

# Die Temperaturabhängigkeit der Kernquadrupolkopplungskonstante von $\text{Na}^{23}$ in Natriumnitrit, $\text{NaNO}_2$

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  $\text{Na}^{23}$  in sodium nitrite,  $\text{NaNO}_2$ , has been investigated between 18 °C and 215 °C. Below the transition temperature ( $163 \pm 2$ ) °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  $\eta$  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  $\text{NO}_2$ -group above the transition point.

$\text{NaNO}_2$  besitzt bei etwa 160 °C einen Umwandlungspunkt, an dem sich die Kristallsymmetrie nur wenig ändert. Die unterhalb der Umwandlungstemperatur nicht zentrosymmetrisch kristallisierende Substanz ( $C_{2v}^0$  – 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 beschreiben<sup>1</sup>. Neben dem Verschwinden der Piezoelektrizität durch das Auftreten eines Symmetriezentrums ist vor allem der Übergang von der ferroelektrischen Tieftemperaturphase in die paraelektrische Hochtemperaturphase<sup>2</sup> von Interesse. Die Ferroelektrizität des  $\text{NaNO}_2$  kann auf ein besonders einfaches Modell zurückgeführt werden, da die spontane Polarisierung durch die polare Anordnung der  $\text{NO}_2$ -Gruppen erklärt werden kann. Wir haben daher nach den bereits durchgeführten Zimmertemperaturmessungen der Kernquadrupolkopplungskonstante des  $\text{Na}^{23}$  im  $\text{NaNO}_2$ <sup>3,4</sup> das Temperaturverhalten der Kopplungskonstante des  $\text{Na}^{23}$  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 Zimmertemperaturmessungen an derselben Substanz

verwendeten Methode durchgeführt<sup>3</sup>. 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 war<sup>3</sup>, 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  $\delta_z = 0$ .

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

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

<sup>1</sup> B. STRIJK u. C. H. MCGILLAVRY, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **62**, 705 [1943].

<sup>2</sup> S. SAWADA, S. NOMURA, S. FUJII u. I. YOSHIDA, Phys. Rev. Letters **1**, 320 [1958].

<sup>3</sup> A. WEISS, Z. Naturforschg. **15 a**, 536 [1960].

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



Ferner gilt:

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

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

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

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

Aus den Messungen von  $2\Delta\nu_z$  als Funktion des Winkels  $\vartheta_z$  können also die Quadrupolkopplungskonstante und der Asymmetrieparameter  $\eta$  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	$\eta$
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.

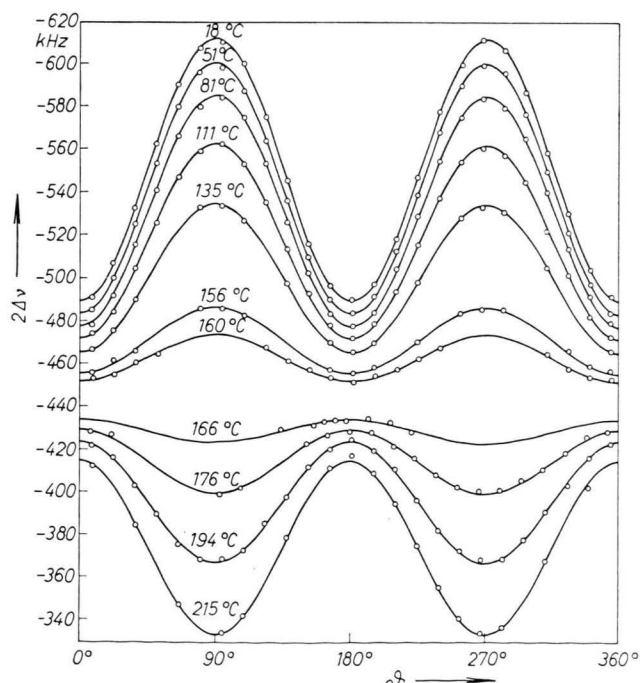


Abb. 1. Der Abstand der Satellitenfrequenzen  $2\Delta\nu$  als Funktion des Winkels zwischen der  $b$ -Achse des Kristalls und  $H_0$ .

