

ANNALES
DE LA
SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE
DE BRUXELLES

—
E X T R A I T
—

Spectre de vibration et constantes de forces
du nitrite sodique solide

PAR

P. TARTE

LOUVAIN
Secrétariat de la Société Scientifique de Bruxelles
11, RUE DES RÉCOLLETS, 11
Chèques postaux: 2027.46

—
1956

Spectre de vibration et constantes de forces du nitrite sodique solide

PAR

P. TARTE

RÉSUMÉ. — L'étude des spectres Raman et IR de NaNO_2 solide conduit aux attributions suivantes pour les fréquences fondamentales de l'ion NO_2^- : $\nu_1 = 1328$; $\nu_2 = 828$; $\nu_3 = 1273 \text{ cm}^{-1}$.

La fréquence attribuée à ν_3 est très différente de la valeur proposée par Newman (1360 cm^{-1}). Le calcul des constantes de forces montre que les constantes de déformation et d'interaction possèdent des valeurs relativement élevées.

INTRODUCTION

Une nouvelle étude du spectre de vibration du nitrite sodique solide peut paraître superflue si l'on considère uniquement le nombre de travaux qui ont déjà été consacrés à cette question (^{1,5}). Mais en fait, il existe entre ces travaux des divergences telles qu'il est nécessaire, pour clarifier le problème, de faire une étude critique des résultats existants, et surtout d'apporter de nouveaux résultats expérimentaux. Nous ne nous préoccupons pas ici du spectre de vibration de l'ion NO_2^- en solution : les spectres Raman à grande dispersion (complétés par des mesures de polarisation) de Langseth et Wallis (⁶) sont en parfait accord avec nos propres mesures et conduisent aux attributions suivantes :

$$\nu_1 = 1331 \text{ cm}^{-1}; \nu_2 = 815 \text{ cm}^{-1}; \nu_3 = 1243 \text{ cm}^{-1}$$

où ν_1 , ν_2 , ν_3 représentent selon la convention généralement utilisée la vibration symétrique de valence, la vibration symétrique de déformation, et la vibration antisymétrique de valence respectivement.

SPECTRE DE VIBRATION DE NaNO_2 SOLIDE

C'est dans ce domaine que les résultats sont les plus discordants. L'ion NO_2^- possède la symétrie C_{2v} , de sorte que ses trois fréquences

fondamentales sont actives à la fois en Raman et en infra-rouge. On pourrait donc en principe, se limiter à l'étude du spectre IR de la substance, la prise du spectre Raman d'une substance solide pulvérulente étant généralement malaisée.

En pratique, nous avons repris l'étude aussi bien du spectre Raman que du spectre IR du nitrite sodique solide, et ceci pour deux raisons : 1^o) Les discordances entre les résultats existants sont telles qu'on ne doit négliger aucun élément d'information (le spectre Raman de NaNO_2 solide n'avait pas encore été étudié); 2^o) Bien que les trois fréquences fondamentales soient permises à la fois en Raman et en IR, les intensités relatives des bandes correspondantes sont très différentes suivant que l'on s'adresse à l'une ou l'autre technique. Par exemple, la bande correspondant à la fréquence symétrique ν_1 , est très faible et difficilement mesurable en infra-rouge, tandis qu'elle apparaît avec une grande intensité en Raman; c'est l'inverse pour la fréquence antisymétrique ν_3 , très intense en IR et très faible en Raman. Les deux techniques (Raman et IR) se complètent donc parfaitement.

Pour la clarté de l'exposé, nous présenterons séparément les résultats obtenus en Raman d'abord, en IR ensuite.

Spectre Raman. — Les spectres Raman montrent les quatre raies suivantes (entre parenthèses, les intensités relatives, de moyenne à très faible) :

$123 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ (*af*); 153 ± 5 (*f*); 827 ± 5 (*ff*); 1328 ± 3 (*m*)

Les deux raies de basse fréquence (123 et 153 cm^{-1}) correspondent évidemment à des vibrations du réseau cristallin. Quant aux deux autres raies, leur attribution se fera facilement en se basant : 1^o) sur les valeurs mêmes de leur fréquence. 2^o) sur leur intensité relative. 3^o) sur l'attribution (reprise plus haut) des fréquences de l'ion NO_2^- en solution.

