

Die Temperaturabhängigkeit der Kernquadrupolkopplungskonstante von Na^{23} in Natriumnitrit, NaNO_2

Von ALARICH WEISS und D. BIEDENKAPP

Aus dem Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt
(Z. Naturforschg. 17 a, 794—798 [1962]; eingegangen am 28. Juni 1962)

The nuclear quadrupole coupling constant of Na^{23} in sodium nitrite, NaNO_2 , has been investigated between 18°C and 215°C . Below the transition temperature (163 ± 2) $^\circ\text{C}$ the asymmetry parameter $\eta = (\varphi_{xx} - \varphi_{yy})/\varphi_{zz}$ decreases with increasing temperature and goes to zero at the transition point. Above 163°C η is negative and $|\eta|$ increases with temperature. This temperature dependence of the nuclear quadrupole coupling cannot be explained adequately by the point charge model together with the assumption of the free rotation of the NO_2 -group above the transition point.

NaNO_2 besitzt bei etwa 160°C einen Umwandlungspunkt, an dem sich die Kristallsymmetrie nur wenig ändert. Die unterhalb der Umwandlungstemperatur nicht zentrosymmetrisch kristallisierende Substanz (C_{2v}^{20} —Imm 2) erhält bei der Umwandlung durch das Auftreten einer zusätzlichen SpiegelEbene senkrecht zur polaren c -Achse ein Symmetriezentrum und ist dann in der Raumgruppe D_{2h}^{25} —Immm zu beschreiben¹. Neben dem Verschwinden der Piezoelektrizität durch das Auftreten eines Symmetriezentrums ist vor allem der Übergang von der ferroelektrischen Hochtemperaturphase in die paraelektrische Hochtemperaturphase² von Interesse. Die Ferroelektrizität des NaNO_2 kann auf ein besonders einfaches Modell zurückgeführt werden, da die spontane Polarisation durch die polare Anordnung der NO_2 -Gruppen erklärt werden kann. Wir haben daher nach den bereits durchgeführten Zimmtemperaturmessungen der Kernquadrupolkopplungskonstante des Na^{23} im NaNO_2 ^{3, 4} das Temperaturverhalten der Kopplungskonstante des Na^{23} untersucht, um so weitere Rückschlüsse auf den elektrischen Feldgradienten am Ort des Na in diesem Kristall zu erhalten und damit weiteren Einblick in den noch nicht geklärten Umwandlungsmechanismus, die Ladungsverteilung und die Struktur der Hochtemperaturphase.

Experimentelle Durchführung

Die Messungen wurden mit der bereits bei den Zimmtemperaturmessungen an derselben Substanz

verwendeten Methode durchgeführt³. Auch die verwendeten Kristalle waren dieselben wie dort. Zusätzlich wurde der Kristall zusammen mit der HF-Spule in ein Ölbad eingebaut, das mit Hilfe eines HÖPPLER-Umlaufthermostaten auf die jeweils gewünschte Temperatur gebracht wurde. Die Messung der Temperatur erfolgte über ein Thermoelement, dessen Lötstelle sich dicht am Kristall befand. Die Messungen erstreckten sich über einen Temperaturbereich von 18°C bis 215°C . Nachdem die Lage des Hauptachsensystems des Feldgradiententensors zum Achsensystem des Kristalls bereits ermittelt worden war³, genügte bei den vorliegenden Messungen die Drehung des Kristalls um eine Achse senkrecht zum Magnetfeld. Als Drehachse wurde die polare Achse des Kristalls gewählt. Für jede Meßtemperatur wurden die Resonanzfrequenzen bei 15 bis 25 verschiedenen Kristallorientierungen relativ zu H_0 gemessen. Kurz oberhalb des Umwandlungspunktes (166°C) wurden nur 8 verschiedene Kristallstellungen untersucht, da für eine bestimmte Orientierung bei dieser Temperatur das Signal-Rausch-Verhältnis ungünstig war.