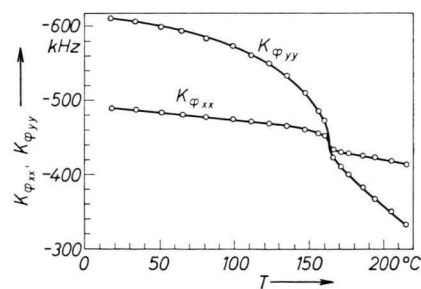


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit von  $K \varphi_{xx}$  und  $K \varphi_{yy}$ .

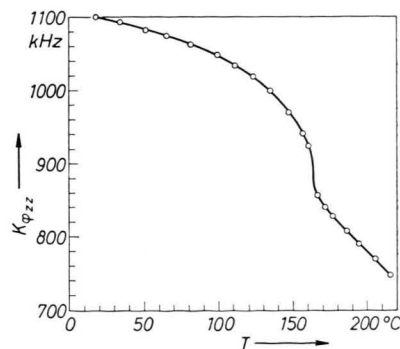


Abb. 3. Die Temperaturabhängigkeit von  $K \varphi_{zz}$ .

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  $\eta$  geht durch Null. Um die Orientierung von Kristallgitter und Feldgradiententensor zueinander nicht ändern zu müssen, wollen wir hier die Definition von  $\eta$ :  $0 \leq \eta \leq 1$  erweitern zu  $-1 \leq \eta \leq +1$ .

In Abb. 4 ist der Asymmetrieparameter  $\eta$  als Funktion der Temperatur dargestellt.

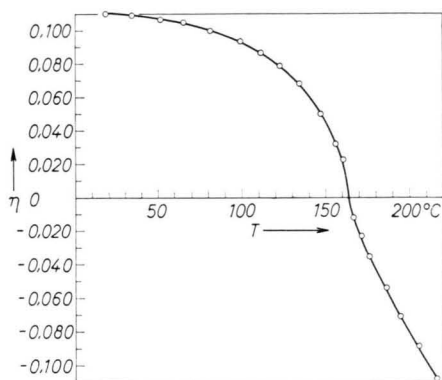


Abb. 4. Der Asymmetrieparameter  $\eta$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

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  $163^\circ\text{C} \geq 8,5 \text{ kHz/Grad}$  (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  $1,5 \text{ kHz/Grad}$  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 kann<sup>3</sup>. 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.<sup>3</sup> angegebene Meßtemperatur kann mit den vorliegenden Messungen nun zu  $18^\circ\text{C}$  bestimmt werden.

### Diskussion der Meßergebnisse

Zur Aufklärung des Umwandlungsmechanismus im  $\text{NaNO}_2$  wurden neben den Untersuchungen der Kristallstruktur, der Gitterkonstantenänderung und des piezoelektrischen Effekts durch STRIJK und MCGILLAVRY<sup>1</sup> in letzter Zeit eine Reihe von röntgenographischen Untersuchungen durchgeführt. ISMAILSADE und Mitarbeiter<sup>5</sup> und HOSHINO und SHIBUYA<sup>6</sup> haben die Änderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur erneut gemessen. Die Struktur der Tieftemperaturmodifikation war von ZIEGLER<sup>7</sup> aufgeklärt worden. CARPENTER<sup>8</sup> und TRUTER<sup>9</sup> haben die Kristallstruktur des  $\text{NaNO}_2$  bei Zimmertemperatur erneut bestimmt. Neutronenbeugungsuntersuchungen an der Substanz liegen für Zimmertemperatur und  $185^\circ\text{C}$  durch KAY, FRAZER und UEDA<sup>10, 11</sup> vor. Weitere röntgenographische Untersuchungen wurden von

<sup>5</sup> I. G. ISMAILSADE, M. CH. ANNAGIEW u. CH. M. ABDULLAWEA, *Kristallografia* **6**, 733 [1961].

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

<sup>7</sup> G. E. ZIEGLER, *Phys. Rev.* **33**, 1040 [1931].

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

<sup>9</sup> M. R. TRUTER, *Acta Cryst.* **7**, 73 [1954].

