

**Zwischenmolekulare Schwingungskopplung. Oberwellen von  $^{12}\text{CO}_3^{2-}$ -Ketten beim  $^{13}\text{CO}_3^{2-}$ -substituierten  $\text{BaCO}_3$**

E. J. Zehnder und W. Sterzel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Frankfurt (Main)

Z. Naturforsch. **36a**, 294–296 (1981);  
eingegangen am 4. Dezember 1980

*Intermolecular Vibrational-Coupling of the Out-of-plane-vibration. Short Waves of  $^{12}\text{CO}_3^{2-}$ -chains in  $^{13}\text{CO}_3^{2-}$ -Enriched  $\text{BaCO}_3$*

The IR-spectra of  $\text{BaCO}_3$  (80%  $^{13}\text{CO}_3^{2-}$ , 90%  $^{13}\text{CO}_3^{2-}$ ) shows small bands in the  $\nu_2$ -region, which are assigned to short waves of  $^{12}\text{CO}_3^{2-}$ -chains with three, five or six carbonate ions.

Bei Kristallen mit Strukturen wie der Aragonitstruktur, in denen planare  $\text{AB}_n$  Molekülonen direkt benachbart und annähernd planar übereinander liegen und so den Kristall durchziehende Ketten bilden, ist eine starke, vom Abstand der Ionen abhängende Wechselwirkung der aus-der-Ebene-Schwingung zu beobachten [1, 2]. Die Wechselwirkung macht sich bei am Zentralatom A isotopen-substituierten Kristallen durch das Auftreten einer Feinstruktur an der Absorptionsbande der aus-der-Ebene-Schwingung bemerkbar. Die auftretenden Satellitenbanden wurden der Schwingung eines Ions mit fremdem Zentralatom (= Fremdion), einem Fremdionenpaar, einer Fremdionendreiergruppe etc. zugeordnet.

Bei den bisher diskutierten Modellen wurden kurze Ketten aus Fremd- bzw. Wirtsionen (Molekülonen der überwiegend vorhandenen Isotopenzusammensetzung) behandelt und die gefundenen Absorptionen als Grundwellen (d. h. alle Ionen eines Kettenbruchstücks schwingen in Phase) zugeordnet. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Spektren, insbesondere bei einem kürzeren Abstand der Ionen, d. h. bei stärkerer Kopplung, war nicht befriedigend.

Betrachtet man (für die aus-der-Ebene-Schwingung) die Ketten aus den Molekülonen als unendliches, lineares System gekoppelter eindimensionaler harmonischer Oszillatoren mit periodisch eingebau-

ten Fremdionen, so lassen sich Eigenwerte, Eigenfunktionen und Übergangswahrscheinlichkeiten mit der allgemeinen Störungstheorie aus zyklischen Ketten gleicher Identitätsperiode erhalten [3, 4]. Für die Rechnung sind zwei Parameter nötig: der Eigenwert eines ungestörten Wirtsions  ${}^0E_W$  — der ungestörte Eigenwert des Fremdions  ${}^0E_F$  wird aus der Proportionalität der Eigenwerte zur Wurzel aus der reziproken effektiven Masse erhalten — und die Störungsenergie  $E'$ . Statt der Störungsenergie  $E'$  wird besser die sogenannte relative Kopplung  $K_r' = E'/(E_W^0 - E_F^0)$ , eine dimensionslose Größe, benutzt.

Bei negativer Störungsenergie, die bei den Aragonitstrukturen gefunden wird, sinkt der Eigenwert der Grundwelle eines leichten Fremdionenpaares und insbesondere der einer leichten Fremdionendreier-, vierer- usw. -gruppe mit steigender Kopplung ab und nähert sich damit den aufsteigenden Oberwellen der schwereren Wirtsionenkette. Es kommt zu verstärkter Wechselwirkung zwischen der Grundwelle der leichteren Fremdionen und den (ungeraden) Oberwellen der schwereren Wirtsionen; die Fremdionengruppe schwingt bei der Wirtsionenoberwelle in Phase mit, während die Wirtsionenoberwelle bei der Fremdionengrundwelle in Gegenphase zu den Fremdionen schwingt. Bezeichnet man die Grundwelle der ungestörten  $n$ -ionigen Fremdionengruppe als  ${}^0\psi_n^{1u}$  und die aufsteigende Oberwelle der  $m$ -ionigen Wirtsionenkette als  ${}^0\chi_m^{1u}$ , so können die Niveaus nun näherungsweise formuliert werden als:

$$\begin{aligned}\chi_m^{1u} &= a {}^0\psi_n^{1u} + b {}^0\chi_m^{1u}, \\ \psi_n^{1u} &= b {}^0\psi_n^{1u} - a {}^0\chi_m^{1u}, \quad a < b.\end{aligned}$$

Dies bedeutet, daß Übergangsmoment, d. h. Intensität der IR-Absorption, von der Fremdionenschwingung auf die Oberwelle übertragen wird.

