

Schwingungseigenschaften einiger Transplutonium-Orthophosphate

Enrique J. Baran

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

Z. Naturforsch. **38a**, 1152–1153 (1983); eingegangen am 6. Juli 1983

Vibrational Properties of Some Transplutonium Orthophosphates

The force constants and mean amplitudes of vibration for the PO_4^{3-} ions present in the AnPO_4 lattices ($\text{An} = \text{Am, Cm, Bk, Cf, Es}$) have been calculated from recently reported Raman data. Some comparisons made with the structurally related lanthanide orthophosphates show an analogous vibrational behaviour for both series of compounds.

In vorangehenden Arbeiten haben wir den Einfluß dreiwertiger Lanthanid-Kationen auf die inneren Anionschwingungen verschiedener Oxoanionen, sowohl spektroskopisch sowie auch durch Berechnung von Schwingungseigenschaften untersucht [1–5].

Da vor kurzem Hobart et al. auch Raman-Messungen einiger Transplutonium-Orthophosphate (AnPO_4 mit $\text{An} = \text{Am, Cm, Bk, Cf, Es}$) durchgeführt haben [6] bot sich die Gelegenheit auch einige Schwingungseigenschaften dieser Reihe zu bestimmen um weitere Einsicht in ihr Verhalten zu bekommen sowie Vergleiche mit den entsprechenden LnXO_4 -Phasen zu machen.

Da die gemessenen AnPO_4 -Verbindungen im monoklinen Monazit-Gitter kristallisieren [6] bot sich ein direkter Vergleich mit den Phosphaten der leichten Lanthaniden, welche im gleichen Strukturtyp auftreten [3].

Als erstes haben wir, unter Anwendung eines modifizierten Valenzkraftfeldes (modified valence force field) [7], und durch Lösung der Säkulargleichung $|FG - \lambda E| = 0$ eine Berechnung der Kraftkonstanten durchgeführt. Die erforderlichen Schwingungsfrequenzen wurden der oben erwähn-

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

ten Arbeit von Hobart et al. [6] entnommen; dabei wurden für die v_2 - und v_4 -Schwingungen die durch Faktorgruppeneffekte aufgespalteten Banden gemittelt, während für v_1 bloß die stärkste Raman-Linie und auch für v_3 nur die jeweils stärkste Komponente herangezogen wurde.

Die Ergebnisse dieser Berechnung sind Tab. 1 zu entnehmen. Dabei bezieht sich f_r auf die P–O-Bindung, f_{rr} auf die Bindungs/Bindungs-Wechselwirkung, f_z auf die Winkeldeformation und f_{zz} auf die Winkel/Winkel-Wechselwirkung.

Die erhaltenen Werte zeigen, daß die P–O-Bindungen beim Übergang vom AmPO_4 zum EsPO_4 schrittweise stärker werden, da, mit der einzigen Ausnahme von CfPO_4 , die f_r -Werte in dieser Richtung einen geringen aber bedeutsamen Anstieg aufweisen.

Ein Vergleich mit den früher berechneten LnPO_4 -Systemen [3] zeigte, daß die f_r -Werte der Transplutonium-Reihe etwas höher als diejenigen der leichten Lanthanid-Phosphate ausfallen. Dies ist sicherlich auf die Tatsache zurückzuführen, daß die untersuchten An^{3+} -Kationen etwas kleiner als die leichten Ln^{3+} -Ionen sind [8], und somit die Elementarzellenvolumina auch etwas geringer sein sollten.

Ein weiterer Vergleich der anderen Kraftkonstanten beider Reihen beweist, daß die geringfügige Zunahme der f_r -Werte bei den Transplutonium-Phosphaten auch eine gewisse Verringerung der f_{rr} -Wechselwirkungskonstanten, im Vergleich zu entsprechenden LnPO_4 -Zahlen, verursacht. Die f_z - und f_{zz} -Werte, dagegen, liegen in beiden Reihen in ganz ähnlichen Bereichen.

