

Das Absorptionsspektrum von NaNO_3 von 450–5700 cm^{-1}

F. MATOSI und V. HOHLER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 22 a, 1525–1527 [1967]; eingegangen am 21. Juni 1967)

The transmittance of single crystals of NaNO_3 is observed with grating spectrographs (resolution 1–2 cm^{-1}) in the region from 450 to 5700 cm^{-1} in polarized radiation. The spectrum is interpreted according to the selection rules of D_{3d} in terms of combination frequencies. The main absorption maxima of the internal fundamental vibrations are observed at 729 (E_u), 839 (A_{2u}), 1373 (E_u , powdered sample in KI). At 813 cm^{-1} , the A_{2u} fundamental of N^{15}O_3 is observed. No low-frequency libration could be determined for NaNO_3 ; in calcite, however, it was found to be at $\omega_6=20 \text{ cm}^{-1}$.

Kürzlich wurde das IR-Spektrum von NaNO_3 an dünnen Filmen¹ sowie an sehr dünnen Einkristallen² gemessen und mittels Kombinationsfrequenzen gedeutet, wobei im einen Fall² die Auswahlregeln der Gruppe D_{3h} des NO_3 -Ions zugrunde gelegt wurden, im anderen Fall nur auf den Nachweis einer Librationsfrequenz Wert gelegt wurde. Wir haben nun ähnliche Messungen an parallel zur optischen Achse geschnittenen NaNO_3 -Platten von 0,14, 1,0 und 3,6 mm Dicke durchgeführt, und zwar mit Gitterdispersion (Beckman IR 9- und Leitz-Spektrograph) und bei polarisierter Einstrahlung (Selenplatten- und AgCl-Platten-Polarisator mit einem Polarisationsgrad von 98%). Die spektrale Spaltbreite, die den wesentlichen Beitrag zur Begrenzung des Auflösungsvermögens lieferte, betrug oberhalb 1000 cm^{-1} 1–2 cm^{-1} , bei 600 cm^{-1} etwa 3 cm^{-1} .

Die Abb. 1 und 2 zeigen die Ergebnisse.

Außerdem wurde ein Pulverspektrum aufgenommen (in KJ-Preßling), das ein Hauptmaximum bei 1373 cm^{-1} lieferte, ein Maximum bei 839 cm^{-1} und ein sehr schwaches bei 729, die alle drei zu den

Grundschnwingungen gehören, sowie drei weitere schwache bei 1760, 1790 und 2410 cm^{-1} .

Diskussion

Das beobachtete Absorptionsspektrum läßt sich durch Kombinationsfrequenzen deuten, wobei die Auswahlregeln der Faktorgruppe D_{3d} der NaNO_3 -Struktur beachtet worden sind. Die benutzten Grundschnwingungsfrequenzen sind in Tab. 1 angegeben. IR-aktiv sind nur die Schwingungstypen A_{2u} und E_u . Tab. 2 enthält die Banden, die als Zwei-Phononen-Frequenzen gedeutet werden können.

Für ω_6 ist in Tab. 1 kein Wert angegeben. Deutet man, wie in Anm. ⁴ von Tab. 2 bemerkt wird, eine sehr schwache Bande bei 1170 als $\omega_2 + \omega_6$, so müßte ω_6 etwa 105 cm^{-1} entsprechen. In Anbetracht dessen, daß von Rao theoretisch berechnete Werte (Tab. 1) mit einem allerdings stark vereinfachten Kraftsystem keine endliche Frequenz für ω_6 ergeben haben, erscheint ein Wert von 105 zu hoch. Es könnte sich bei ω_6 um eine niederfrequente Libra-

Bezeichnung	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	ω_7	ω_8	ω_9	ω_{10}	ω_{11}	ω_{12}	ω_{13}	ω_{14}	ω_{15}	ω_{16}	ω_{17}	ω_{18}
Typ	A _{1g}	A _{1u}		A _{2g}			A _{2u}			E _g				E _u				
Wellenzahl	1068 ¹	1065 ²	390 ²	845 ²	228 ²	—	839 ³	217 ⁴	71 ⁴	1382 ¹	718 ¹	185 ¹	94 ¹	1373 ⁵	729 ³	217 ⁴	133 ⁴	71 ⁴
berechnet ⁶	1069	1069	380	840	229	0	843	439	71	1362	766	190	87	1411	716	292	157	60

¹ Im RAMAN-Effekt beobachtet (S. R. RAO, Proc. Ind. Acad. Sci. A 19, 93 [1944].

² Nur aus Kombinationen bekannt.

