF(1MB.EQ.0)GOTO 4000
IR=IFIX(18*IR)/10.1
IF(1R.EQ.5,AND,1R,LE,22) M=7
IF(1R.EQ.4,AND,1R,LE,30) M=8
4000 CONTINUE
IF(1JONES.EQ.0) GO TO 1071
S=D=0
PHIP=(6.000*APOT(M)-12.000*BPOT(M)/S)/T
PHIO=(188.000*BPOT(M)/S-48.000*APOT(M)/T+D)
GO TO 1072
1071 E=DEXPI-ALFA(M)R)
PIEP=-ALFA(M)+BPOT(M)/R
PIEO=(E+BPOT(M)+ALFA(M)+2-PIEP)/D
PHIP=PIEP+6.000*APOT(M)/T
PHIO=PIEO-48.000*BPOT(M)/T+D)
1072 CONTINUE
PHIP=PHIP-CPOT/(D=R)
PHIO=PHIO-3*CPOT/(D=0=R)
DO 1074 M = 1,3
DO 1073 J = 1,3
PHITT(N,M)=-(COMPE(M)+COMPD(M)+PHIO+PHIP*DIAD(I,N,M))
1073 CONTINUE
L=N+1

```

```

CALL PRODIVC,DIAD,VEC,1,1)
DO 1086 I = 1,3
1086 OV(I,K)=OVEC(I)
C TRANSFORM Q-VECTORS TO ORTHOGONAL SYSTEM
DO 1087 I = 1,3
DO 1087 J = 1,3
1087 TEMP(I,J)=ZT(I,J)
CALL PRODIVC,TEMP,OV,1,KGROUP)
C CLEAR DYNAMICAL MATRIX
DO 1088 I = 1,NDYN
DO 1088 J = 1,NDYN
1088 PHINN(I,J)=0.000
C PUT IN THE SELF TERMS, UPPER TRIANGLE ONLY
DO 1089 I = 1,KGROUP
I=LFREE(I-1)
DO 1089 J = 1,NUNIT
MEND=INDEX(S,J)
KK=I+INDEX(S,J)-1
DO 1089 M = 1,MEND
MM=M+KK
DO 1089 N = M,MEND
NN=N+KK
1089 PHINN(M,N)=PHIZZ(M,N,J)
C ROW CHUNKS OF THE DYNAMICAL MATRIX
DO 1093 I = 1,KGROUP
M=LFREE(I-1)
DO 1093 K = 1,ACOMPT
J=1*YPIK)
N=LFREE(1GRWP(I,J)-1)
DO 1092 I = 1,NUNIT
MEND=INDEX(S,I)
MM=M+INDEX(S,I)-1
DO 1092 JJ = 1,NUNIT
NEND=INDEX(S,JJ)
NN=N+INDEX(S,JJ)-1
ICOUNT=IPHI(I,J,K)
IF(1COUNT.EQ.0) GO TO 1092
A=TWOP(I)=DVO(I,1)=OUNIT(I,J,K)-OUNIT(I,I,1)
2 +DVO(I,2)=OUNIT(I,2,J,K)-OUNIT(I,2,I,1)
3 +DVO(I,3)=OUNIT(I,3,J,K)-OUNIT(I,3,I,1)
S=DSIN(M)
C=DCOS(M)
DO 1091 J = 1,MEND
KK=MM+J
DO 1091 L = 1,MEND
LL=NN+L
IF(1LL.LT,KK) GO TO 1090
PHINN(KK,LL)=PHINN(KK,LL)+PHI(I,J,L,ICOUNT)*C
GO TO 1091
1090 CONTINUE
PHINN(KK,LL)=PHINN(KK,LL)+PHI(I,J,L,ICOUNT)*S
1091 CONTINUE
1092 CONTINUE
1093 CONTINUE
C USE MASS REDUCED COORDINATES
DO 1094 I = 1,LFREE
DO 1094 J = 1,LFREE
T=Z(I,I)=Z(I,J)
DO 1094 K = 1,NDYN,LFREE
DO 1094 L = J,NDYN,LFREE
1094 PHINN(K,L)=PHINN(K,L)+T
C UPPER TRIANGLE, EIGENVECTORS BY ROWS
CALL RECLUS(MOYN,MEVEC)
DO 1095 I = 1,NDYN

```

