

Índice general

1. Introducción

1.1 Theoretical Background

A crystal is defined as a solid material whose atoms are arranged in an orderly repeating pattern extending in all three spatial dimensions [1]. The study of crystal structures is fundamental in materials science, as the arrangement of atoms directly influences the physical and chemical properties of materials [2].

This periodic order is defined by the unit cell in different directions around each atom. The directions are non-coplanar and originate at each atom of the crystal. The axes are chosen by symmetry criteria. Once the axes are defined, the unit cell is established as the smallest portion of the crystal that, when repeated in space through translations along the axes, can recreate the entire crystal structure. Its geometry is defined by reticular parameters: the lengths of the edges (a, b, c) and the angles between them (α, β, γ).

There are seven crystal systems based on the relationships between the unit cell parameters: cubic, tetragonal, orthorhombic, hexagonal, trigonal, monoclinic, and triclinic. Each system is characterized by specific constraints on the lengths and angles of the unit cell.

Table 1: Crystal systems and their unit cell parameters.

System	Dimensions	Angles
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

The arrangement of atoms within the unit cell defines 14 distinct Bravais lattices, categorized into seven crystal systems. These lattices are distinguished by their centering: primitive (P), body-centered (I), face-centered (F), and base-centered (C).

In primitive (P) lattices, atoms are located exclusively at the corners of the unit cell. Body-centered (I) lattices feature atoms at the corners plus an additional atom at the geometric center of the cell. Face-centered (F) lattices have atoms positioned at the corners and at the center of each face, whereas base-centered (C) lattices contain atoms at the corners and at the centers of two opposite faces.

The 14 Bravais lattices are illustrated in Figure ??.

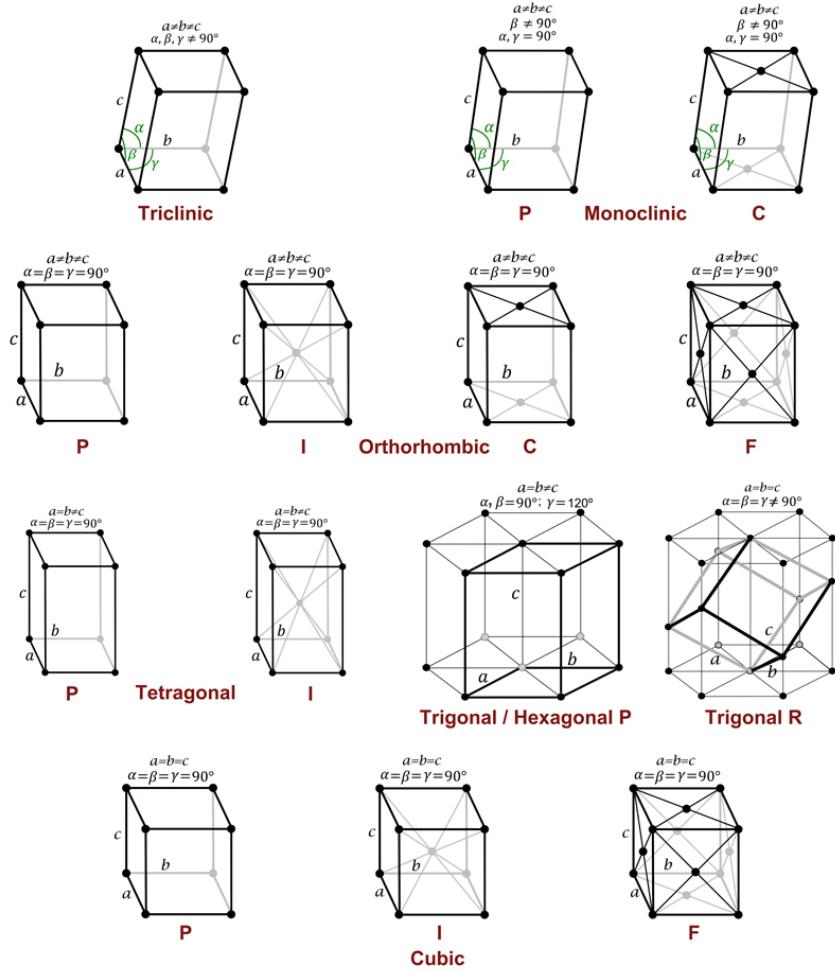


Figure 1: Bravais Lattices representing the 14 distinct lattice types in three-dimensional space.