³ Eigene Messung am Kristall.

⁴ Ältere Reflexionsmessungen, zitiert bei Rao.

⁵ Pulvermessung; HÄFELE² erhält an einem 0,014 mm dicken Kristall 1417 cm^{-1} ; aus dem Verlauf der optischen Konstanten folgt 1353 cm^{-1} : J. A. A. KETELAAR, C. HAAS u. J. FAHRENFORT, Physica 20, 1259 [1954]; C. E. WEIR u. E. R. LIPPINCOTT, J. Res. Nat. Bur. Stand. 65 A, 173 [1961] geben 1395 cm^{-1} an.

⁶ Werte nach Rao, s. Anm. ¹.

Tab. 1. Grundschnwingungen von NaNO_3 .

¹ R. A. SCHROEDER, C. E. WEIR u. E. R. LIPPINCOTT, J. Chem. Phys. 36, 2803 [1962].

² H. G. HÄFELE, Z. Phys. 148, 262 [1957].



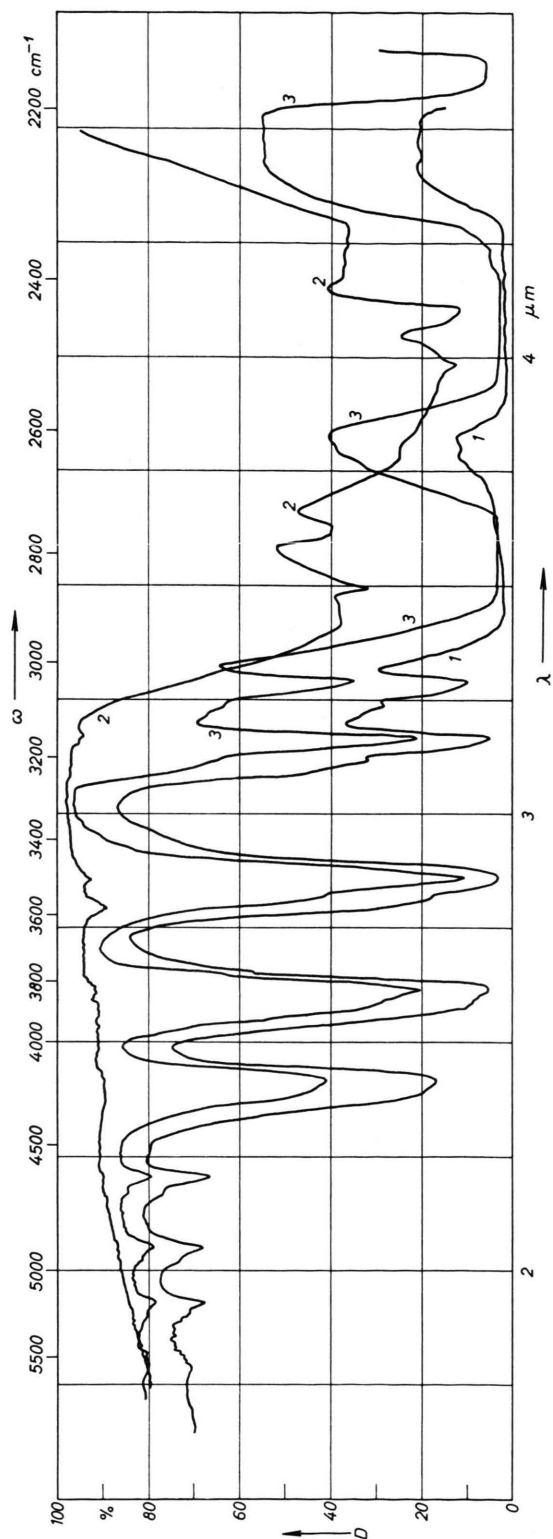


Abb. 1. Durchlässigkeit von NaNO_3 . Leitz-Spektrograph, Gitter I. 1=ord. Strahl, 3,6 mm Dicke; 2=außerord. Strahl, 3,6 mm; 3=ord. Strahl, 1 mm.

