

Schwingungseigenschaften des PO_4^{3-} -Ions im Monazit- und Zirkon-Gitter

Enrique J. Baran und Araceli E. Lavat

Area de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentinien

Z. Naturforsch. **37a**, 380–382 (1982); eingegangen am 22. Februar 1982

Vibrational Properties of the PO_4^{3-} Ion in the Monazite and Zircon Lattice

The force constants and mean amplitudes of vibration for the PO_4^{3-} ion present in the lattices of the rare earth orthophosphates of the monazite and zircon types, have been calculated from recently reported Raman data. It is shown that the P–O bond strength depends not only on the overall unit cell contraction but also on the structural type.

Vor kurzem haben Begun et al. die Raman-Spektren der Orthophosphate der Seltenen Erden gemessen und gedeutet [1]. Diese Untersuchung bot eine weitere Gelegenheit, den Einfluß der dreiwertigen Lanthanide auf innere Anionenschwingungen zu analysieren sowie unsere früheren Ergebnisse bei Orthovanadaten der Seltenen Erden [2, 3], an Hand einer anderen Reihe von Verbindungen zu bestätigen.

Die Orthophosphate der Seltenen Erden treten, bekanntlich, in zwei Strukturtypen auf: diejenigen der größeren Lanthaniden (La bis Gd) kristallisieren im monoklinen Monazit-Gitter, und die restlichen (Tb bis Lu) in der tetragonalen Zirkon-Struktur [4, 5]. TbPO_4 ist zwar dimorph, die Zirkonform ist aber die stabilere der beiden Modifikationen [4–6].

Die qualitative Betrachtung der spektroskopischen Daten der gesamten Phosphat-Reihe zeigt, daß im allgemeinen mit Zunahme der Atomzahl des Lanthanid-Ions praktisch alle Schwingungsfrequenzen ansteigen und außerdem ergeben sich jeweils zwei deutlich getrennte Frequenzgruppen die anscheinend durch die verschiedene Kristallstruktur bedingt sind [1].

In erster Näherung entsprechen also die Verhältnisse bei diesen Verbindungen denjenigen der Orthovanadate bei welchen auch ein allgemeiner Frequenzanstieg mit zunehmender Atomzahl des Kations beobachtet wurde [2, 3]. Dieser verläuft aber regelmäßiger, da alle gemessenen LnVO_4 -Ver-

bindungen den gleichen (Zirkon-)Strukturtyp angehören.

Um einen genaueren Einblick in die Schwingungseigenschaften des PO_4^{3-} -Ions in den zwei Gittertypen zu bekommen und um eventuell Verhaltensunterschiede in Abhängigkeit des Strukturtyps zu erklären, haben wir aus den spektroskopischen Daten die Berechnung von Kraftkonstanten und mittlere Schwingungsamplituden unternommen.

I. Kraftkonstanten

Diese wurden, wie üblich, durch Lösung der Säkulargleichung $|FG - \lambda E| = 0$, unter Anwendung eines modifizierten Valenzkraftfeldes (modified valence force field) [7] erhalten. Die erforderlichen Schwingungsfrequenzen wurden der oben erwähnten Raman-Messung [1] entnommen; dabei wurden die durch Site-Symmetrie bzw. Faktorgruppeneffekte aufgespaltenen Banden gemittelt.

Die Ergebnisse der Berechnung sind Tab. 1 zu entnehmen. Dabei bezieht sich f_r auf die P–O-Bindung, f_{rr} auf die Bindungs/Bindungs-Wechselwirkung, f_α auf die Winkeldeformation und $f_{\alpha\alpha}$ auf die Winkel/Winkel-Wechselwirkung.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Werte der Hauptkraftkonstante (f_r) ganz deutlich in zwei Gruppen fallen, welche mit den zwei Strukturtypen identisch sind. In der monoklinen Reihe von LaPO_4 bis GdPO_4 steigen die Kraftkonstanten-Werte, mit der Abnahme der Zellenvolumina, ständig und stufenweise an. Ein ganz ähnliches Verhalten beobachtet man auch innerhalb der tetragonalen Reihe (Tb bis Lu). Beim Übergang von GdPO_4 zum TbPO_4 beobachtet man jedoch einen deutlichen Rückgang des

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

0340-4811 / 82 / 0400-0380 \$ 01.30/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

f_r -Wertes von 6,03 auf 5,51 mdyn/Å. Und wie man sieht, liegen alle f_r -Werte der tetragonalen Gruppe niedriger als die der monoklinen.