Il est évident que la raie 1328 cm^{-1} — la plus intense du spectre — correspond à la fréquence ν_1 , tandis que la raie 827 cm^{-1} doit être attribuée à ν_2 .

Spectre IR. — Le tableau 1 donne les résultats obtenus par les divers auteurs et montre clairement les divergences considérables qui existent dans la littérature.

TABLÉAU 1

Auteur	Bayley (1)	Duval (2)	Newman (3)	Miller (4)	Lüttke (5)	Ce travail
Technique	?	Poudres	Mono-cristaux	Poudres	Poudres	Poudres
ν_1	1330-1392	Manque Région non étudiée	1325	1335	1317	1328
ν_2	707- 834		831	831	824	828
ν_3	1127-1220	1217	1360	1250	1266	1273

Une discussion détaillée de ces résultats serait fastidieuse et nous nous limiterons à deux points essentiels.

1^o) A part de petites différences généralement imputables aux erreurs expérimentales, l'accord est réalisé (du moins dans les travaux récents) sur les valeurs des fréquences attribuées à ν_1 et ν_2 .

2^o) Il existe par contre de sérieuses divergences sur la valeur de la fréquence accordée à ν_3 . Newman (3) observe une bande très intense (c'est la plus intense de son spectre) à 1360 cm^{-1} et l'attribue à ν_3 . Mais cette bande *n'existe pas*, ni dans les spectres de Miller (4), ni dans ceux de Lüttke (5), ni dans les nôtres. Par contre, nous observons une bande *très intense, assez large, vers 1270 cm^{-1}* (*), que nous attribuons à ν_3 . Cette bande paraît exister dans le spectre de Newman (où elle est noyée dans une absorption complexe), mais elle ne peut y être identifiée avec certitude.

Jusqu'à présent, ces divergences restent inexplicables. Nous avons tenté de reproduire le spectre de Newman en utilisant pour la préparation de l'échantillon des techniques aussi variées que possible (broyage avec de la paraffine, technique des pastilles, dépôt d'un film cristallin par évaporation d'une solution, technique de Hacksaylo (7)). Jamais nous n'avons obtenu de bande, même faible, à 1360 cm^{-1} .

(*) MILLER (4) donne 1250 cm^{-1} . Cet écart relativement considérable peut s'expliquer de deux manières : 1^o) La bande est large, de sorte que l'erreur sur la position du maximum atteint au moins 5 cm^{-1} . 2^o) Si le broyage de l'échantillon est insuffisant, le profil de la bande est modifié (elle devient plus large encore, et asymétrique), ce qui augmente encore l'erreur sur la position du maximum.

Quoi qu'il en soit, nous choisirons pour ν_3 notre valeur (1273 cm^{-1}) de préférence à celle de Newman, et ceci pour deux raisons :

1^o) On n'a jamais réussi à reproduire le spectre de Newman, tandis que le nôtre a été confirmé par deux autres laboratoires ayant travaillé d'une façon totalement indépendante.

2^o) Outre le nitrite sodique, nous avons étudié une série d'autres nitrites alcalins (Li, K, Rb, Cs, NH_4) et alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba). L'absorption la plus intense, correspondant vraisemblablement à la fréquence ν_3 , a *toujours* été observée dans la région 1250-1300 cm^{-1} .