```

IF(L,EO,4) L=1
M=6-L-N
ROIN(N)=0.000
ROIL(M)=X(I,N,1)
ROIN(L)=ROIL(M)
RNIN(N)=0.000
RNIL(M)=X(I,N,J)
1074 RN(L,N)=RNIL(M)
CALL BUILD(PHITT,RO,RN)
DO 1075 L = 1,K6
DO 1075 M = 1,K6
PHIL(M,1COUNT)=PHIL(M,1COUNT)+PHITT(L,M)
1075 CONTINUE
1076 CONTINUE
WRITE(100,240) (PHI(I,M,1COUNT),M=1,K6),K,KK,
2 (PHIL(M,1COUNT),M=1,K6),L=2,3),
3 (PHIL(M,3,1COUNT),M=1,K6),DIAD(I,L,M),M=1,3),L=1,3)
C SELF TERMS ***INVERSE NEEDED, TRANSPOSE USED *****
DO 1077 M = 1,2
DO 1077 N = 2,3
T=DIAD(I,N,M)
DIAD(I,M,N)=DIAD(I,N,M)
1077 DIAD(I,M,N)=T
DO 1078 L = 1,3
M=L-1
IF(L,EO,4) M=1
N=6-L-M
RNIL(M)=VEC(N)
RN(L,L)=0.000
1078 RN(M,L)=RNIL(M)
CALL PRODITEMP,DIAD,RN,1,3)
DO 1079 M = 1,3
DO 1079 N = 1,3
EZ(M,N)=DIAD(I,M,N)
EZ(M+3,N+3)=DIAD(I,M,N)*PROP(KK)
EZ(M+3,N)=0.000
1079 EZ(M,N+3)=TEMP(M,N)
DO 1080 L = 1,K6
DO 1080 M = 1,K6
DO 1080 N = 1,K6
IF(L,GT,M) GO TO 1080
PHIZZ(L,M,1)=PHIZZ(L,M,1)-PHIL(L,N,1COUNT)*EZ(M,N)
1080 CONTINUE
501 IF(K,LE,22) KSHIFT=KSHIFT+2
IF(K,GT,22,AND,K,LE,44) LSHIFT=LSHIFT+2
IF(K,GT,44,AND,K,LE,66) NSHIFT=NSHIFT+2
IF(K,GT,66,AND,K,LE,88) JSHIFT=JSHIFT+2
IF(K,GT,88,AND,K,LE,110) ISHIFT=ISHIFT+2
IF(K,GT,110) JSHIFT=JSHIFT+2
1081 CONTINUE
1082 CONTINUE
WRITE(100,239) (PHIZZ(I,J,1),J=1,K6),I=1,K6)
1083 CONTINUE
C SOLVE FOR THE INPUT WAVE VECTOR *****
KKK=0
1084 READ(101,235) (VEC(I),I=1,3)
IF(VEC(1),GT,98.000) GOTO 2001
KKK=KKK+1
Q(KKK)=DSORT(VEC(1)+2*VEC(2)+2*VEC(3)+2)
C WAVE VECTOR *****
C TRANSFORMATION OF THE WAVE VECTOR IS DONE WITH THE TRANSPOSE *****
DO 1086 K = 1,KGROUP
DO 1085 I = 1,3
DO 1085 J = 1,3
1085 DIAD(I,J)=SYM(I,J,K)

```

```

FREQ=3.2550900*DSORT(DABS(PHINN(1,1)))
IF(PHINN(1,1),LT,0.000) FREQ=-FREQ
1095 FREKS(1)=FREQ
C SORTS ON INCREASING EIGENVALUE *****
M=NDYN-1
DO 1097 K = 1,NDYN
DO 1097 I = 1,M
IF(FREKS(I),LT,FREKS(I+1)) GO TO 1097
FREQ=FREKS(I+1)
FREKS(I+1)=FREKS(I)
FREKS(I)=FREQ
DO 1096 J = 1,NDYN
FREQ=EVV(I+1,J)
EVV(I+1,J)=EVV(I,J)
1096 EVV(I,J)=FREQ
1097 CONTINUE
C CALCULATES LIBRATIONAL FRACTION *****
KK=2*KGROUP
DO 1099 I = 1,NDYN
FRE(I)=FREKS(I)+33.3600
R=0.000
L=0
M=1
DO 1098 J = 1,LFREE
L=L+1
I=0
IF(M,LE,NUNIT) I=(INDEX(S,M)
IF(J,EO,1)) L=1
IF(L,EO,1) M=M+1
DO 1098 K=1,KK
LL=J+(K-1)*LFREE
IF(L,GT,3) R=R+EVV(I,LL)+2
1098 LUMP(LL)=1000.000*EVV(I,LL)
L=L+1000.000*R
IF(MEVEC,NE,0)WRITE(100,238)L,FREKS(I),FRE(I),(LUMP(J),J=1,NDYN)
IF(MEVEC,EO,0)WRITE(100,238)L,FREKS(I),FRE(I)
FRST(KKK,1)=FREKS(I)
1099 CONTINUE
IF(NEUTRN,EO,1) CALL CROSEK(KKK)
GO TO 1084
2001 CONTINUE
RETURN
END

```

```

C-----
C SUBROUTINE BUILD(A,B,C)
C IMPLICIT REAL*8(A-M,O-Z)
C BUILDS THE MATRIX A A A.C A.C A.C 'A' IS 3 BY 3 PART OF A
C -B.A -B.A.C -B.A.C
C DIMENSION A(6,6),B(3,3),C(3,3),D(3,3),E(3,3),F(3,3),G(3,3)
DO 1100 I = 1,3
DO 1100 J = 1,3
1100 B(I,J)=A(I,J)
CALL PRODIE,D,C,1,3)
CALL PRODIF,B,D,1,3)
CALL PRODIG,B,E,1,3)
DO 1101 I = 1,3
DO 1101 J = 1,3
A(I,J+3)=E(I,J)
A(I+3,J)=F(I,J)
1101 A(I+3,J+3)=G(I,J)
RETURN
END
C

```

```

C-----
C
SUBROUTINE ORTHOG
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  COMMON PHIN(48,48),EV(48,96),THOP(1,101,100,0VE,ORCC,AT(3,3),
1  CELLV,RCPI(2),RECPI(6),ZT(3,3),LATTIS
  DIMENSION CS(6),SN(6)
  RATIO=THOP(1,360,000
  IF(LATTIS.EQ.0) GO TO 1102
  RCP(2)=RCP(1)
  IF(LATTIS.EQ.1) GO TO 1102
  RCP(3)=RCP(1)
  IF(LATTIS.EQ.2) GO TO 1102
  RCP(6)=RCP(4)
  RCP(6)=RCP(4)
1102 DO 1103 I = 1,3
  SN(1)=DSIN(RCP(1)+3)*RATIO
  SN(1+3)=SN(1)
  CS(1)=DCOS(RCP(1)+3)*RATIO
1103 CS(1+3)=CS(1)
  T=DSORT(1.000-CS(1)**2-CS(2)**2-CS(3)**2+
1  2.000*CS(1)*CS(2)*CS(3))
  AT(1,1)=RCP(1)
  AT(1,2)=RCP(2)*CS(3)
  AT(1,3)=RCP(3)*CS(2)
  AT(2,1)=0.000
  AT(2,2)=RCP(2)*SN(3)
  AT(2,3)=RCP(3)*(CS(1)-CS(2)*CS(3)/SN(3)
  AT(3,1)=0.000
  AT(3,2)=0.000
  AT(3,3)=RCP(3)*T/SN(3)
  ZT(1,1)=1.000/RCP(1)
  ZT(1,2)=-CS(3)/RCP(1)*SN(3)
  ZT(1,3)=(CS(1)*CS(3)-CS(2))/(RCP(1)*SN(3)*T)
  ZT(2,1)=0.000
  ZT(2,2)=1.000/(RCP(2)*SN(3))
  ZT(2,3)=(CS(2)*CS(3)-CS(1))/(RCP(2)*SN(3)*T)
  ZT(3,1)=0.000
  ZT(3,2)=0.000
  ZT(3,3)=SN(3)/RCP(3)*T
  CELLV=AT(1,1)*AT(2,2)*AT(3,3)
  DO 1104 I = 1,3
  RECIP(1)=SN(1)/(RCP(1)*T)
1104 RECIP(1+3)=(CS(1+1)*CS(1+2)-CS(1))/(SN(1+1)*SN(1+2))
  RETURN
END

```