Lattice planes are defined by Miller indices (hkl), which are a set of three integers that denote the orientation of the planes in the crystal lattice. These indices are derived from the reciprocals of the fractional intercepts that the plane makes with the crystallographic axes.

Symmetry operations are transformations that map a crystal structure onto itself, preserving its overall arrangement. These operations include rotations, reflections, inversions, and translations. The combination of these symmetry operations defines the space group of a crystal, which provides a comprehensive description of its symmetry properties.

- Rotations:
 - Rotational axes (n) are the ones around which the crystal can be rotated by specific angles and still appear unchanged. Common rotation axes include 2-fold (180°), 3-fold (120°), 4-fold (90°), and 6-fold (60°) rotations.
 - Rotation-reflection combined symmetry operations involve a rotation followed by a reflection across a plane. These operations can create complex symmetry elements in crystals.
- Reflections:
 - Mirror planes (m) are planes that divide the crystal into two symmetrical halves, where one half is the mirror image of the other.
- Inversions:
 - Inversion centers ($\bar{1}$ or i). Inversion through a central point maps every point (x, y, z) to $(-x, -y, -z)$.
 - Rotoinversion axes (\bar{n}) involve a rotation followed by an inversion through a point. Common rotoinversion axes include $\bar{3}$ (rotation + inversion) and $\bar{4}$.
- Translations: represent a shift of the entire crystal lattice by a specific vector.
 - Helicoidal axes (Screw axes) represent a combined rotation and translation along the axes. X_n where $n < X$. Types of screw axes include:
 - * 2_1 : 180° rotation + translation of $1/2$ along the axes.
 - * 3_1 : 120° rotation + translation of $1/3$ along the axes.
 - * 3_2 : 240° rotation + translation of $2/3$ along the axes.
 - Glide planes combine reflection with translation parallel to the plane. Common types include a -, b -, and c - glides (translation $1/2$ along the corresponding axis), the n -glide ($1/2$ along face diagonal), and d -glide (diamond glide, $(1/4)$ translation along the face diagonal).

Platonic solids are highly symmetrical, three-dimensional shapes with identical faces, edges, and angles. In crystallography, the five Platonic solids (tetrahedron, cube, octahedron, dodecahedron, and icosahedron) can be used to describe the coordination environments of atoms within a crystal structure.

Point groups classify the symmetry of objects based on their rotational and reflectional symmetries, excluding translations. There are 32 distinct point groups in three-dimensional space, each characterized by a unique combination of symmetry elements. Hermann-Mauguin notation is a

symbolic system used to describe the symmetry elements of crystals, including point groups and space groups. This notation provides a concise way to represent the symmetry operations present in a crystal structure.

The 230 space groups classify the symmetry of crystal structures, combining translational and point symmetries. Each space group is identified by a unique number and symbol, providing a comprehensive description of the symmetry operations that can be applied to the crystal lattice.

International crystallographic tables indicate for each atom the following information:

- Coordinates indicate the position within the unit cell, expressed as fractions of the cell parameters (a , b , c).
- Occupancy factors represent the proportion of a specific atomic site that is occupied, ranging from 0 (completely unoccupied) to 1 (fully occupied).
- Isotropic thermal parameters (U) describe the average displacement of atoms from their mean positions due to thermal vibrations, assuming uniform movement in all directions.
- Wyckoff positions describe the specific locations of atoms within a unit cell based on the symmetry of the space group. Each Wyckoff position is associated with a multiplicity (the number of equivalent positions generated by symmetry operations) and a letter (such as a , b , c , etc.) that indicate the symmetry of the site, a corresponding to the highest symmetry site in the unit cell. For example, $4a$ indicates four equivalent positions with the highest symmetry.
- Symmetry indicates whether there is or not (1) a symmetry element with its symbol.

