

## 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  $\text{PO}_4^{3-}$  ions present in the  $\text{AnPO}_4$  lattices (An = 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 Oxonanionen, sowohl spektroskopisch sowie auch durch Berechnung von Schwingungseigenschaften untersucht [1–5].

Da vor kurzem Hobart et al. auch Raman-Messungen einiger Transplutonium-Orthophosphate ( $\text{AnPO}_4$  mit An = 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  $\text{LnXO}_4$ -Phasen zu machen.

Da die gemessenen  $\text{AnPO}_4$ -Verbindungen im monoklinen Monazit-Gitter kristallisieren [6] bot sich ein direkter Vergleich mit den Phosphaten der leichteren 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-

ten Arbeit von Hobart et al. [6] entnommen; dabei wurden für die  $\nu_2$ - und  $\nu_4$ -Schwingungen die durch Faktorgruppeneffekte aufgespaltenen Banden gemittelt, während für  $\nu_1$  bloß die stärkste Raman-Linie und auch für  $\nu_3$  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,  $f_x$  auf die Winkeldeformation und  $f_{xx}$  auf die Winkel/Winkel-Wechselwirkung.

Die erhaltenen Werte zeigen, daß die P–O-Bindungen beim Übergang vom  $\text{AmPO}_4$  zum  $\text{EsPO}_4$  schrittweise stärker werden, da, mit der einzigen Ausnahme von  $\text{CfPO}_4$ , die  $f_r$ -Werte in dieser Richtung einen geringen aber bedeutsamen Anstieg aufweisen.

Ein Vergleich mit den früher berechneten  $\text{LnPO}_4$ -Systemen [3] zeigte, daß die  $f_r$ -Werte der Transplutonium-Reihe etwas höher als diejenigen der leichteren Lanthanid-Phosphate ausfallen. Dies ist sicherlich auf die Tatsache zurückzuführen, daß die untersuchten  $\text{An}^{3+}$ -Kationen etwas kleiner als die leichteren  $\text{Ln}^{3+}$ -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  $\text{LnPO}_4$ -Zahlen, verursacht. Die  $f_x$ - und  $f_{xx}$ -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  $\text{mdyn}/\text{Å}$ ) des  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ions in den untersuchten Orthophosphaten der dreiwertigen Transplutonium-Kationen.

Verbindung	$f_r$	$f_{rr}$	$f_x$	$f_{xx}$
$\text{AmPO}_4$	6,07	0,95	1,05	0,24
$\text{CmPO}_4$	6,10	0,95	1,05	0,24
$\text{BkPO}_4$	6,10	0,96	1,06	0,24
$\text{CfPO}_4$	6,08	0,97	1,06	0,24
$\text{EsPO}_4$	6,15	0,96	1,04	0,23

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

Tab. 2. Charakteristische mittlere Schwingungsamplituden (in Å) für das  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ion in den untersuchten Transplutonium-Orthophosphaten.

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

zwei Schwingungen in der Rasse  $F_2$  ( $\nu_3$  und  $\nu_4$ ) 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  $\text{AnPO}_4$ -Verbindungen als etwas kleiner als bei den entsprechenden Lanthanid-Phosphaten. Die Werte für die nicht gebundenen  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Paare, dagegen, sind in beiden Reihen absolut identisch.

Das gesamte Verhalten der  $\text{AnPO}_4$ -Reihe entspricht also demjenigen der isostrukturellen  $\text{LnPO}_4$ -Verbindungen. Dies bedeutet weiterhin, daß auch in den  $\text{AnPO}_4$ -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. Bebnun, 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).