```

C-----
C
SUBROUTINE ROTAT(INDUNI)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  COMMON PHIN(48,48),EV(48,96),THOP(1,101,100,0VE,ORCC,AT(3,3),
1  CELLV,RCPI(2),RECPI(6),ZT(3,3),LATTIS,ROTAT,ACORPT,MOYN,ANG(18),
2  X(3,36),X(13,36),X(13,36),INDEX(7,4),MEVEC,NEUTAN,ITYP(130),
3  IGW(18,8),MOUK(36,36),SYM(3,4,8),PROP(8),UNYAGS(4),EVS(3),
4  X(13,36),X(13,36),OF(3,130),PHI(6,6,130),PHI(2,6,6,4),OVD(3,8),
5  PHIT(6,6),ALFA(28),ZNER(3,3),DIAD(3,3),EITOD(3,3),EIT(3,3,4),
6  APOT(28),ATOM(7),BUF(36),OD(3,130),BPOT(28),FREK(48),Z(118),
7  BARNS(7),OVI(3,8),ZEEP(3,3),DIAD(3,3),XC(3,4),OUNIT(3,4,130),
8  OFRAC(3,4,130),XC(3,4),VEC(3),OVC(3),ARTINO(36),KGROU(130),
9  MOYN,ITYP(130),INTER(36,36),IPAI(4,4,130),LFREE,NVARS,NUNIT,MATOM
  COMMON/LAD/ OLAD(36),DIP(3,36),DIP(3,144),DIP(3,36),SX(3,8),
16Y(3,8),RND,RKON2,RKON4,MREL
  DIMENSION ZX(3,3),ZY(3,3),ZZ(3,3),ZYX(3,3),ROT(3,3),DIP(3,36)
  C LL=ANG(LAST OF PREVIOUS UNIT). MBEG,REND ARE ATOMS CONCERNED

```

```

SUBROUTINE PROD (A,B,C,M,N)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  DIMENSION A(3,36),B(3,3),C(3,36)
  DO 1112 I = 1,3
  DO 1112 J = M,N
1112 A(I,J)=B(I,1)*C(1,J)+B(I,2)*C(2,J)+B(I,3)*C(3,J)
  RETURN
END

```

```

C-----
C
SUBROUTINE RECLUS(N,MEVEC)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  COMMON OI(48,48),MI(48,96),THOP(1,101,100,0VE,ORCC
  NN=N*N
  FN=N
  XN=0.000
  DO 1114 I = 1,N
  DO 1114 J = 1,N
  IF(I.EQ.J) GO TO 1113
  H(I,J)=0.000
  H(J,I)=0.000
  XN=XN+D(I,J)**2
  GO TO 1114
1113 H(I,J)=1.000
  H(J,I)=0.000
1114 CONTINUE
  IF(XN.LT.0.0000100) GO TO 1136
  XN=DSORT(XN)/FN
  XNEND=XN*ORCC
1115 XN=XN/3.000
1116 IN=0
  DO 1135 J = 1,N
  JP=J+1
  DO 1135 K = 1,N
  KP=K+1
  KN=K+1
  IF(KP.EQ.J) GO TO 1135
  DKJ=DK(J)
  IF(DABS(DK(J),LT.XN) GO TO 1135
  IN=IN+1
  DJJ=D(J,J)
  DKK=DK(K)
  XNU=0.500*(DKK-DJJ)
  IF(XNU.LT.0.000) GO TO 1117
  OMEGA=-DKJ/(DSORT(DKJ-DJJ)*XNU*XNU)
  GO TO 1118
1117 OMEGA=DKJ/(DSORT(DKJ-DJJ)*XNU*XNU)
1118 S=OMEGA/(DSORT(2.000+1.000*DSORT(1.000-OMEGA**2)))
  S2=S**2
  C2=1.000-S2
  C=DSORT(C2)
  SC=S*C
  IF(KT.GT.J) GO TO 1126
  C CALCULATE EIGENVECTORS == REAL PART ROTATION =====
  IF(MEVEC.EQ.0) GO TO 1120
  DO 1119 I = 1,NN
  W=H(I,1)
  H(K,1)=W*C+H(J,1)*S
  H(J,1)=W*S+H(I,1)*C
  W=H(K,1)
  H(K,1)=W*C-H(J,1)*S
  H(J,1)=W*S+H(I,1)*C
1127 H(J,1)=W*S+H(I,1)*C
1128 IF(I.EQ.1) GO TO 1130
  DO 1129 I = 1,NN
  W=H(I,1)
  H(K,1)=W*C+H(J,1)*S
  H(J,1)=W*S+H(I,1)*C
  W=H(K,1)
  H(K,1)=W*C-H(J,1)*S
  H(J,1)=W*S+H(I,1)*C
1129 D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
1130 IF(JP.EQ.K) GO TO 1132
  DO 1131 I = JP,KN
  W=H(I,1)
  D(I,K)=W*C-D(I,J)*S
  D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
  W=H(K,1)
  D(I,K)=W*C+D(I,J)*S
  D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
1131 D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
1132 IF(K.EQ.N) GO TO 1134
  DO 1133 I = KP,N
  W=H(I,1)
  D(I,K)=W*C-D(I,J)*S
  D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
  W=H(K,1)
  D(I,K)=W*C+D(I,J)*S
  D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
1133 CONTINUE
  IF(IN.GT.0) GO TO 1116
  IF(XNEND) GO TO 1115
1136 CONTINUE
  RETURN
END

```