1.2 State of Art

The study of the crystal structures presented above is particularly relevant when analyzing lanthanide orthophosphates (LnPO_4), a class of materials with rich structural chemistry and diverse technological applications. These compounds are fundamental in fields such as photonics, catalysis, radioactive waste management, and biomedical imaging [14]. The selection of the specific crystalline structures—whether the anhydrous form (Monazite, Xenotime) or the hydrated form (Rhabdophane, Churchite)—is critical, as the crystal structure dictates key properties such as luminescence intensity, chemical stability, and magnetic behavior [5, 15].

The inclusion of the Zircon (ZrSiO_4) structure in this study is fundamental for two crystallographic and comparative reasons:

1. Structural Prototype: Zircon serves as the crystallographic aristotype for the Xenotime phase. Both compounds are isostructural, crystallizing in the same tetragonal system with the $I4_1/AMD$ space group [3]. Understanding the arrangement of ZrO_8 and SiO_4 polyhedra in Zircon is a prerequisite for analyzing the geometry of heavy lanthanide phosphates ($HREEPO_4$), where Ln^{3+} and P^{5+} occupy the positions of Zr^{4+} and Si^{4+} , respectively.
2. Stability Benchmark: Zircon is widely recognized as a benchmark material for evaluating radiation resistance in nuclear wasteforms [14]. Comparative studies have demonstrated that under irradiation, silicate minerals with the Zircon structure undergo amorphization and lack structural recovery mechanisms [3]. In contrast, the analogous phosphate structures (Xenotime and Monazite) exhibit “self-healing” capabilities and superior resistance to amorphization at lower temperatures, justifying the specific interest in phosphates over silicates for the long-term storage of actinides [3].

Polymorphism and Stability Domains The crystallization of these phosphates into a specific structure depends primarily on the ionic radius of the lanthanide cation (Ln^{3+}) and synthesis conditions, such as temperature and pH [4]. There is a distinct structural dependence based on the contraction of the lanthanide series:

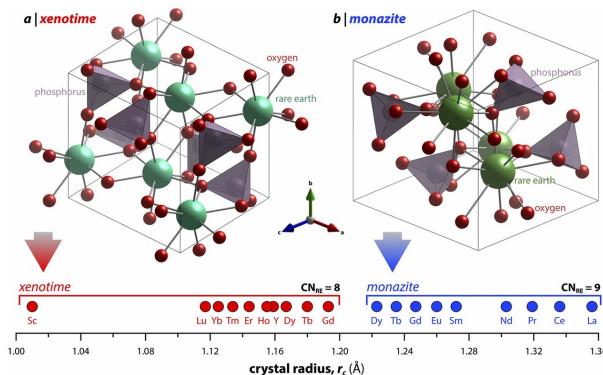


Figure 2: Example of radius dependence of the rare earth phosphates structures (from Chong et al., 2024 [3]).

- Light Lanthanides (LREE), e.g., La-Gd: Tend to crystallize in the monoclinic Monazite type structure or its hexagonal hydrated form, Rhabdophane ($LnPO_4 \cdot nH_2O$) [3].
- Heavy Lanthanides (HREE, e.g., Tb-Lu): Mainly crystallize in the tetragonal Xenotime phase or the monoclinic hydrated Churchite phase ($LnP_4 \cdot 2H_2O$) [3].
- Transition Zone: Intermediate elements such as Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), or Dysprosium (Dy) can adopt multiple structures depending on conditions. A “critical radius” exists for the transition between monazite and xenotime structures, typically located between the ionic radii of Tb and Gd [9].