Dieses Verhalten ist besonders interessant da es zeigt, daß die Stärke der P-O-Bindung nicht nur von der Größe der Elementarzelle abhängig ist, sondern anscheinend von der gesamten Kristallstruktur beeinflußt wird.

Eine weitere Betrachtung der Daten von Tab. 1 zeigt weiterhin auch noch, daß sowohl die Winkeldeformationskonstante (f_α) wie auch die beiden Wechselwirkungskonstanten beim Übergang von der monoklinen zur tetragonalen Gruppe bedeutend zunehmen. Um weitere Einsicht in dieses Verhalten zu bekommen, haben wir auch noch die Verteilung der potentiellen Energie eingehend analysiert. Dabei konnten wir feststellen, daß die zwei Schwingungen der Rasse F_2 (ν_3 und ν_4) ziemlich stark miteinander gekoppelt sind, und diese Kopplung bei den tetragonalen Phosphaten stärker als bei den monoklinen ist. Durch diese Kopplung werden also in der tetragonalen Gruppe die f_α -Werte erhöht und die f_r -Werte, entsprechenderweise, erniedrigt.

Zwei typische Beispiele für die Verteilung der potentiellen Energie sind in Tab. 2 angeführt, woraus die verschiedene Größenordnung der Kopplung für die beiden Strukturtypen deutlich zu erkennen ist.

Weiterhin haben wir noch die Symmetriekraftkonstanten der beiden F_2 -Schwingungen nach der Methode von Fadini [8, 9] berechnet, um einen Einblick in die Größenordnung der F_{34} -Wechselwir-

Tab. 2. Verteilung der potentiellen Energie im LaPO_4 (Monazit) und im HoPO_4 (Zirkon).

	LaPO_4			
	f_r	f_{rr}	f_α	$f_{\alpha\alpha}$
ν_1	0,66	0,34	—	—
ν_2	—	—	1,92	— 0,92
ν_3	0,86	— 0,15	0,28	—
ν_4	0,34	— 0,06	0,72	—

	HoPO_4			
	f_r	f_{rr}	f_α	$f_{\alpha\alpha}$
ν_1	0,59	0,41	—	—
ν_2	—	—	2,48	— 1,48
ν_3	0,74	— 0,17	0,43	—
ν_4	0,55	— 0,13	0,57	—

kungskonstante zu bekommen, und dabei festgestellt, daß diese bei den monoklinen Phosphaten etwa 0,28 mdyn/Å und bei den tetragonalen etwa 0,33 mdyn/Å beträgt.

Ein Vergleich der Daten von Tab. 1 mit demjenigen des „freien“ PO_4^{3-} -Ions ($f_r = 5,56$, $f_{rr} = 0,91$, $f_\alpha = 1,04$ und $f_{\alpha\alpha} = 0,24$ mdyn/Å) [7] zeigt, daß der f_r -Wert demjenigen der tetragonalen Verbindungen entspricht, während alle anderen Werte demjenigen der monoklinen Verbindungen näher liegen. Im allgemeinen zeigt sich aber die durch die Kondensierung im Kristallgitter erwartete Erhöhung aller Kraftkonstantenwerte.

Erwähnenswert ist noch die Tatsache, daß auch im Falle des „freien“ PO_4^{3-} -Ions die F_2 -Schwingungen ziemlich stark miteinander gekoppelt sind [7].