```

IF(INDEX(S,INDUNI),LT.4) RETURN
LL=INDEX(S,INDUNI)+9
MBEG=INDEX(1,INDUNI)
REND=INDEX(2,INDUNI)
ZX(1,1)=1.000
ZX(1,2)=0.000
ZX(1,3)=0.000
ZX(2,1)=0.000
ZX(2,2)=DCOS(ANG(ILL))
ZX(2,3)=DSIN(ANG(ILL))
ZX(3,1)=0.000
ZX(3,2)=ZX(2,3)
ZX(3,3)=ZX(2,2)
ZY(1,1)=DCOS(ANG(ILL+1))
ZY(1,2)=0.000
ZY(1,3)=DSIN(ANG(ILL+1))
ZY(2,1)=0.000
ZY(2,2)=1.000
ZY(2,3)=0.000
ZY(3,1)=ZY(1,3)
ZY(3,2)=0.000
ZY(3,3)=ZY(1,1)
CALL PROD(ZY,ZY,ZX,1,3)
IF(INDEX(S,INDUNI),EQ.5) GO TO 1105
C THREE-DIMENSIONAL UNIT
ZZ(1,1)=DCOS(ANG(ILL+2))
ZZ(1,2)=DSIN(ANG(ILL+2))
ZZ(1,3)=0.000
ZZ(2,1)=ZZ(1,2)
ZZ(2,2)=ZZ(1,1)
ZZ(2,3)=0.000
ZZ(3,1)=0.000
ZZ(3,2)=0.000
ZZ(3,3)=1.000
GO TO 1111
C LINEAR UNIT
1105 DO 1106 I = 1,3
1106 ZX(3,1)=XS(1,REND)-XS(1,MBEG)
R=DSORT(ZX(3,1)**2+ZX(3,2)**2+ZX(3,3)**2)
DO 1107 I = 1,3
  ZX(2,1)=0.000
1107 ZX(3,1)=ZX(3,1)/R
R=DSORT(ZX(3,1)**2+ZX(3,2)**2)
IF(R.GT.0.000100) GO TO 1108
C LINEAR MOLECULE ALONG Y-AXIS
ZX(2,1)=1.000
GO TO 1109
1108 ZX(2,1)=ZX(3,1)/R
ZX(2,3)=ZX(3,1)/R
1109 DO 1110 I = 1,3
  J=I+1
  IF(J.EQ.4) J=1
  K=6-I-J
  ZX(1,1)=ZX(2,1)*ZX(3,K)-ZX(3,J)*ZX(2,K)
  DO 1110 J = 1,3
  ZY(1,1)=ZYX(1,1)
1110 ZY(1,1)=ZYX(1,1)
  CALL PROD(ZY,ZY,ZX,1,3)
1111 CALL PROD(ROT,ZZ,ZX,1,3)
  CALL PROD(XD,ROT,XS,MBEG,REND)
  RETURN
END

```

```

D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
W=H(K,1)
D(I,K)=W*C-D(I,J)*S
D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
1121 D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
1122 IF(KP.EQ.J) GO TO 1124
DO 1123 I = KP,JN
  W=H(K,1)
  D(I,K)=W*C-D(I,J)*S
  D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
  W=H(K,1)
  D(I,K)=W*C+D(I,J)*S
  D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
1123 D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
1124 IF(J.EQ.N) GO TO 1134
DO 1125 I = JP,N
  W=H(I,1)
  D(I,K)=W*C+H(J,1)*S
  H(J,1)=W*S+H(I,1)*C
  W=H(K,1)
  H(K,1)=W*C-H(J,1)*S
  H(J,1)=W*S+H(I,1)*C
1127 H(J,1)=W*S+H(I,1)*C
1128 IF(I.EQ.1) GO TO 1130
DO 1129 I = 1,NN
  W=H(I,1)
  D(I,K)=W*C+H(J,1)*S
  H(J,1)=W*S+H(I,1)*C
  W=H(K,1)
  D(I,K)=W*C-D(I,J)*S
  D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
1129 D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
1130 IF(JP.EQ.K) GO TO 1132
DO 1131 I = JP,KN
  W=H(I,1)
  D(I,K)=W*C-D(I,J)*S
  D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
  W=H(K,1)
  D(I,K)=W*C+D(I,J)*S
  D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
1131 D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
1132 IF(K.EQ.N) GO TO 1134
DO 1133 I = KP,N
  W=H(I,1)
  D(I,K)=W*C-D(I,J)*S
  D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
  W=H(K,1)
  D(I,K)=W*C+D(I,J)*S
  D(I,J)=W*S+D(I,J)*C
1133 CONTINUE
  IF(IN.GT.0) GO TO 1116
  IF(XNEND) GO TO 1115
1136 CONTINUE
  RETURN
END

```