Bei Nichtbestehen des Kreuzungsverbotens würden sich die fallenden Niveaus der Fremdionengruppen und die aufsteigenden Oberwellen der Wirtsionenkette bei einer relativen Kopplung von etwa  $K_r' = 0,3$  (abhängig von der Kettenlänge) kreuzen. Bei einer etwas schwächeren Kopplung sollte die Intensitätsübertragung am besten zu beobachten sein.

Dieser Fall ist beim  $\text{BaCO}_3$  mit  $K_r' = 0,274$  ( ${}^0E_{12} = 871,4 \text{ cm}^{-1}$ ) gegeben.

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. J. Zehnder, Institut für Anorganische Chemie, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (Main) 50.

Die Abbildungen zeigen die Infrarotspektren von  $\text{BaCO}_3$  mit 90% bzw. 80%  $^{13}\text{CO}_3^{--}$  in Absorption im Bereich der aus-der-Ebene-Schwingung  $\nu_2$  (Einwaage 30 mg; 13 mm KBr-Preßling). Neben den Absorptionen durch lokalisierte Schwingungen von  $(^{12}\text{CO}_3^{--})_1$  gemessen:  $875,0\text{ cm}^{-1}$ /berechnet:  $875,2\text{ cm}^{-1}$ , durch  $(^{12}\text{CO}_3^{--})_2$   $866,7/866,3\text{ cm}^{-1}$ , durch  $(^{12}\text{CO}_3^{--})_3$   $862,5/862,3\text{ cm}^{-1}$  und durch  $(^{12}\text{CO}_3^{--})_4$   $860,5/860,2\text{ cm}^{-1}$  (im 80%  $^{13}\text{CO}_3^{--}$ -Spektrum) treten bei 90%  $^{13}\text{CO}_3^{--}$  zwei schwache Absorptionen bei  $856,2$  und  $852,0\text{ cm}^{-1}$ , bei 80%  $^{13}\text{CO}_3^{--}$  tritt eine Absorption bei  $852,5\text{ cm}^{-1}$  auf.

Die Absorption bei  $852,5\text{ cm}^{-1}$  rührt vorrangig von der ungeraden Oberwelle einer  $(^{13}\text{CO}_3^{--})_3$ -Kette (berechnet  $853,1\text{ cm}^{-1}$ ) und etwas von der zweiten

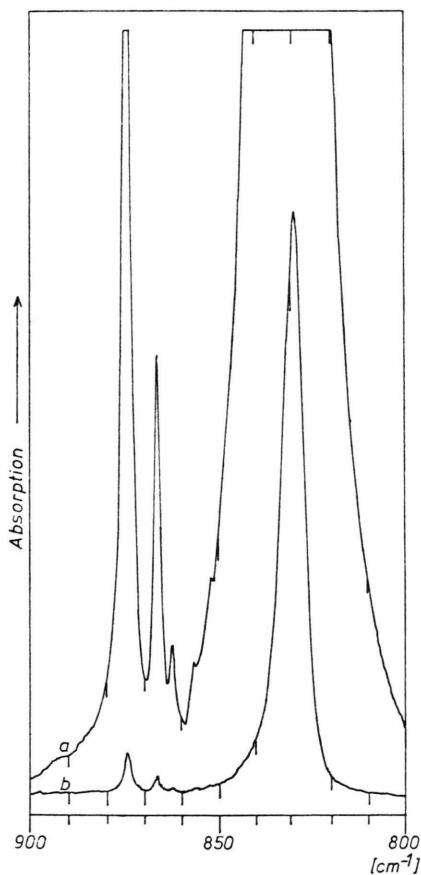


Abb. 1. Infrarotspektrum von  $\text{BaCO}_3$  90%  $^{13}\text{C}$  (aus-der-Ebene-Schwingung  $\nu_2$ ). a) 30 mg  $\text{BaCO}_3$ , KBr-Preßling 13 mm  $\varnothing$ ; b) 1 mg  $\text{BaCO}_3$ , KBr-Preßling 13 mm  $\varnothing$ .