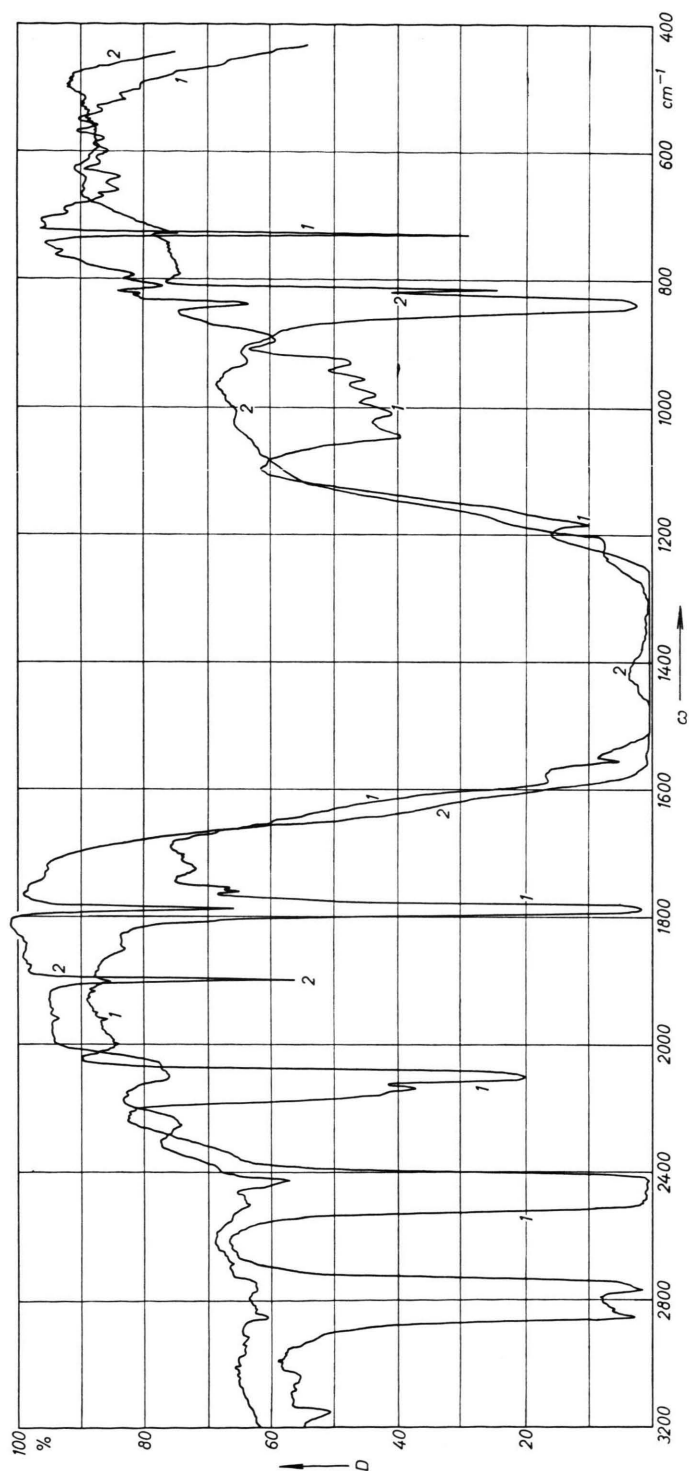


Abb. 2. Durchlässigkeit von NaNO_3 , 0,14 mm Dicke. Beckman IR 9. 1=ord. Strahl; 2=außerord. Strahl.

$\omega_{\text{beob.}}$	Pol.	Komb.	$\omega_{\text{ber.}}$	Typ
622	ao	$\omega_3 + \omega_5$	618	A_{2u}^1
792	o, ao	$\omega_{11} + \omega_{18}$	789	X^2
893	o, ao	$\omega_{12} + \omega_{15}$	914	X^3
		$\omega_4 + \omega_{18}$	916	E_u
931	o, ao	$\omega_8 + \omega_{11}$	935	X
		$\omega_7 + \omega_{13}$	933	X
955	o	$\omega_5 + \omega_{15}$	957	E_u
980	o	$\omega_4 + \omega_{17}$	978	E_u
1010	o	$\omega_7 + \omega_{12}$	1024	E_u
1048	o	$\omega_4 + \omega_{16}$	1062	E_u
1170	o, ao	$\omega_2 + \omega_{13}$	1159	E_u^4
1185	o	$\omega_1 + \omega_{17}$	1201	E_u
1215	ao	$\omega_3 + \omega_4$	1235	A_{2u}
1300—	o, ao	nicht aufgelöste Kombination + ω_{14}		
1500				
1558	o	$\omega_7 + \omega_{11}$	1557	E_u
		$\omega_{12} + \omega_{14}$	1558	X
1565	o	$\omega_4 + \omega_{15}$	1574	E_u
1585	o	$\omega_8 + \omega_{10}$	1599	E_u
1760	o	$\omega_3 + \omega_{10}$	1772	E_u
1790	o	$\omega_1 + \omega_{15}$	1779	E_u^5
		$\omega_2 + \omega_{11}$	1783	E_u
1900	ao	$\omega_1 + \omega_7$	1907	A_{2u}^6
		$\omega_2 + \omega_4$	1910	A_{2u}
2105	o, ao	$\omega_{10} + \omega_{15}$	2111	X
		$\omega_{11} + \omega_{14}$	2091	X
2430	o	$\omega_1 + \omega_{14}$	2441	E_u^7
		$\omega_2 + \omega_{10}$	2447	E_u
2758	o, ao	$\omega_{10} + \omega_{14}$	2755	X

¹ Beobachtung im o. Strahl durch Interferenzen gestört.