```

IF(M.GT.3) DO(1)=BB(J+3)
IF(M.GT.3) DO(2)=BB(J+4)
IF(M.EQ.6) DO(3)=BB(J+5)
DO 1140 M = MBEG,MEBD
C==== TOTAL ===== ROTATIONAL ===== TRANSLATIONAL =====
CC(1)=DO(2)*X(13,M)-DO(3)*X(12,M) +BB(J,1)
CC(2)=DO(3)*X(11,M)-DO(1)*X(13,M) +BB(J+1)
CC(3)=DO(1)*X(12,M)-DO(2)*X(11,M) +BB(J+2)
C U(X(L, .), L = 1,NDYN FOR MODES, THEN +NDYN FOR COMPLEX PART.
UX(L,M,K)=DEITOF(1,1)*CC(1)+DEITOF(1,2)*CC(2)+DEITOF(1,3)*CC(3)
UY(L,M,K)=DEITOF(2,1)*CC(1)+DEITOF(2,2)*CC(2)+DEITOF(2,3)*CC(3)
UZ(L,M,K)=DEITOF(3,1)*CC(1)+DEITOF(3,2)*CC(2)+DEITOF(3,3)*CC(3)
1140 CONTINUE
1141 J=J+NDYN
1142 CONTINUE
IF(KKK.NE.1)GOTO 4090
DO 2030 I=1,KGROUP
READ(101,2020)KSY(I,J),J=1,4)
2030 CONTINUE
2020 FORMAT(4I3)
WRITE(100,2200)
2200 FORMAT(1H1)
DO 10 I=1,KGROUP
READ(5,1)WER(I,J),J=1,6)
10 CONTINUE
M=1
1ZAH(1)=0
1ZAH(2)=0
1ZAH(3)=1
1ZAH(4)=2
11=IFIX(SNGL(FREKS(1)=100.000))
12=IFIX(SNGL(FREKS(2)=100.000))
13=IFIX(SNGL(FREKS(3)=100.000))
IF(11.NE.0)WRITE(100,2101)
IF(12.NE.0)WRITE(100,2102)
IF(13.NE.0)WRITE(100,2103)
2101 FORMAT (2X,'1.FREQUENZ UNGLEICH NULL')
2102 FORMAT (2X,'2.FREQUENZ UNGLEICH NULL')
2103 FORMAT (2X,'3.FREQUENZ UNGLEICH NULL')
DO 2040 I=1,NDYN
FRZ(3,1)=FRE(1)
FRZ(4,1)=FRE(2)
FRZ(4,2)=FRE(3)
IFS(1)=5
IFS(2)=5
IFS(3)=5
IB=0
2045 IB=IB+1
IF(1B.EQ.5)WRITE(100,2061)
IF(1B.EQ.5)GOTO 2040
2061 FORMAT(2X,'ZUORUNUNG NICHT MOEGLICH')
IV=0
DO 2050 J=1,KGROUP
2050 IV=IV+IFIX(SNGL(DSIGN(1.000,UX(11,M,J))))*KSY(J,1B)
IF(1V.EQ.0)GOTO 2045
1ZAH(1B)=1ZAH(1B)+1
IF(1ABS(1V).EQ.4)FRZ(1B,1ZAH(1B))=FRE(1)
IF(1ABS(1V).EQ.4)IFS(1)=1B
2040 CONTINUE
WRITE(100,2081)
WRITE(100,2082)
2081 FORMAT(2X,'FREQUENZEN GEORDNET NACH SYMMETRIERISSEN')
2082 FORMAT(20X,'BERECHNET',40X,'GEMESSEN')
DO 2077 I=1,4
WRITE(100,2078)I)
C
IF(1.GT.1) GO TO 1148
C SHOULD THE TRANSFORM BE USED HERE, I DON'T THINK SO
DO 1144 L = 1,3
1144 DBO(1)=SYML(1,K)*BO(1)+SYML(2,K)*BO(2)+SYML(3,K)*BO(3)
C TRU,RIK) =====
DO 1145 M = 1,MCOMPT
DO 1145 M = 1,MCOMPT
IF(1TYP(M).EQ.K) GO TO 1146
1145 CONTINUE
1146 DO 1147 JJ = 1,NUNIT
JBEG=1
JEND=HATOT
S=BT(1)=OFRAC(1,JJ,M)
1 +BT(2)=OFRAC(2,JJ,M)
2 +BT(3)=OFRAC(3,JJ,M)
C DEBYE WALLER FACTOR =====
DU=1.000
C EXP I,D(RP) =====
H=(S*XF(1,J)*BO(1)+XF(2,J)*DBO(2)+XF(3,J)*DBO(3))*TWOPI
L=I*TPY(J)
CROSSR(J,K)=DU*BRAGG(SI)*DCOS(H)
CROSSC(J,K)=DU*BRAGG(SI)*DSIN(H)
BRAGG=BRAGG+CROSSR(J,K)
1147 BRAGG=BRAGG+CROSSC(J,K)
1148 L=L+NDYN
C D.EIGENVECTORS =====
DO 1149 J = 1,HATOT
ODDOTU=UX(1,J,K)*BO(1)+UY(1,J,K)*BO(2)+UZ(1,J,K)*BO(3)
ODDOTU=UX(1,J,K)*BO(1)+UY(1,J,K)*BO(2)+UZ(1,J,K)*BO(3)
C STRUCTURE FACTOR VALUES =====
C THE EIGENVECTOR USED SO FAR IS THE CONJUGATE OF THE COLUMN VECTOR.
GREAL=GREAL+CROSSR(J,K)+ODDOTU+CROSSC(J,K)+ODDOTU
1149 GCOMP=GCOMP+CROSSC(J,K)+ODDOTU-CROSSR(J,K)+ODDOTU
T=(GREAL**2+GCOMP**2)**10000.000
IF(T.LT.0.000) T=0.000
IF(T.GT.TESTER) T=TESTER
1150 ICROS(IFIN)=1BRAGG**2+BRAGG**2)**10000.000
IFIN=IFIN+1
1151 CONTINUE
IFIN=IFIN+1
IF(1FIN.EQ.0)GOTO 4000
OZERO=OV(1,1)**2+OV(2,1)**2+OV(3,1)**2
C SET FIRST THREE EIGENVALUE RESULTS TO ZERO IF O=0
(FOZERO.GT.0.0000100) GO TO 1153
DO 1152 J = 1,3
FREKS(J)=FREKS(4)
ENEVI(J)=ENEVI(4)
DO 1152 I = 1,1FIN
1152 ICROS(I,J)=0
C SUM OVER THE DEGENERACIES (OR NEAR DEGENERACIES)
1153 MDIFF=1
DO 1157 K=2,NDYN
T=FREKS(K)-FREKS(MDIFF)
IF(T.GT.0.00200) GO TO 1155
DO 1154 I = 1,1FIN
1154 ICROS(1,MDIFF)=ICROS(1,MDIFF)+ICROS(1,K)
GO TO 1157
1155 MDIFF=MDIFF+1
DO 1156 I = 1,1FIN
1156 ICROS(1,MDIFF)=ICROS(1,K)
FREKS(MDIFF)=FREKS(K)
ENEVI(MDIFF)=ENEVI(K)
1157 CONTINUE
DO 1161 K = 1,MDIFF,12

```

