

## Kraftkonstanten des $\text{VO}_4^{3-}$ -Ions im Zirkon-Gitter [1]

Marta E. Escobar und Enrique J. Baran

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900-La Plata, Argentinien

Z. Naturforsch. 35 a, 1110–1111 (1980); eingegangen am 14. August 1980)

*Force Constants of the  $\text{VO}_4^{3-}$  Ion in the Zircon Lattice*

The force constants for the  $\text{VO}_4^{3-}$  ion present in the different rare earth orthovanadates of the zircon type have been computed using a modified valence force field and recently reported Raman data. It is shown that the V-O bond strengthening runs parallel to the unit cell contraction. The Raman spectrum of the tetragonal modification of  $\text{LaVO}_4$  is reported for the first time.

Bekanntlich kristallisieren die Orthovanadate der Seltener Erden des Typs  $\text{LnVO}_4$ , mit  $\text{Ln} = \text{Ce}$  bis  $\text{Lu}$  sowie  $\text{ScVO}_4$  und  $\text{YVO}_4$  im tetragonalen Zirkon-Typ (Raumgruppe  $D_{4h}^{19}$  und  $Z = 4$ ) [2, 3]. Auch für  $\text{LaVO}_4$  konnte kürzlich diese Kristallmodifikation nachgewiesen werden [4, 5] obwohl in diesem Fall die stabilere Form dem monoklinen Monazit-Typ angehört [2, 3, 6].

Vor kurzem haben wir die Raman-Spektren der tetragonalen Orthovanadate aufgenommen und an Hand einer „Site-Symmetrie“-Analyse gedeutet [7]. Diese Reihe bot eine ausgezeichnete Gelegenheit, um den Einfluß der dreiwertigen Lanthanide auf die inneren Anionenschwingungen zu untersuchen. In erster Näherung zeigt es sich, daß die Frequenz der symmetrischen Valenzschwingung  $\nu_1(\text{A}_1)$  mit Abnahme des Zellenvoluminas, in der Richtung vom  $\text{PrVO}_4$  zum  $\text{LuVO}_4$ , ansteigt [7].

Um diesen Effekt in quantitativer Weise zu erfassen und um deutlicheren Einblick in die Schwingungseigenschaften des  $\text{VO}_4^{3-}$ -Ions in diesen Kristallgittern zu erhalten, haben wir jetzt eine Berechnung der Kraftkonstanten durchgeführt.

Zu dieser Berechnung wurden das „Kopplungsstufenverfahren“ von Fadini [8, 9] und die Frequenzwerte der Raman-Messung [7] herangezogen. Bloß von  $\text{CeVO}_4$  und  $\text{ErVO}_4$  ließen sich keine guten Spektren erhalten [7], während wir die tetragonale

$\text{LaVO}_4$ -Modifikation erst jetzt vermessen konnten und dabei folgende Werte erhielten:  $\nu_1 = 860$ ;  $\nu_2 = 376$ ;  $\nu_3 = 796,784$  und  $\nu_4 = 458 \text{ cm}^{-1}$ . Diese liegen im Erwartungsbereich, welcher sich durch Vergleich zu den bereits gemessenen Verbindungen ergibt.

Aus den errechneten Symmetriekraftkonstanten haben wir Valenzkraftkonstanten nach dem modifizierten Valenzkraftfeld (modified valence force field) [10] erhalten. Die erhaltenen Werte sind Tab. 1 zu entnehmen.

Die Kraftkonstanten der V-O-Bindungen steigen beim Übergang vom  $\text{LaVO}_4$  zum  $\text{LuVO}_4$  deutlich an, obwohl dieser Anstieg nicht regelmäßig erfolgt. Auch die Kraftkonstanten, die mit den Winkeldeformationen verbunden sind, wachsen in gleicher Richtung und obwohl der prozentuelle Unterschied zwischen den Extremalwerten ( $\text{LaVO}_4$ - $\text{LuVO}_4$ ) etwa demjenigen der  $f_r$ -Werte entspricht, ist ihr Anstieg regelmäßiger und sie bleiben in der zweiten Hälfte der Reihe (Tb-Lu) praktisch konstant.

Dieses Verhalten zeigt, daß mit Abnahme der Zellenvolumina sich die V-O-Bindungen tatsächlich verstärken und auch die Kräfte der Winkeldeformation zunehmen.

Dies bedeutet wiederum, daß in den vorliegenden Fällen, die inneren Anionenschwingungen mehr durch die Verkleinerung der Zelle als durch die Zunahme der effektiven Kernladung der Kationen, welche in gleicher Richtung erfolgt, beeinflußt werden. Würde nämlich die effektive Kernladung der Kationen der maßgebende Faktor sein, so müßte man

Tab. 1. Kraftkonstanten (in  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ) des  $\text{VO}_4^{3-}$ -Ions in den verschiedenen tetragonalen Orthovanadaten der Seltener Erden, Scandium und Ytrium.