² $X = A_{1u} + A_{2u} + E_u$.

³ Von 893 bis 1048 andere Deutung bei SCHROEDER et al.; vgl. Text.

⁴ Sehr schwach, vielleicht auch $\omega_2 + \omega_8$ (A_{2u}) mit $\omega_8 = 105$.

⁵ Auch im ao. Strahl beobachtet, entweder wegen unvollständiger Polarisation oder wegen Überlagerung mit $\omega_{10} + \omega_{14} + \omega_{16} = 1784$ X.

⁶ Auch im o. Strahl wegen unvollständiger Polarisation.

⁷ Auch im ao. Strahl wegen unvollständiger Polarisation. Bei dieser und ähnlichen Banden mit zwei etwa gleich starken Komponenten ist FERMI-Resonanz durch Überlagerung mit Drei-Phononen-Kombinationen möglich.

Tab. 2. Zwei-Phononen-Kombinationen.

tion handeln, wie sie von SCHROEDER et al.¹ bei etwa 32 cm^{-1} postuliert wird. Die zu ihrer Bestimmung benutzten Frequenzen zwischen 900 und 1050 cm^{-1} , die dann als $\omega_7 + n \omega_6$ gedeutet werden, können aber nach Tab. 2 auch in anderer Weise interpretiert werden. Außerdem widersprechen einige der von diesen Autoren angenommenen Kombinationen den Auswahlregeln, falls die Librationsfrequenz mit

ω_6 identifiziert würde. Dieser Widerspruch könnte aber dadurch behoben werden, daß $\omega_6 = 16 \text{ cm}^{-1}$ gesetzt würde, wobei n nur geradzahlige Werte annehmen würde. In einem anderen Fall (Kalkspat, Kombinationen $\omega_{15} + n \omega_6$) haben wir tatsächlich die Existenz solcher Kombinationen bestätigen können mit $\omega_6 = 20 \text{ cm}^{-1}$ und n geradzahlig.

Die Unsicherheit einiger Grundfrequenzen und der unbekannte quantitative Einfluß der Anharmonizität auf die Verstimmung der Kombinationsfrequenzen gegenüber der harmonischen Näherung macht die berechneten Frequenzen wesentlich ungenauer als der Beobachtungsgenauigkeit entspricht. So würde z. B. eine Erhöhung von ω_{14} um 20 cm^{-1} ebenfalls mit den Beobachtungen verträglich sein. Deshalb lohnt es nicht, auch Kombinationsfrequenzen höherer Ordnung im einzelnen zuzuordnen. Jedenfalls können alle nicht in der Tab. 2 angeführten Banden zwanglos durch solche Kombinationen gedeutet werden, wobei man allerdings größere Abweichungen als bei den Zwei-Phononen-Kombinationen in Kauf nehmen muß und darf. Es handelt sich dabei um folgende Frequenzen, für die eine Zuordnung nur in wenigen besonders interessierenden Fällen angegeben wurde:

Im ordentlichen Strahl: 1725, 1850, 1960, 2140 ($2 \omega_{11} + \omega_{15}$), 2160 ($3 \omega_{15}$), 2364, 2480, 2860, 3040, 3100, 3488, 3814, 4141 ($2 \omega_{10} + \omega_{14}$, $3 \omega_{14}$), 4520, 4859, 5157, 5555 cm^{-1} ($3 \omega_{10} + \omega_{14}$);

im außerordentlichen Strahl: 590, 1850, 1960, 2250, 2507 ($3 \omega_7$), 2350 cm^{-1} .

Einige zu erwartende Kombinationen fehlen scheinbar. Aber dies kann ohne weiteres auf zu geringe Intensität zurückgeführt werden, über die ja nichts theoretisch ausgesagt wird. Immerhin soll bemerkt werden, daß von Kombinationen der starken Bande ω_{14} die Kombination $\omega_4 + \omega_{14}$ fehlt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Unterstützung.