```

L=MDIFF
M=L-K
IF(M.GT.11) L=K+11
WRITE(100.247) (FREKS(I),I=K,L)
WRITE(100.248) (ENEV(I),I=K,L)
IF(QZERO.GT.0.0000100) GO TO 1159
WRITE(100.242)
DO 1158 I = 1,IFIN
1158 WRITE(100.244) (BRAG(I), (IRELP(I,J),J=1,3), (ICROS(I,J),J=K,L)
GO TO 1161
1159 WRITE(100.243)
DO 1160 I = 1,IFIN
1160 WRITE(100.245) (RELPO(I,J),J=1,3), (ICROS(I,J),J=K,L)
1161 CONTINUE
4000 CONTINUE
WRITE(100.246)
RETURN
END

```

ANHANG VI

Liste der gemessenen Phononenfrequenzen in Imidazol

Richtung <100> gerade Darstellung

Zweig	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0.0			1.63	1.85	2.02	2.4	2.87	3.1	3.25	3.6	4.35	4.6
0.025			1.6	1.84	2.05							
0.05			1.6	1.82	2.03							
0.075			1.6	1.78	2.02							
0.1			1.6	1.78	2.02	2.43	2.86	2.89	3.22	3.6	4.4	4.55
0.125		0.56	1.57	1.84	2.03							
0.15	0.4	0.67	1.58	1.82	2.03							
0.175	0.43		1.55	1.82								
0.2	0.47	0.9	1.52	1.86	2.05	2.42	2.8	2.92	3.12	3.6	4.36	4.68
0.225		1.0		1.87								
0.25	0.57	1.12	1.47	1.88								
0.275		1.2	1.4									
0.3	0.66	1.23	1.45		2.05	2.4	2.68	2.97	3.03	3.52	4.33	4.7
0.325	0.72	1.23										
0.35	0.77	1.3										
0.375	0.78		1.57									
0.4	0.82	1.24	1.65									
0.425	0.87		1.72		2.1	2.42	2.5	2.85	3.13	3.44	4.32	4.7
0.45	0.89	1.17	1.88		2.12							
0.475	0.90		1.97									
0.5	0.92	1.17	2.02			2.37	2.42	3.28	3.35	3.35	4.3	4.74

Richtung <100> ungerade Darstellung

Zweig	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0.0		1.80	2.13	2.2	2.75	2.97	3.34	3.6	4.35	4.65	5.25	5.45
0.05			2.18	2.22		3.0	3.37	3.59				
0.1		1.75	2.15	2.21	2.8	2.98	3.38	3.58	4.3	4.65	5.32	5.5
0.15			2.17	2.2		2.9		3.59				
0.2	0.67	1.81	2.17	2.19	2.72	2.8	3.48	3.55	4.33	4.67	5.35	5.45
0.25	0.84	1.82										
0.275	0.9											
0.3	1.0	1.81	2.17	2.2	2.58	2.8	3.53	3.57	4.35	4.67	5.35	5.45
0.325	1.07											
0.35	1.14	1.78	2.1		2.54							
0.4	1.29	1.725	2.07	2.22	2.5	2.85	3.57	3.59	4.35	4.69	5.35	5.45
0.425	1.37											
0.45	1.42	1.65	2.05		2.48							
0.475	1.5											
0.5	1.53	1.57	2.0	2.2	2.45	2.83	3.56	3.58	4.4	4.62	5.35	5.4

Richtung <010> gerade Richtung

Zweig	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0.0		1.70	2.0	2.13	2.35	2.87	3.1	3.22	3.45	4.35	4.6	5.45
0.1		1.77								4.32	4.7	5.45
0.2	1.06	1.77								4.25		
0.25	1.3											
0.3	1.49	1.87								4.2	4.75	5.3
0.4	1.57	1.81								4.2	4.7	5.22
0.45												5.2
0.5	1.49	1.79								4.25	4.76	5.17

Richtung <010> ungerade Darstellung

Zweig	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0.0			1.75	1.85	2.2	2.87	2.97	3.6	3.6	4.35	4.67	5.32
0.1										4.3	4.65	5.31
0.15	0.58									4.2	4.57	5.25
0.2	0.72	0.88										
0.25	0.88	1.06								4.32	4.8	5.28
0.3	1.02	1.37								4.22	4.87	5.17
0.35	1.12	1.48										
0.4	1.28	1.6								4.25	4.76	5.17
0.45		1.72										
0.5	1.49	1.79										

Richtung <001> gerade Darstellung

Zweig	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0.0			1.63	1.85	2.02	2.4	2.87	3.1	3.25	3.6	4.35	4.6
0.025			1.65		2.03							
0.05			1.69	1.95	2.03							
0.075			1.72		2.03							
0.1		0.6	1.78	2.0	2.03	2.41	2.85		3.25	3.65	4.27	4.55
0.125			1.85									
0.15		0.9	1.9	2.0	2.03							
0.175			1.95									
0.2	0.4	1.14	2.0	2.02	2.08	2.47	2.85		3.23	3.7	4.25	4.58
0.225	0.45		2.04									
0.25	0.52	1.25	2.09	2.18	2.22	2.54			3.29			
0.275	0.55	1.28	2.12									
0.3	0.6	1.31	2.17		2.42	2.6	2.84		3.38	3.72	4.2	4.55
0.325			2.2									
0.35	0.7	1.33			2.53	2.73	2.85	3.34	3.45			
0.4	0.8	1.28	2.27	2.5		2.85	2.88	3.46	3.55	4.0	4.15	4.53