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

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

SHIBUYA<sup>12</sup> im Temperaturbereich von 20 °C bis oberhalb des Umwandlungspunktes durchgeführt. Ebenso hat TANISAKI<sup>13</sup> röntgenographische Untersuchungen kurz oberhalb des Umwandlungspunktes durchgeführt. Nach diesen Untersuchungen ist wahrscheinlich das Einsetzen einer Rotation der  $\text{NO}_2$ -Gruppe für die Entstehung der Zentrosymmetrie verantwortlich.

Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen der Kernquadrupolkopplungskonstante kann kein eindeutiges Modell für den Übergang Imm2 – Imm1 angegeben werden. Es können aber einige mögliche Modelle ausgeschaltet werden. So würde eine statistische oder regelmäßige Anordnung der  $\text{NO}_2$ -Gruppen mit positiver und negativer Richtung des  $\text{NO}_2$ -Ions zur *c*-Achse zu einer Verbreiterung oder Aufspaltung der Kernresonanzlinien führen, die nicht beobachtet werden konnte. Auch das von TANISAKI<sup>13</sup> 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  $\text{NO}_2$ -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 N-Kernes für verschiedene Temperaturen mit einem IBM 650-Programm berechnet. Als Konvergenzradius haben wir 30 Å gewählt. Dieser Radius kann nur eine grobe Näherung liefern<sup>4</sup>. 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  $\text{NO}_2$ -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 Anm.<sup>4</sup> wurde eine Transformation der Elementarzelle derart durchgeführt, daß das  $\text{Na}^+$ -Ion auf 0; 0; 0 bzw. 0,5; 0,5; 0,5 liegt; die Schwerpunktparameter des  $\text{NO}_2$ -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  $\text{NO}_2$ -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  $\text{NO}_2$ -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  $\text{NO}_2$ -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 SAWADA<sup>2</sup>, 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) Lage 1	3,641	5,391	5,643	Schwerpunktparameter des $\text{NO}_2$ -Ions wie bei 18°C festgehalten	0,61	– 0,80
Lage 2					0,74	– 0,87
200 Lage 1	3,698	5,344	5,708	Schwerpunktparameter des $\text{NO}_2$ -Ions auf 0; 0; 0,5	0,30	– 0,65
Lage 2					0,33	– 0,66

Tab. 2.

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

lich. Die Zunahme des Abstandes der nächsten Nachbarn des  $\text{Na}^+$ -Ions wird zwar die Gültigkeit des Punktladungsmodells leicht verbessern, trotzdem scheint jedoch ein solches Modell nicht auszureichen, um die Änderung der Kernquadrupolkopplungskonstante im  $\text{NaNO}_2$  befriedigend zu erklären. Weitere Verbesserungen für die Änderung der Kernquadrupolkopplungskonstante mit der Temperatur sind innerhalb des Punktladungsmodells durch Schwingungen des  $\text{Na}^+$ -Ions um eine Gleichgewichtslage gegeben. So konnten HENNEL und Mitarbeiter<sup>14</sup> die Temperaturabhängigkeit der Kernquadrupolkopplungskonstante im  $\text{NaNO}_3$ , die qualitativ ähnlich verläuft wie die Temperaturabhängigkeit von  $K\varphi_{zz}$  im  $\text{NaNO}_2$  unterhalb des Umwandlungspunktes, durch asymmetrische Schwingungen des  $\text{Na}^+$ -Ions deuten. Eine Verminderung der Linienbreite der Zentralresonanz unmittelbar unterhalb des Umwandlungspunktes, die beim  $\text{NaNO}_3$  von EADES und Mitarbeitern<sup>15</sup> gefunden und mit einer Wanderung der  $\text{Na}^+$ -

Ionen durch das Kristallgitter erklärt worden war, wurde beim  $\text{NaNO}_2$  jedoch nicht beobachtet. Außerdem sind noch Oszillationen des  $\text{NO}_2^-$ -Ions um die  $b$ -Achse möglich. Wir haben diese Möglichkeit nicht untersucht, da der Rechenaufwand recht erheblich wird.

Eine gehemmte oder freie Rotation der  $\text{NO}_2$ -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.

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

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