Schließlich kann man noch betonen, daß sich das YPO_4 welches auch im Zirkon-Typ kristallisiert [4], genau wie im Falle der Orthovanadate [2] und gemäß seines Zellenvolumens, zwischen HoPO_4 und ErPO_4 einordnet.

Diese Berechnung erweitert also unsere Untersuchungen über den Einfluß von Lanthanid-Kationen auf innere Anionenschwingungen in einem sehr wesentlichen Aspekt. Bisher konnte man lediglich beweisen, daß im Falle von Verbindungen der Seltenen Erden mit einfachen anorganischen Oxoanionen, der Effekt der Verkleinerung der Elementarzellen demjenigen der Zunahme der effektiven Kernladung der Katione — welcher in gleicher Richtung erfolgt — überwiegt [2, 3]. Dazu können wir jetzt den zusätzlichen Beweis liefern, daß die

Tab. 1. Kraftkonstanten des PO_4^{3-} -Ions (in mdyn/Å) im Monazit- und Zirkon-Gitter, nach dem GVFF.

Verbindung	f_r	f_{rr}	f_α	$f_{\alpha\alpha}$
LaPO_4	5,81	1,00	1,08	0,26
CePO_4	5,81	1,01	1,08	0,26
PrPO_4	5,86	1,02	1,09	0,26
NdPO_4	5,90	1,03	1,10	0,26
SmPO_4	5,95	1,04	1,10	0,25
EuPO_4	5,99	1,07	1,10	0,26
GdPO_4	6,03	1,05	1,11	0,25
TbPO_4	5,51	1,27	1,29	0,39
DyPO_4	5,55	1,28	1,31	0,39
HoPO_4	5,57	1,29	1,31	0,39
ErPO_4	5,62	1,29	1,32	0,40
TmPO_4	5,67	1,28	1,31	0,39
YbPO_4	5,70	1,29	1,32	0,40
LuPO_4	5,72	1,30	1,33	0,40
YPO_4	5,59	1,28	1,33	0,40

Stärken der X-O-Anionenbindungen nicht nur durch die Zellvolumina, sondern auch vom Strukturtyp deutlich beeinflusst werden. Das heißt, nicht nur die äußere Geometrie der Elementarzelle, sondern auch die innere Anordnung der Kristallbausteine bestimmen in diesen Fällen die Stärke der Anionenbindungen.

II. Mittlere Schwingungsamplituden

Wir haben eine Abschätzung der mittleren Schwingungsamplituden mittels der sog. „Methode der charakteristischen Schwingungen“ [10–12] durchgeführt, welche, wie bereits früher gezeigt wurde [13], im Falle von tetraedrischen Molekülen und Ione ausgezeichnete Ergebnisse liefert.

Die erhaltenen Amplitudenwerte, bei drei verschiedenen Temperaturen, sind in Tab. 3 zusammengestellt. Hieraus kann man erkennen, daß die mittleren Schwingungsamplituden der P-O-Bindungen praktisch nicht von den Kationen und auch nicht vom Strukturtyp beeinflusst werden. Sie liegen bei Raumtemperatur zwischen 0,0397 und 0,0402 Å, während der für das „freie“ PO_4^{3-} -Ion angenommene Werte bei 0,041 Å liegt [11]. Man sieht also, daß die Amplitudenwerte auch in diesen Gittern den für diese Bindung charakteristischen Wert beibehalten.

Auch die Amplitudenwerte der nicht gebundenen O...O-Paare bleiben in der gesamten Reihe praktisch konstant.

Diese Ergebnisse zeigen erneut, daß in Systemen wie die hier besprochenen, wo das Anion in kondensierter Form vorliegt, die mittleren Schwingungs-

Tab. 3. Mittlere Schwingungsamplituden (in Å).