0.45	0.89	1.2	2.3			2.94	3.15	3.52	3.7	4.15	4.2	
0.5	0.99	1.2	2.33	2.48	2.82	2.9	3.35	3.55	3.85	4.19	4.21	4.5

Richtung <001> ungerade Darstellung

Zweig	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0.0		1.80	2.13	2.2	2.75	2.97	3.34	3.6	4.35	4.65	5.25	5.45
0.05		1.79		2.14								
0.1		1.75		2.22	2.7	3.02	3.36	3.6	4.3	4.6	5.25	5.38
0.15		1.67		2.28								
0.2		1.58	2.15	2.34	2.68	3.0	3.45	3.7	4.22	4.52	5.0	5.25
0.25		1.5	2.13	2.38				3.7				
0.3		1.42			2.65		3.47	3.7	4.15	4.47	4.7	5.0
0.35	0.85	1.32	2.17	2.43	2.65			3.63		4.47		
0.4	0.95	1.19	2.24	2.43	2.7		3.55	3.6	4.0	4.3	4.35	4.7
0.45	1.02				2.78		3.45			4.28	4.28	
0.5	0.99	1.2	2.33	2.48	2.82	2.9	3.35	3.55	3.85	4.19	4.21	4.5

ANHANG VII

Energieumrechnungsfaktoren

Energieumrechnungsfaktoren

	erg/Molekül	kJ/Mol	kcal/Mol	eV	cm ⁻¹	s ⁻¹	Hz	K
erg/Molekül	1	$6,023 \cdot 10^{13}$	$1,439 \cdot 10^{13}$	$6,242 \cdot 10^{11}$	$5,035 \cdot 10^{15}$	$9,483 \cdot 10^{26}$	$1,509 \cdot 10^{26}$	$7,244 \cdot 10^{15}$
kJ/Mol	$1,660 \cdot 10^{-14}$	1	0,2388	$1,036 \cdot 10^{-2}$	83,58	$1,574 \cdot 10^{13}$	$2,505 \cdot 10^{12}$	120,3
kcal/Mol	$6,951 \cdot 10^{-14}$	4,187	1	$4,339 \cdot 10^{-2}$	345,0	$6,591 \cdot 10^{13}$	$1,049 \cdot 10^{13}$	503,3
eV	$1,602 \cdot 10^{-12}$	96,49	23,05	1	$8,066 \cdot 10^3$	$1,519 \cdot 10^{15}$	$2,418 \cdot 10^{14}$	$1,160 \cdot 10^4$
cm ⁻¹	$1,986 \cdot 10^{-16}$	$1,196 \cdot 10^{-2}$	$2,858 \cdot 10^{-3}$	$1,240 \cdot 10^{-4}$	1	$1,884 \cdot 10^{11}$	$2,998 \cdot 10^{10}$	1,439
s ⁻¹	$1,055 \cdot 10^{-27}$	$6,351 \cdot 10^{-14}$	$1,517 \cdot 10^{-14}$	$6,582 \cdot 10^{-16}$	$5,309 \cdot 10^{-12}$	1	0,1592	$7,640 \cdot 10^{-12}$
Hz	$6,627 \cdot 10^{-27}$	$3,991 \cdot 10^{-13}$	$9,536 \cdot 10^{-14}$	$4,136 \cdot 10^{-15}$	$3,336 \cdot 10^{-11}$	6,238	1	$4,800 \cdot 10^{-11}$
K	$1,381 \cdot 10^{-16}$	$8,314 \cdot 10^{-3}$	$1,986 \cdot 10^{-3}$	$8,616 \cdot 10^{-5}$	0,6949	$1,309 \cdot 10^{11}$	$2,083 \cdot 10^{10}$	1

DANKSAGUNG

Herrn Prof. H. Stiller möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit danken, für sein Interesse und seine ständige Förderung.

Herrn Prof. P. Bleckmann danke ich, daß er mir diese Doktorandenstelle vermittelte und mich auf meine Aufgaben vorbereitete.

Herrn H. Grimm gilt mein besonderer Dank für die intensive Betreuung dieser Arbeit und die Vermittlung von Kenntnissen über Neutronen - streuung und Gitterdynamik.

Herrn B. Dorner (ILL) danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit während der Messungen in Grenoble.

Diese Arbeit wäre nicht zustande gekommen, hätte nicht Herr H. Zimmermann (Universität Heidelberg) den Kristall in mühevoller Arbeit gezogen, wofür ich ihm danke.

Herrn F. Fredel, Herrn K. Schönknecht und Herrn R. Arthaud (ILL) danke ich für die technische Hilfe bei der Vorbereitung und Durchführung der Experimente.

Bei der Durchführung der RAMAN - Experimente wurde ich unterstützt von Herrn W. Krasser und Herrn H. Ervens. Ihnen möchte ich dafür danken ebenso wie Herrn Th. Woike für das Schneiden des Kristalls.

Schließlich bedanke ich mich bei Herrn K.H. Stange für das Anfertigen der Zeichnungen, bei Herrn W. Fissler für die photographischen Arbeiten und bei Frau A. Conrad - Wienands für die sorgfältige Bearbeitung des Manuskripts.

LITERATUR

- /1/ O.E. Polansky, Hückel Methode. Sommerschule für theoretische Chemie, Innsbruck, 10.-21.9.1973
- /2/ B.M. Powell, G. Dolling, H. Bonadeo, J. Chem. Phys. 69 (1978), 2428