Meßergebnisse

In Abb. 1 ist eine Reihe von Meßkurven dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind nur 11 der 19 verschiedenen Meßreihen eingetragen. Die ausgezogenen Kurven stellen die nach Gl. (1) berechneten Ausgleichskurven durch die Meßpunkte dar mit dem Phasenwinkel $\delta_z = 0$.

$$2 \Delta r_z = A_z + B_z \cos 2(\vartheta_z + \delta_z). \quad (1)$$

Dabei gibt der Index z die Drehachse des Kristalls im Magnetfeld an (c -Achse).

³ A. WEISS, Z. Naturforschg. **15 a**, 536 [1960].

⁴ A. WEISS u. K. HATTENBACH, Z. phys. Chem., N.F. **29**, 293 [1961].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Ferner gilt:

$$A_z = \frac{1}{2} K(\varphi_{xx} + \varphi_{yy}) = -\frac{1}{2} K \varphi_{zz}, \quad (1 \text{ a})$$

$$B_z = \frac{1}{2} K(\varphi_{xx} - \varphi_{yy}), \quad (1 \text{ b})$$

$$A_z + B_z = K \varphi_{xx}, \quad (1 \text{ c})$$

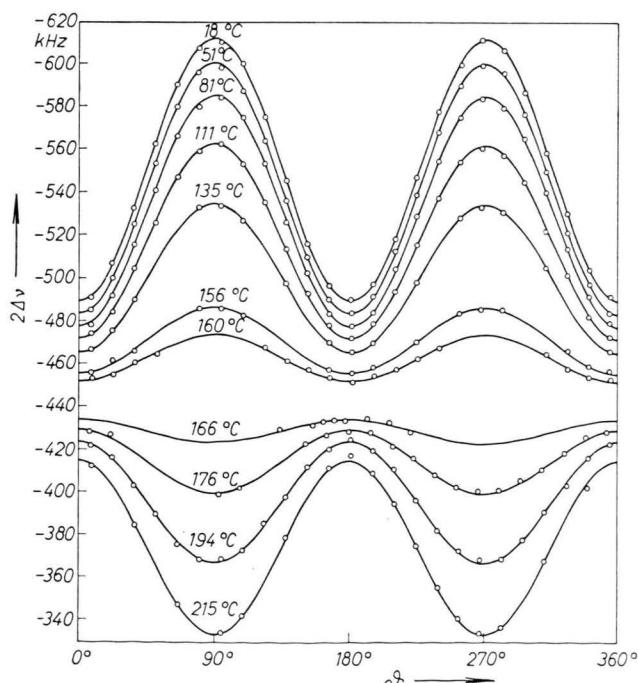
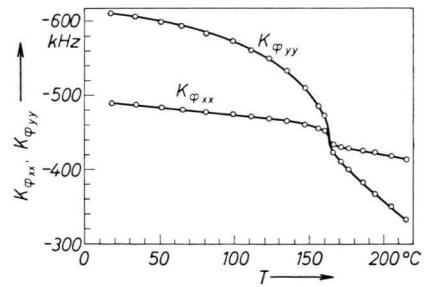
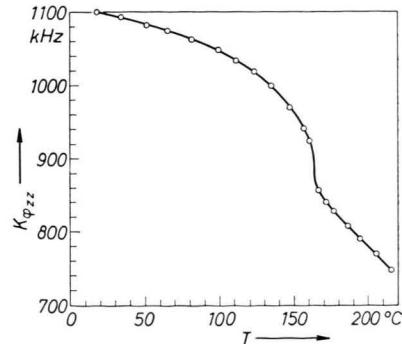
$$A_z - B_z = K \varphi_{yy}. \quad (1 \text{ d})$$

Aus den Messungen von $2\Delta\nu_z$ als Funktion des Winkels ϑ_z können also die Quadrupolkopplungskonstante und der Asymmetrieparameter η abgeleitet werden. Dieser Parameter ist definiert durch:

$$\eta = (\varphi_{xx} - \varphi_{yy}) / \varphi_{zz}.$$

| T °C | A_z kHz | B_z kHz | $K \varphi_{xx}$ kHz | $K \varphi_{yy}$ kHz | $K \varphi_{zz}$ kHz | η |
|-----------|--------------|--------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------|
| 18 | -549,9 | 60,3 | -489,6 | -610,2 | 1099,8 | 0,110 |
| 34 | -546,3 | 59,4 | -486,9 | -605,7 | 1092,6 | 0,109 |
| 51 | -541,3 | 57,6 | -483,7 | -598,9 | 1082,6 | 0,106 |
| 65 | -537,2 | 56,4 | -480,8 | -593,6 | 1074,4 | 0,105 |
| 81 | -530,9 | 53,1 | -477,8 | -584,0 | 1061,8 | 0,100 |
| 99 | -524,3 | 49,1 | -475,2 | -573,4 | 1048,6 | 0,094 |
| 111 | -516,9 | 44,7 | -472,2 | -561,6 | 1033,8 | 0,086 |
| 123 | -509,6 | 40,3 | -469,3 | -549,9 | 1019,2 | 0,079 |
| 135 | -499,9 | 34,0 | -465,9 | -533,9 | 999,8 | 0,068 |
| 147 | -485,6 | 24,4 | -461,2 | -510,0 | 971,2 | 0,050 |
| 156 | -471,3 | 15,0 | -456,3 | -486,3 | 942,6 | 0,032 |
| 160 | -463,1 | 10,5 | -452,6 | -473,6 | 926,2 | 0,023 |
| 166 | -429,1 | -5,2 | -434,3 | -423,9 | 858,2 | -0,012 |
| 171 | -420,8 | -9,8 | -430,6 | -411,0 | 841,6 | -0,023 |
| 176 | -414,9 | -14,7 | -429,6 | -400,2 | 829,8 | -0,035 |
| 186 | -404,8 | -21,8 | -426,6 | -383,0 | 809,6 | -0,054 |
| 194 | -396,0 | -28,0 | -424,0 | -368,0 | 792,0 | -0,071 |
| 205 | -385,7 | -34,3 | -420,0 | -351,4 | 771,4 | -0,089 |
| 215 | -374,6 | -40,6 | -415,2 | -334,0 | 749,2 | -0,108 |

Tab. 1.

Abb. 1. Der Abstand der Satellitenfrequenzen $2\Delta\nu$ als Funktion des Winkels zwischen der b -Achse des Kristalls und H_0 .Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit von $K \varphi_{xx}$ und $K \varphi_{yy}$.Abb. 3. Die Temperaturabhängigkeit von $K \varphi_{zz}$.

In Tab. 1 sind die experimentellen Ergebnisse und die daraus abgeleiteten Größen aufgeführt.

Die Abb. 2 und 3 zeigen die aus den Gln. (1) bis (1d) berechneten Werte von $K\varphi_{xx}$, $K\varphi_{yy}$ und $K\varphi_{zz}$ als Funktion der Temperatur. Die Lage der Quadrupolkopplungskonstante und damit des Feldgradiententensors zu den Kristallachsen ist gegeben durch

$$x \parallel b; \quad y \parallel a; \quad z \parallel c.$$

Bei der Temperatur von $(163 \pm 2)^\circ\text{C}$ ändern sich die Kurven in den beiden Abb. 2 und 3 sehr stark. Dabei schneidet die Kurve $K\varphi_{xx} = f(T)$ die Kurve $K\varphi_{yy} = f(T)$, d. h. der Asymmetrieparameter η geht durch Null. Um die Orientierung von Kristallgitter und Feldgradiententensor zueinander nicht ändern zu müssen, wollen wir hier die Definition von η : $0 \leq \eta \leq 1$ erweitern zu $-1 \leq \eta \leq +1$.

In Abb. 4 ist der Asymmetrieparameter η als Funktion der Temperatur dargestellt.

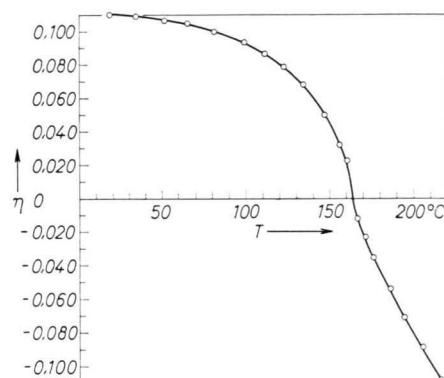


Abb. 4. Der Asymmetrieparameter η in Abhängigkeit von der Temperatur.