En conclusion de cette discussion, nous proposons pour les fréquences fondamentales de l'ion NO_2^- du nitrite sodique solide les valeurs suivantes, tirées à la fois des spectres Raman et IR :

$$\nu_1 = 1328 \pm 3 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_2 = 828 \pm 1 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_3 = 1273 \pm 5 \text{ cm}^{-1}.$$

Constantes de forces. — En 1931, Ziegler ⁽⁸⁾ avait proposé pour les dimensions de l'ion NO_2^- du nitrite sodique les valeurs suivantes :

$$\widehat{\text{ONO}} = 132^\circ, \quad r_{\text{NO}} = 1.13 \text{ \AA}.$$

Récemment, Carpenter ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾ a montré qu'un traitement plus poussé des données cristallographiques conduisait aux valeurs :

$$\widehat{\text{ONO}} = 116^\circ, \quad r_{\text{NO}} = 1.23 \text{ \AA}.$$

Ces nouvelles valeurs ont été confirmées par Miss Truter ⁽¹¹⁾ ($\widehat{\text{ONO}} = 114^\circ, r_{\text{NO}} = 1.24 \text{ \AA}$).

Bien que nous accordions plus de poids à ces déterminations récentes, et bien que, d'autre part, nous ayons choisi pour les fréquences fondamentales nos propres valeurs, de préférence à celles de Newman, nous avons effectué le calcul des constantes de forces en nous basant sur les diverses valeurs expérimentales existantes. Comme nous sommes en présence de deux séries de valeurs cristallographiques et deux séries de fréquences fondamentales, cela nous conduit à quatre combinaisons possibles.

Si l'on utilise un champ de forces de valence simplifié (qui néglige complètement les interactions entre atomes non liés), on obtient pour k_1 (constante de force de la liaison NO) et k_s/l^2 (constante de force de déformation de l'angle ONO) les valeurs données par le tableau 2. On remarque de suite que :

TABEAU 2

Données expérimentales		$k_1 \left(\frac{\text{dynes/cm}}{10^5} \right)$	$\frac{k_8}{l^2} \left(\frac{\text{dynes/cm}}{10^5} \right)$
R. X.	Spectre de vibration		
Ziegler	Newman	6,0	{ 2,54 2,73
Carpenter	Newman	6,64	{ 2,29 2,47
Ziegler	Ce travail	5,25	{ 2,73 3,11
Carpenter	Ce travail	5,81	{ 2,56 2,81

1^o) Les quatre combinaisons conduisent toutes à des valeurs acceptables de k_1 et k_8/l^2 .

2^o) k_8/l^2 possède une valeur relativement élevée.

3^o) Comme on dispose de trois fréquences fondamentales pour calculer seulement deux constantes de forces, on obtient pour k_8/l^2 deux valeurs qui devraient être sensiblement concordantes, si le champ de forces de valence simplifié constituait une approximation suffisante. L'examen du tableau 2 révèle, pour chaque couple de valeurs de k_8/l^2 , des écarts de l'ordre de 10 %.

Nous avons alors repris le calcul en utilisant un champ de forces plus général, de la forme

$$2V = k_1 (Q_1^2 + Q_2^2) + 2k_{1,2} Q_1 Q_2 + k_8 \delta^2 (12)$$

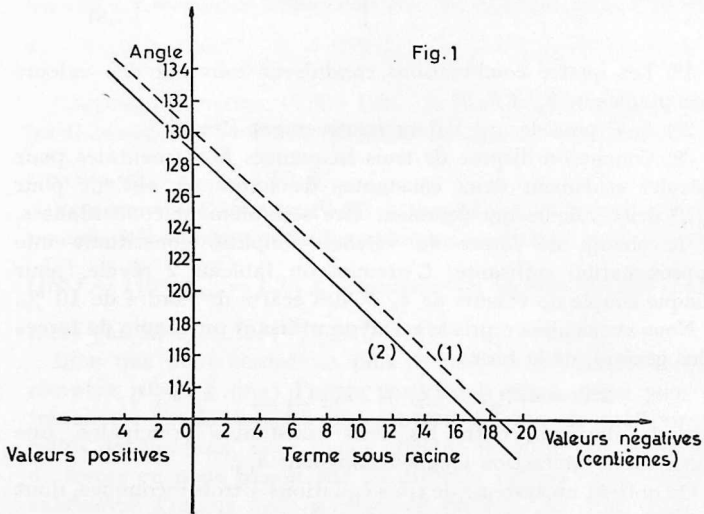
faisant intervenir, outre les deux constantes principales, une constante d'interaction longueur-longueur $k_{1,2}$.