- /3/ G.A. Mackenzie, G.S. Pawley, O.W. Dietrich, J. Phys. C. 10 (1977), 3723
- /4/ E.L. Bokhenkov, E.F. Sheka, B. Dorner, I. Natkaniec, Solid State Commun. 23 (1977), 89
- /5/ B. Dorner, E.L. Bokhenkov, S.L. Chaplot, J. Kalus, J. Natkaniec, G.S. Pawley, U. Schmelzer, E.F. Sheka, J. Phys. C 15 (1982), 2353
- /6/ P. Martel, B.M. Powell, L.A. Vinhas, Chem. Phys. Lett. 39 (1976), 339
- /7/ P.A. Reynolds, J. Chem. Phys. 59 (1973), 2777
- /8/ L. Colombo, P. Bleckmann, B. Schrader, R. Schneider, Th. Plesser, J. Chem. Phys. 61 (1974), 3270
- /9/ C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 2. Aufl., München 1969
- /10/ L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, Weinheim 1962
- /11/ N.L. Allinger, M.P. Lava, D.L. De Jong, C.R. Johnson, N.A. Lebel, L.L. Stevens, Organische Chemie, Berlin 1980
- /12/ A. Streitwiser, C.H. Heathcock, Organische Chemie, Weinheim 1980
- /13/ Handbook of Tables for Organic Compound Identification. 3rd Edition, CRC Press
- /14/ S. Martinez-Carrera, Acta Cryst. 20 (1966), 783
- /15/ B.M. Craven, R.K. McMullan, J.D. Bell, H.C. Freeman, Acta Cryst. B33 (1977), 2585
- /16/ R.K. McMullan, J. Epstein, J.R. Ruble, B.M. Craven, Acta Cryst. B35 (1979), 688
- /17/ G. Eckold, H. Mitlacher, UNIDAS Benutzerhandbuch, Jül-Spez-141
- /18/ G.T. Shiau, J.L. Walter, S.S.T. King, Spectroscopy Letters 8 (1975), 459
- /19/ M. Majoube, G. Vergoten, J. Chem. Phys. 76 (1982), 2838
- /20/ H.R. Zelsmann, P. Excoffon, Y. Marechal, to be published
- /21/ D.L. Cummings, J.L. Wood, Journal of Molecular Structure 20 (1974), 1
- /22/ G.S. Pawley, Phys. Stat. Sol. (b) 49 (1972), 475
- /23/ A.I. Kitaigorodskii, J. Chim. Phys. 63 (1966), 6

- /24/ R. Janoschek, Nachr. Chem. Tech. Lab. 26 (1978), 653
- /25/ R. Janoschek, H. Stoll, Nachr. Chem. Tech. Lab. 26 (1978), 721
- /26/ J.H. Griffiths, A. Wardley, V.E. Williams, N.L. Owen, J. Sheridan, Nature 216 (1967), 1301
- /27/ O. Christen, J.H. Griffiths, J. Sheridan, Z. Naturforsch. 37a (1982), 1378
- /28/ E.F. Bertaut, Le journal de physique 39 (1978), 1331
- /29/ P.P. Ewald, Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen, NF II 3 (1938), 55
- /30/ R. Sabbah, Thermochemica Acta 41 (1980), 33
- /31/ A.O. Kitaigorodskii, Molekulkristalle, Berlin 1979
- /32/ A.I. Kitaigorodskii, K.V. Mirskaya, V.V. Nauchitel, Soviet Physics - Crystallography 14 (1970), 769
- /33/ K.V. Mirskaya, V.V. Nauchitel, Soviet Physics - Crystallography 17 (1972), 56
- /34/ D.E. William, J. Chem. Phys. 45 (1966), 3770
- /35/ D.E. Williams, J. Chem. Phys. 47 (1967), 4680
- /36/ D.E. Williams, Acta Cryst. A30 (1974), 71
- /37/ T. Wasiutynski, A. van der Avoird, R.M. Berns, J. Chem. Phys. 69 (1978), 5288
- /38/ R.M. Berns, A. van der Avoird, J. Chem. Phys. 72 (1980), 6107
- /39/ R. Righini, N. Neto, S. Califano, S.H. Wamsley, Chem. Phys. 33 (1978), 345
- /40/ S. Besnainou, Ch. Benoit, C.R. Acad. Sc. Paris, Série B 274 (1972), 478
- /41/ C.A. Mackenzie, G.S. Pawley, O.W. Dietrich, J. Phys. C10 (1977), 3723
- /42/ J.K. Kjems, G. Dolling, Phys. Rev. B11 (1975), 1639
- /43/ J.A. Pople, D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, New York 1970
- /44/ A.G. Turner, Methods in Molecular Orbital Theory, Englewood Cliffs 1974
- /45/ W. Marshall, S.M. Lovesey, Theory of Thermal Neutron Scattering, Oxford 1971
- /46/ 9. Ferienkurs über Röntgen- und Neutronenstreuung in der Festkörperphysik, KFA Jülich, Jülich 1978
- /47/ G. Venkataraman, V.G. Sahni, Reviews of Modern Physics 42 (1970), 409