Beobachtet man das Signal-Rausch-Verhältnis der Resonanzlinien in der Nähe des Umwandlungspunktes, so stellt man fest, daß sich dieses verschlechtert, besonders für Kristallstellungen mit $a \parallel H_0$ oder nahezu $\parallel H_0$. Aus diesem Grund wurden diese Resonanzen nicht vermessen (s. Abb. 1). Die Verschlechterung des Signals gilt nur für die Satelliten der Kernresonanzlinie und nicht für die Zentralfrequenz. Eine einfache Erklärung dafür ist

durch die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von $K\varphi_{xx}$ und $K\varphi_{yy}$ gegeben. Der Temperaturkoeffizient von $K\varphi_{yy}$ ist bei $163^\circ\text{C} \geqq 8.5 \text{ kHz/Grad}$ (Tab. 1). Daraus ergibt sich für $a \parallel H_0$ eine Verschiebung der Satellitenfrequenz von $> 4 \text{ kHz/Grad}$. Ein kleinerer Temperaturgradient über die gesamte Länge des Kristalls (etwa 3 cm) ruft daher eine Linienverbreiterung hervor, die das Verschwinden des Signals im Geräusch erklärt. Für $b \parallel H_0$ ist diese Verschiebung nur etwa 1.5 kHz/Grad und damit etwa so groß wie die Linienbreite der Satelliten bei Zimmertemperatur. Oberhalb des Umwandlungspunktes wird der Temperaturkoeffizient von $K\varphi_{yy}$ wieder kleiner, und daher sind die Satellitenresonanzen wieder beobachtbar. Ein Temperaturgradient im Kristall kann also eine Verbreiterung der Resonanzlinien hervorrufen, die auch bei einer Winkelverteilung der Mosaikblöcke im Kristall beobachtet werden kann³. Die Zentralresonanz wird durch Temperaturgradienten erst in 2. Näherung beeinflußt. Eine Verbreiterung der Zentralresonanzlinie wurde nicht beobachtet. Ein Einfluß des Umwandlungsmechanismus auf diese Linienverbreiterung kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die in Anm.³ angegebene Meßtemperatur kann mit den vorliegenden Messungen nun zu 18°C bestimmt werden.

Diskussion der Meßergebnisse

Zur Aufklärung des Umwandlungsmechanismus im NaNO_2 wurden neben den Untersuchungen der Kristallstruktur, der Gitterkonstantenänderung und des piezoelektrischen Effekts durch STRIJK und McGILLAVRY¹ in letzter Zeit eine Reihe von röntgenographischen Untersuchungen durchgeführt. ISMAILSADE und Mitarbeiter⁵ und HOSHINO und SHIBUYA⁶ haben die Änderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur erneut gemessen. Die Struktur der Tieftemperaturmodifikation war von ZIEGLER⁷ aufgeklärt worden. CARPENTER⁸ und TRUTER⁹ haben die Kristallstruktur des NaNO_2 bei Zimmertemperatur erneut bestimmt. Neutronenbeugungsuntersuchungen an der Substanz liegen für Zimmertemperatur und 185°C durch KAY, FRAZER und UEDA^{10, 11} vor. Weitere röntgenographische Untersuchungen wurden von

⁵ I. G. ISMAILSADE, M. CH. ANNAGIEW u. CH. M. ABDULLAEWA, Kristallografia **6**, 733 [1961].

⁶ S. HOSHINO u. I. SHIBUYA, J. Phys. Soc., Japan **16**, 1254 [1961].

⁷ G. E. ZIEGLER, Phys. Rev. **38**, 1040 [1931].

⁸ G. B. CARPENTER, Acta Cryst. **5**, 132 [1952]; **8**, 852 [1955].

⁹ M. R. TRUTER, Acta Cryst. **7**, 73 [1954].

¹⁰ M. I. KAY u. B. C. FRAZER, Acta Cryst. **14**, 56 [1961].

¹¹ M. I. KAY, B. C. FRAZER u. R. UEDA, Acta Cryst. **15**, 506 [1962].