Die Analyse der Verteilung der potentiellen Energie bewies, daß auch in den vorliegenden Fällen, genau wie bei den Lanthanid-Phosphaten [3], die

Tab. 1. Kraftkonstanten (in $\text{mdyn}/\text{\AA}$) des PO_4^{3-} -Ions in den untersuchten Orthophosphaten der dreiwertigen Transplutonium-Kationen.

Verbindung	f_r	f_{rr}	f_z	f_{zz}
AmPO_4	6,07	0,95	1,05	0,24
CmPO_4	6,10	0,95	1,05	0,24
BkPO_4	6,10	0,96	1,06	0,24
CfPO_4	6,08	0,97	1,06	0,24
EsPO_4	6,15	0,96	1,04	0,23

Tab. 2. Charakteristische mittlere Schwingungsamplituden (in Å) für das PO_4^{3-} -Ion in den untersuchten Transplutonium-Orthophosphaten.

Bindung	Temperatur (K)		
	0	298,16	500
$u_{\text{P}-\text{O}}$	0,0396	0,0399	0,0417
$u_{\text{O}\cdots\text{O}}$	0,056	0,059	0,067

zwei Schwingungen in der Rasse F_2 (v_3 und v_4) ziemlich stark miteinander gekoppelt sind.

Schließlich haben wir noch eine Abschätzung der mittleren Schwingungsamplituden anhand der sog. „Methode der charakteristischen Schwingungen“ [9–12] durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß diese Werte für alle fünf berechneten Spezies gleich sind. Die Ergebnisse für drei verschiedene Temperaturen zeigen wir auf Tabelle 2.

Erwartungsgemäß erwiesen sich die mittleren Schwingungsamplituden der P–O-Bindungen bei den AnPO_4 -Verbindungen als etwas kleiner als bei den entsprechenden Lanthanid-Phosphaten. Die Werte für die nicht gebundenen O···O-Paare, dagegen, sind in beiden Reihen absolut identisch.

Das gesamte Verhalten der AnPO_4 -Reihe entspricht also demjenigen der isostrukturellen LnPO_4 -Verbindungen. Dies bedeutet weiterhin, daß auch in den AnPO_4 -Gittern der Effekt der Verkleinerung der Elementarzelle denjenigen der Zunahme der effektiven Kernladung überwiegt und somit mit zunehmender Atomzahl des Actiniden-Ions eine Verstärkung der Anionenbindung stattfindet.

Alle Berechnungen wurden an einem IBM-360-Computer (CESPI/UNLP) durchgeführt.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

- [1] M. E. Escobar u. E. J. Baran, Z. Naturforsch. **35a**, 1110 (1980).
- [2] E. J. Baran, M. E. Escobar, L. L. Fournier u. R. R. Filgueira, Z. anorg. allg. Chem. **427**, 193 (1981).
- [3] E. J. Baran u. A. E. Lavat, Z. Naturforsch. **37a**, 380 (1982).
- [4] I. L. Botto u. E. J. Baran, J. Less Comm. Met. **83**, 255 (1982).
- [5] E. J. Baran, M. E. Escobar, A. E. Lavat u. I. L. Botto, Vortrag am XV. Congreso Latinoamericano de Química, San Juan de Puerto Rico, Oktober 1982.
- [6] D. E. Hobart, G. M. Bebun, R. G. Haise u. H. E. Hellwege, J. Raman Spectr. **14**, 59 (1983).
- [7] A. Müller u. B. Krebs, J. Molecular Spectr. **24**, 180 (1967).
- [8] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. **B 30**, 468 (1974).
- [9] A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze u. U. Heidborn, J. Mol. Struct. **3**, 252 (1969).
- [10] A. Müller, E. J. Baran u. K. H. Schmidt, in: Molecular Structures and Vibrations (S. J. Cyvin, Herausg.); Elsevier, Amsterdam 1972.
- [11] E. J. Baran, An. Asoc. Quím. Argent. **61**, 141 (1973).
- [12] E. J. Baran, Monatsh. Chem. **106**, 121 (1975).