

Kraftkonstanten des 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 VO_4^{3-} Ion in the Zircon Lattice

The force constants for the 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 LaVO_4 is reported for the first time.

Bekanntlich kristallisieren die Orthovanadate der Seltenen Erden des Typs LnVO_4 , mit $\text{Ln} = \text{Ce}$ bis Lu sowie ScVO_4 und YVO_4 im tetragonalen Zirkon-Typ (Raumgruppe D_{4h}^{19} und $Z=4$) [2, 3]. Auch für 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 $\nu_1(A_1)$ mit Abnahme des Zellenvoluminas, in der Richtung vom PrVO_4 zum LuVO_4 , ansteigt [7].

Um diesen Effekt in quantitativer Weise zu erfassen und um deutlicheren Einblick in die Schwingungseigenschaften des 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 CeVO_4 und ErVO_4 ließen sich keine guten Spektren erhalten [7], während wir die tetragonale

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 LaVO_4 zum 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 (LaVO_4 - 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 Katione, welche in gleicher Richtung erfolgt, beeinflußt werden. Würde nämlich die effektive Kernladung der Katione der maßgebende Faktor sein, so müßte man

Tab. 1. Kraftkonstanten (in $\text{mdyn}/\text{Å}$) des VO_4^{3-} -Ions in den verschiedenen tetragonalen Orthovanadaten der Seltenen Erden, Scandium und Yttrium.

Verbindung	f_r	f_{rr}	f_a	f_{aa}
LaVO_4	4,71	0,75	0,65	0,10
PrVO_4	4,76	0,76	0,68	0,12
NdVO_4	4,73	0,76	0,68	0,11
SmVO_4	4,80	0,78	0,70	0,13
EuVO_4	5,00	0,72	0,70	0,13
GdVO_4	4,94	0,77	0,72	0,13
TbVO_4	4,89	0,77	0,72	0,14
DyVO_4	5,04	0,78	0,73	0,14
HoVO_4	5,03	0,78	0,73	0,14
TmVO_4	5,14	0,80	0,74	0,15
YbVO_4	5,14	0,80	0,75	0,15
LuVO_4	5,20	0,80	0,75	0,15
ScVO_4	5,14	0,85	0,75	0,18
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 LaVO_4 zum LuVO_4 beobachten (vgl. z. B. [11 – 13]).

Das YVO_4 zeigt ein ähnliches Verhalten wie HoVO_4 , wobei beide praktisch die gleichen Gitterkonstanten aufweisen [2]. Im Fall von ScVO_4 ist aber dieser Zusammenhang nicht so deutlich: obwohl diese Verbindung das kleinste Zellenvolumen besitzt [2], entsprechen die Kraftkonstanten etwa denjenigen von 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“ 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 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 „Orthovanadata 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.* **24b**, 271 (1969).
- [13] A. Müller, E. J. Baran u. R. O. Carter, *Structure and Bonding* **26**, 81 (1976).