Verbindung	$f_r$	$f_{rr}$	$f_a$	$f_{aa}$
$\text{LaVO}_4$	4,71	0,75	0,65	0,10
$\text{PrVO}_4$	4,76	0,76	0,68	0,12
$\text{NdVO}_4$	4,73	0,76	0,68	0,11
$\text{SmVO}_4$	4,80	0,78	0,70	0,13
$\text{EuVO}_4$	5,00	0,72	0,70	0,13
$\text{GdVO}_4$	4,94	0,77	0,72	0,13
$\text{TbVO}_4$	4,89	0,77	0,72	0,14
$\text{DyVO}_4$	5,04	0,78	0,73	0,14
$\text{HoVO}_4$	5,03	0,78	0,73	0,14
$\text{TmVO}_4$	5,14	0,80	0,74	0,15
$\text{YVO}_4$	5,14	0,80	0,75	0,15
$\text{LuVO}_4$	5,20	0,80	0,75	0,15
$\text{ScVO}_4$	5,14	0,85	0,75	0,18
$\text{YVO}_4$	5,09	0,78	0,74	0,15

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. J. Baran, Facultad de Ciencias Exactas, Calle 47, esq. 115, 1900-La Plata, Argentinien.

eine ständige Abnahme der  $f_r$ -Werte in der Richtung von  $\text{LaVO}_4$  zum  $\text{LuVO}_4$  beobachten (vgl. z. B. [11–13]).

Das  $\text{YVO}_4$  zeigt ein ähnliches Verhalten wie  $\text{HoVO}_4$ , wobei beide praktisch die gleichen Gitterkonstanten aufweisen [2]. Im Fall von  $\text{ScVO}_4$  ist aber dieser Zusammenhang nicht so deutlich: obwohl diese Verbindung das kleinste Zellenvolumen besitzt [2], entsprechen die Kraftkonstanten etwa denjenigen von  $\text{YbVO}_4$ . Bloß die  $f_{rr}$ -Werte nehmen bedeutend zu, was sich aber durch die Erhöhung der Abstoßungskräfte zwischen Bindungen, in kleinerem Gitter, gut erklären lässt.

Ein Vergleich der Werte von Tab. 1 mit demjenigen, welche für das „isolierte“  $\text{VO}_4^{3-}$ -Ion in Lösung berechnet wurden ( $f_r = 4,58$ ;  $f_{rr} = 0,59$ ;  $f_a = 0,36$  und  $f_{aa} \approx 0,00$ ) [10], verdeutlicht folgende Aspekte: a) Die  $f_r$ -Werte sind, erwartungsgemäß, durch die Kondensierung im Kristallgitter etwas höher als in Lösung; b) Die  $f_{rr}$ -Werte sind im Kristallgitter bedeutend höher, was bedeutet, daß durch den Einbau in das Gitter die Abstoßungskräfte zwischen Bindun-

gen drastisch zunehmen; c) Auch die  $f_a$ -Konstanten steigen im Gitter stark an, und die Winkel-Winkel-Wechselwirkungen werden bedeutsam. Dieses Verhalten zeigt, daß sich die Symmetrierniedrigung, welche der Einbau im Kristallgitter verursacht, vor allem auf die Winkel der früher „isolierten“ Tetraeder auswirkt. Weiterhin, und als direkte Folge der Kondensierung, verstärken sich die V-O-Bindungen und auch die Wechselwirkungen zwischen Bindungen und zwischen Winkeln nehmen bedeutend zu.

Alle Berechnungen wurden an einem IBM-360-Computer (CESPI/UNLP) durchgeführt. Das tetragonale  $\text{LaVO}_4$  wurde nach der bereits früher angegebenen Vorschrift [5] dargestellt. Sein Raman-Spektrum wurde mit einer Apparatur der Fa. Coderg (Typ PHO) aufgenommen; zur Anregung diente die 514,4 nm-Linie eines Ar-Ion-Lasers.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der CIC-Provincia de Buenos Aires und des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

- [1] 32. Mitteilung der Reihe „Orthovanadate und verwandte Verbindungen“. 31. Mitt., E. J. Baran, M. E. Escobar, L. L. Fournier u. R. R. Filgueira, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; 30. Mitt.: M. E. Escobar u. E. J. Baran, Z. Chem. **20**, 225 (1980), 29. Mitt.: M. E. Escobar u. E. J. Baran, Z. anorg. allg. Chem. **453**, 190 (1979).
- [2] H. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. **323**, 44 (1963).
- [3] E. J. Baran, Anales Asoc. Quím. Argent. **66**, 227 (1978).
- [4] R. C. Ropp u. B. Carroll, J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 1153 (1973).
- [5] M. E. Escobar u. E. J. Baran, Z. anorg. allg. Chem. **441**, 273 (1978).
- [6] E. J. Baran u. P. J. Aymonino, Z. anorg. allg. Chem. **383**, 220 (1971).
- [7] E. J. Baran, M. E. Escobar, L. L. Fournier u. R. R. Filgueira, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [8] A. Fadini, Molekülkraftkonstanten, Zur Theorie der Berechnung der Konstanten der potentiellen Energie der Moleküle, D. Steinkopff, Darmstadt 1976.
- [9] A. Fadini, Z. Angew. Math. Mech. **44**, 506 (1964); W. Sawodny, A. Fadini u. K. Ballein, Spectrochim. Acta **21**, 995 (1965).
- [10] A. Müller u. B. Krebs, J. Mol. Spectry. **24**, 180 (1967).
- [11] E. J. Baran u. P. J. Aymonino, Anales Asoc. Quím. Argent. **56**, 11 (1968).
- [12] E. J. Baran, P. J. Aymonino u. A. Müller, Z. Naturforsch. **24 b**, 271 (1969).
- [13] A. Müller, E. J. Baran u. R. O. Carter, Structure and Bonding **26**, 81 (1976).