	$T = 0 \text{ K}$		$T = 298 \text{ K}$		$T = 500 \text{ K}$	
	$U_{\text{P-O}}$	$U_{\text{O-O}}$	$U_{\text{P-O}}$	$U_{\text{O-O}}$	$U_{\text{P-O}}$	$U_{\text{O-O}}$
LaPO_4	0,0399	0,056	0,0402	0,059	0,0422	0,067
CePO_4	0,0399	0,056	0,0402	0,059	0,0422	0,067
PrPO_4	0,0398	0,056	0,0401	0,059	0,0421	0,067
NdPO_4	0,0397	0,056	0,0400	0,059	0,0420	0,066
SmPO_4	0,0396	0,056	0,0399	0,059	0,0418	0,066
EuPO_4	0,0396	0,056	0,0399	0,059	0,0417	0,066
GdPO_4	0,0395	0,055	0,0398	0,059	0,0417	0,066
TbPO_4	0,0397	0,055	0,0400	0,059	0,0420	0,066
DyPO_4	0,0397	0,055	0,0400	0,059	0,0418	0,066
HoPO_4	0,0396	0,055	0,0399	0,058	0,0418	0,066
ErPO_4	0,0395	0,055	0,0398	0,058	0,0417	0,066
TmPO_4	0,0395	0,055	0,0398	0,058	0,0416	0,066
YbPO_4	0,0394	0,055	0,0397	0,058	0,0415	0,065
LuPO_4	0,0394	0,055	0,0397	0,058	0,0415	0,065
YPO_4	0,0396	0,055	0,0398	0,058	0,0417	0,066

amplituden weitaus weniger Information über Bindungseinheiten als die Kraftkonstanten erbringen. Dagegen kann man bei diskreten Molekülen oder stärker isolierten Ionen öfters auch an Hand von Amplitudenberechnungen einige Strukturfeinheiten zum Vorschein bringen (vgl. z. B. [14, 15]) und auch zusätzliche Zuordnungskriterien schaffen (vgl. hierzu z. B. [16]).

Alle Berechnungen wurden an einem IBM-4331 Computer (CESPI-UNLP) durchgeführt.

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

- [1] G. M. Begun, G. W. Beall, L. A. Boatner, u. W. J. Gregor, *J. Raman Spectr.* **11**, 273 (1981).
- [2] M. E. Escobar u. E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* **35a**, 1110 (1980).
- [3] E. J. Baran, M. E. Escobar, L. L. Fournier u. R. R. Filgueira, *Z. anorg. allg. Chem.* **472**, 193 (1981).
- [4] H. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.* **323**, 44 (1963).
- [5] S. G. Manca u. E. J. Baran, *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 923 (1981).
- [6] E. J. Baran, *An. Asoc. Quím. Argent.* **66**, 227 (1978).
- [7] A. Müller u. B. Krebs, *J. Mol. Spectr.* **24**, 180 (1967).
- [8] A. Fadini, *Z. Angew. Math. Mech.* **44**, 506 (1964); W. Sawodny, A. Fadini u. K. Ballein, *Spectrochim. Acta* **21**, 995 (1965).
- [9] A. Fadini, *Molekülkraftkonstanten. Zur Theorie der Berechnung der Konstanten der potentiellen Energie der Moleküle*, D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1976.
- [10] A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze u. U. Heidborn, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).
- [11] A. Müller, E. J. Baran u. K. H. Schmidt, *Characteristic Mean Amplitudes of Vibration*, in: *Molecular Structures and Vibrations* (S. J. Cyvin, Herausg.), Elsevier, Amsterdam 1972.
- [12] E. J. Baran, *An. Asoc. Quím. Argent.* **61**, 141 (1973).
- [13] E. J. Baran, *Monatsh. Chem.* **106**, 121 (1975).
- [14] E. J. Baran, *Indian J. Pure Appl. Physics* **17**, 622 (1979).
- [15] E. J. Baran, *Monatsh. Chem.* **110**, 1267 (1979).
- [16] K. O. Christe, E. C. Curtis, C. J. Schack, S. J. Cyvin, J. Brunvoll u. W. Sawodny, *Spectrochim. Acta* **32A**, 1141 (1976).