On obtient un système de trois équations à trois inconnues, dont la résolution conduit à une équation du second degré.

Si l'on utilise pour l'angle ONO la valeur proposée par Ziegler (132^o), les racines de l'équation sont toutes deux réelles et positives, et l'on obtient pour les constantes de forces les deux séries de valeurs reprises au tableau 3. Au contraire, si l'on utilise pour l'angle ONO les valeurs plus récentes de Carpenter et Truter (115^o), l'équation ne possède aucune solution réelle, le terme sous racine étant négatif. Il est d'ailleurs facile de voir (fig. 1) que le terme sous racine ne devient égal ou supérieur à zéro que pour des valeurs de l'angle de l'ordre de 130^o.

TABLÉAU 3

Données expérimentales		k_1	$\frac{k_8}{l^2}$	$k_{1,2}$
R. X.	Spectre de vibration			
Ziegler	Newman	6.74	2.19	0.74
Ziegler	Ce travail	7.62	1.77	1.62
Carpenter	Newman	6.27	2.24	1.02
Carpenter	Ce travail	7.35	1.73	2.1
		Solutions	imaginaires	



- (1) Calculée d'après les fréquences fondamentales de Newman.
 (2) Calculée d'après nos fréquences fondamentales.

Nous nous heurtons ici à une difficulté que nous ne pouvons vaincre actuellement, mais dont nous pouvons discuter l'origine. Trois hypothèses peuvent être proposées :

1^o) L'angle ONO proposé par Carpenter et Truter est erroné : il faudrait en revenir à l'ancienne valeur proposée par Ziegler. Cette hypothèse ne peut être écartée d'office, mais elle nous paraît peu vraisemblable. Carpenter a d'ailleurs publié récemment ⁽¹⁰⁾

les résultats d'une révision de ses calculs : cette révision n'a pas apporté de différence significative dans les résultats.

2^o) Il existe dans le NaNO_2 solide des interactions intenses dues au champ cristallin (interactions que l'on a négligées dans le calcul). Cette hypothèse ne paraît pas non plus devoir être retenue, parce que le passage de l'état solide à l'état dissous ne s'accompagne pas d'un changement important des fréquences de vibration.

3^o) L'échec provient de ce que l'on a négligé, dans la fonction potentielle, la constante d'interaction longueur-angle. Cette interprétation nous paraît la plus vraisemblable. En effet, les résultats acquis jusqu'à présent indiquent que la constante d'interaction longueur-longueur ($k_{1,2}$) possède une valeur relativement élevée; il en est probablement de même de la constante d'interaction longueur-angle, qui dès lors ne peut plus être négligée dans les calculs.

Seule l'étude d'une molécule isotopique (par exemple $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$) permettra un calcul rigoureux basé sur une fonction potentielle complète.

UNIVERSITÉ DE LIÈGE,
SERVICE DE CHIMIE GÉNÉRALE.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. BAYLEY et J. THOMPSON, *Nature*, **135**-913-1935.
 - (2) C. DUVAL et al., *Bull. Soc. Chim. France*, [5] **18**-745-1951.
 - (3) R. NEWMAN, *J. Chem. Phys.*, **20**-444-1952.
 - (4) F. MILLER et C. WILKINS, *Anal. Chem.*, **24**-1253-1952.
 - (5) W. LÜTTKE, Communication personnelle.
 - (6) A. LANGSETH et E. WALLE, *Z. physik. Chem.*, B. **27**-209-1934.
 - (7) M. HACKSAYLO, *Anal. Chem.*, **26**-1410-1954.
 - (8) G. ZIEGLER, *Phys. Rev.*, **38**-1040-1931.
 - (9) G. CARPENTER, *Acta Cryst.*, **5**-132-1952.
 - (10) G. CARPENTER, *Acta Cryst.*, **8**-852-1955.
 - (11) M. TRUTER, *Acta Cryst.*, **7**-73-1954.
 - (12) G. HERZBERG, *Infrared and Raman spectra of Polyatomic molecules*, p. 186.
-