SHIBUYA¹² im Temperaturbereich von 20 °C bis oberhalb des Umwandlungspunktes durchgeführt. Ebenso hat TANISAKI¹³ röntgenographische Untersuchungen kurz oberhalb des Umwandlungspunktes durchgeführt. Nach diesen Untersuchungen ist wahrscheinlich das Einsetzen einer Rotation der NO_2^- -Gruppe für die Entstehung der Zentrosymmetrie verantwortlich.

Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen der Kernquadrupolkopplungskonstante kann kein eindeutiges Modell für den Übergang $\text{Imm}2 - \text{Immm}$ angegeben werden. Es können aber einige mögliche Modelle ausgeschaltet werden. So würde eine statistische oder regelmäßige Anordnung der NO_2^- -Gruppen mit positiver und negativer Richtung des NO_2^- -Ions zur c -Achse zu einer Verbreiterung oder Aufspaltung der Kernresonanzlinien führen, die nicht beobachtet werden konnte. Auch das von TANISAKI¹³ unmittelbar am Umwandlungspunkt beobachtete Auftreten von Mikrobereichen entgegengesetzter Polarisation sollte eine Verbreiterung oder Aufspaltung der Kernresonanzlinien hervorrufen, die nicht nur bei bestimmten Orientierungen der Kristallachsen zu H_0 auftritt. Demnach muß eine Schwingung oder Rotation der NO_2^- -Gruppen für das Symmetriezentrum verantwortlich sein.

Wir haben nun unter Verwendung der von CARPENTER bestimmten Parameter und der Gitterkonstanten von ISMAILSADE den Feldgradienten am Ort des Na-Kernes für verschiedene Temperaturen mit einem IBM 650-Programm berechnet. Als Konvergenzradius haben wir 30 Å gewählt. Dieser Radius kann nur eine grobe Näherung liefern⁴. Für 100 °C und die erste Berechnung für 150 °C wurden dieselben Parameter der Punktlagen benutzt wie bei 18 °C, so daß sich eine der Änderung der Gitterkonstanten proportionale Änderung der Atomabstände ergab. Bei der zweiten Berechnung

für 150 °C wurde dagegen der Schwerpunktparameter des NO_2^- -Ions konstant gehalten und das Ion selbst als starr angesehen. Die N—O-Abstände betrugen dabei wie bei Zimmertemperatur 1,24 Å, der Winkel am N 116°. Wie in Ann.⁴ wurde eine Transformation der Elementarzelle derart durchgeführt, daß das Na^+ -Ion auf 0; 0; 0 bzw. 0,5; 0,5; 0,5 liegt; die Schwerpunktparameter des NO_2^- -Ions betragen dann 0; 0; 0,450 bzw. 0,5; 0,5; 0,950. Da der Kristall bei 200 °C ein Symmetriezentrum aufweist, legten wir bei der Rechnung für diese Temperatur die Schwerpunktparameter für das NO_2^- -Ion auf 0; 0; 0,5 bzw. 0,5; 0,5; 0; die N—O-Abstände und der Winkel am N blieben unverändert.

Mit Hilfe des so berechneten Feldgradienten und der experimentell bestimmten Werte der Quadrupolkopplungskonstante und des Asymmetrieparameters konnte dann für jede dieser Temperaturen eine Punktladungsverteilung berechnet werden. In Tab. 2 sind die Ergebnisse dargestellt.

Die in Tab. 2 aufgeführten Werte der Ladung am Stickstoff bzw. am Sauerstoff sind bei 200 °C sowie bei der zweiten Berechnung für 150 °C für zwei verschiedene Parameterkombinationen angegeben. Diese unterscheiden sich dadurch, daß in Lage 2 das NO_2^- -Ion gegen die ursprüngliche Lage 1 um 90° um die b -Achse verdreht ist und somit senkrecht zur polaren Achse liegt. Gleiches Gewicht für Lage 1 und 2 bedeutet also im zentrosymmetrischen Fall bei 200 °C Rotation um die parallel zu b liegende und durch den Schwerpunkt des NO_2^- -Ions gehende Achse.