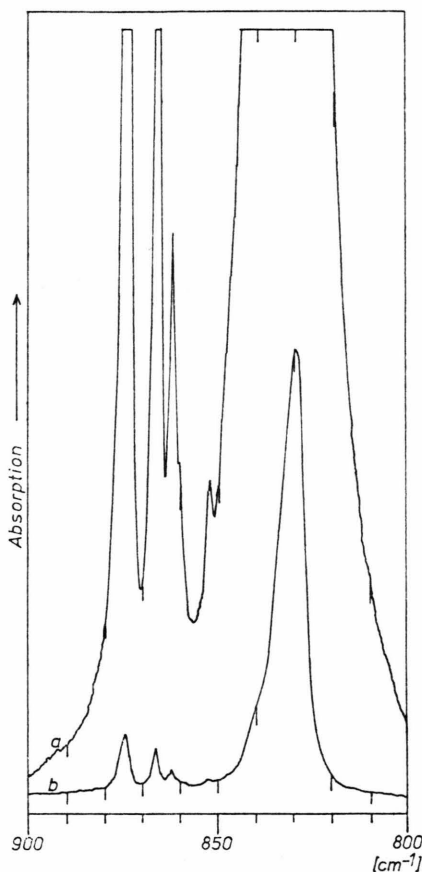


Abb. 2. Infrarotspektrum von  $\text{BaCO}_3$  80%  $^{13}\text{C}$  (aus-der-Ebene-Schwingung  $\nu_2$ ). a) 30 mg  $\text{BaCO}_3$ , KBr-Preßling 13 mm  $\varnothing$ ; b) 1 mg  $\text{BaCO}_3$ , KBr-Preßling 13 mm  $\varnothing$ .

ungeraden Oberwelle einer  $(^{13}\text{CO}_3^{--})_6$ -Kette (berechnet  $852,6\text{ cm}^{-1}$ ) her. Die Absorption bei  $856,2\text{ cm}^{-1}$  stammt von der zweiten ungeraden Oberwelle einer  $(^{13}\text{CO}_3^{--})_5$  (berechnet  $856,3\text{ cm}^{-1}$ ) sowie nachgeordnet von der dritten ungeraden Oberwelle einer  $(^{13}\text{CO}_3^{--})_7$ -Kette (berechnet  $857,7\text{ cm}^{-1}$ ). Die ungerade Oberwelle einer  $(^{13}\text{CO}_3^{--})_4$ -Kette wäre bei  $847,2\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten.

Die Rechnungen zeigen weiterhin, daß die Grundwelle von  $(^{12}\text{CO}_3^{--})_n$  vornehmlich mit der Oberwellen benachbarter kurzer  $(^{13}\text{CO}_3^{--})_m$ -Ketten in Wechselwirkung tritt. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß nur bei kurzen Ketten die endständigen Ionen bei den Oberwellen eine große Amplitude haben.

*Experimentelles*

Ba<sup>13</sup>CO<sub>3</sub> wurde aus 0,1-*n* BaCl<sub>2</sub>-Lösung durch Fällen mit 0,1-*n* K<sub>2</sub><sup>13</sup>CO<sub>3</sub>-Lösung (hergestellt aus natürlichem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub><sup>13</sup>CO<sub>3</sub> (90%), Rohstoffeinfuhr, 4000 Düsseldorf) erhalten. Die IR-Spektren

wurden auf einem Perkin-Elmer 283 B in Absorption (spektrale Spaltweite 1 cm<sup>-1</sup>) gemessen.

Den Damen M. Courbeaux und Y. Filbrandt-Rozario danke ich für wertvolle technische Hilfe.

- [1] J. C. Decius, O. G. Malan u. H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. London **275 A**, 295 (1963).  
[2] W. Sterzel, E. J. Zehnder u. K. J. Müller, Ber. Bunsenges. **81** (7), 696 (1977).

- [3] L. Pauling u. E. Bright, Introduction to Quantum Mechanics, Wilson, McGraw-Hill, New York 1935, p. 191f., 300ff.  
[4] E. J. Zehnder, in Vorbereitung.