Das der Rechnung zugrunde gelegte Modell liefert eine starke Änderung der Ladungsverteilung mit der Temperatur. Eine geringere positive Ladung am Stickstoff als die für Zimmertemperatur berechnete steht zwar in besserer Übereinstimmung mit den Messungen der spontanen Polarisation durch SAWADA², jedoch ist die berechnete Temperaturabhängigkeit der Ladungsverteilung nicht sehr wahrschein-

| T °C | a Å | b Å | c Å | Parameter | Ladung am N | Ladung am O |
|-----------|----------|----------|----------|--|----------------|----------------|
| 18 | 3,574 | 5,399 | 5,582 | Parameter der Atom- punktlagen festgehalten | 1,14 | - 1,07 |
| 100 | 3,606 | 5,397 | 5,613 | | 0,97 | - 0,99 |
| 150 (I) | 3,641 | 5,391 | 5,643 | | 0,81 | - 0,91 |
| 150 (II) | 3,641 | 5,391 | 5,643 | Schwerpunktsparameter des NO_2^- -Ions wie bei 18 °C festgehalten | 0,61 | - 0,80 |
| Lage 1 | | | | | 0,74 | - 0,87 |
| Lage 2 | | | | Schwerpunktsparameter des NO_2^- -Ions auf 0; 0; 0,5 | 0,30 | - 0,65 |
| 200 | 3,698 | 5,344 | 5,708 | | 0,33 | - 0,66 |
| Lage 1 | | | | | | |
| Lage 2 | | | | | | |

Tab. 2.

¹² I. SHIBUYA, J. Phys. Soc., Japan **16**, 490 [1961].¹³ S. TANISAKI, J. Phys. Soc., Japan **16**, 579 [1961].

lich. Die Zunahme des Abstandes der nächsten Nachbarn des Na^+ -Ions wird zwar die Gültigkeit des PunktladungsmodeLLS leicht verbessern, trotzdem scheint jedoch ein solches Modell nicht auszureichen, um die Änderung der Kernquadrupolkopplungskonstante im NaNO_2 befriedigend zu erklären. Weitere Verbesserungen für die Änderung der Kernquadrupolkopplungskonstante mit der Temperatur sind innerhalb des PunktladungsmodeLLS durch Schwingungen des Na^+ -Ions um eine Gleichgewichtslage gegeben. So konnten HENNEL und Mitarbeiter¹⁴ die Temperaturabhängigkeit der Kernquadrupolkopplungskonstante im NaNO_3 , die qualitativ ähnlich verläuft wie die Temperaturabhängigkeit von $K\varphi_{zz}$ im NaNO_2 unterhalb des Umwandlungspunktes, durch asymmetrische Schwingungen des Na^+ -Ions deuten. Eine Verminderung der Linienbreite der Zentralresonanz unmittelbar unterhalb des Umwandlungspunktes, die beim NaNO_3 von EADES und Mitarbeitern¹⁵ gefunden und mit einer Wanderung der Na^+ -

Ionen durch das Kristallgitter erklärt worden war, wurde beim NaNO_2 jedoch nicht beobachtet. Außerdem sind noch Oszillationen des NO_2^- -Ions um die *b*-Achse möglich. Wir haben diese Möglichkeit nicht untersucht, da der Rechenaufwand recht erheblich wird.

Eine gehemmte oder freie Rotation der NO_2^- -Gruppe um die *b*-Achse oberhalb des Umwandlungspunktes ist nicht im Widerspruch zu den vorliegenden Untersuchungen. Quantitative Übereinstimmung kann jedoch von einem Modell mit punktförmiger Ladungsverteilung nicht erwartet werden. Eine Verbesserung ist von der Kenntnis der Elektronenverteilung innerhalb der Elementarzelle als Funktion der Temperatur zu erwarten.

Herrn Prof. Dr. H. WITTE sind wir für wertvolle Diskussionen dankbar. Herr Prof. Dr. A. WALTHER hat uns freundlicherweise Rechenzeit auf dem Rechenautomaten zur Verfügung gestellt.

¹⁴ J. W. HENNEL, E. R. ANDREW, S. CLOUGH u. R. G. EADES, C. R. 9. Coll. Ampère 412 [1960].

¹⁵ R. G. EADES, D. G. HUGHES u. E. R. ANDREW, Proc. Phys. Soc., Lond. A 71, 1010 [1958].