- Recent thermodynamic studies have indicated that rhabdophane phases are generally metastable with respect to the corresponding monazite plus water at all temperatures under ambient pressure; however, rhabdophane often precipitates first due to kinetic controls [16].
- Phase Transformations and dehydration There is a direct transformation relationship between low-temperature hydrated phases and high-temperature stable anhydrous phases. For instance, the Rhabdophane structure is metastable and, upon heating, loses its structural water (zeolitic water in the channels) to irreversibly transform into the Monazite structure. This transformation typically occurs between 500 and 600 °C, although the dehydration process can begin at lower temperatures [6, 16]. Similarly, the Churchite phase is stable at low temperatures (typically synthesized via precipitation), but upon heating above 300 °C, it dehydrates and transforms directly into the Xenotime structure [15]. Controlling these transformations is vital, as the presence of water and the symmetry of the lanthanide ion's environment drastically affect properties such as photoluminescent efficiency; for example, the removal of –OH defects during the transition to the tetragonal phase significantly improves emission intensity in Tb-doped systems[5].

Technological Interest and Applications Each of these structures offers specific advantages for industrial and scientific applications:

Nuclear Waste Management: Monazite and Xenotime are considered excellent matrices for the long-term confinement of high-level nuclear waste (actinides) due to their high radiation resistance, thermal stability, and low solubility [3, 14]. Monazite ceramics have demonstrated the ability to incorporate significant amounts of tetravalent and trivalent actinides, mimicking natural minerals that have retained radionuclides over geological timescales [16].

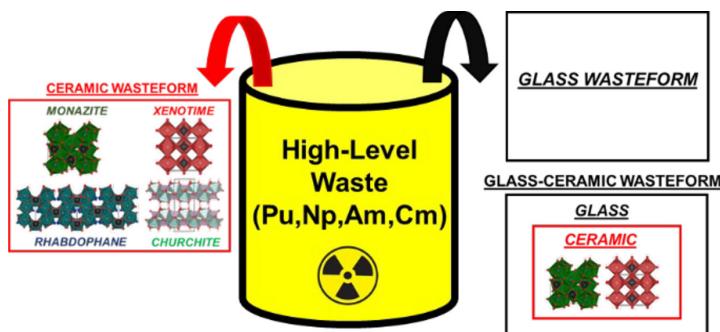


Figure 3: Schematic representation of lanthanide orthophosphates as matrices for nuclear waste immobilization.[14]

Structural Ceramics and Coatings: Due to their high melting points (>2000 °C), chemical stability, and compatibility with other oxides, anhydrous phases are investigated as fiber coatings in Ceramic Matrix Composites (CMCs) to improve fracture toughness and prevent oxidation [3].

Nanotechnology and Catalysis: The Rhabdophane structure is of significant interest due to its morphology. It has been reported that rhabdophane nanoparticles synthesized by hydrothermal methods can form single-crystal rods with internal mesoporosity or cavities, which is attractive for catalytic and adsorption applications [4].

Biomedical Imaging: Recent investigations highlight the potential use of Churchite materials as contrast agents in Magnetic Resonance Imaging (MRI). Magnetic susceptibility measurements have shown that these hydrated phases exhibit effective magnetic moments similar to free lanthanide ions, making them suitable candidates for such applications [14].

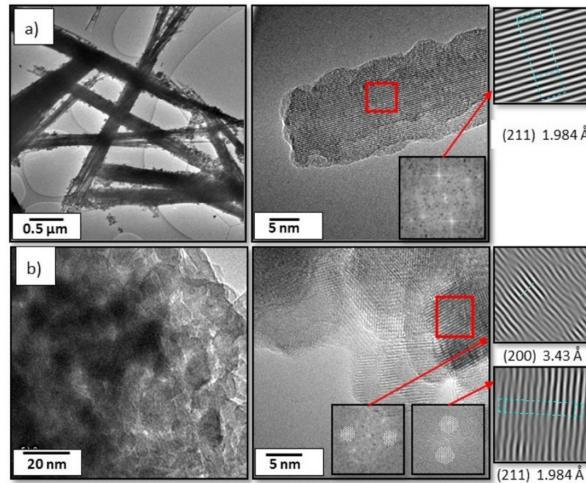


Figure 4: As demonstrated by the microscopy in Garrido Hernández et al.[5], the hydrated monoclinic phase crystallizes as high-aspect-ratio nanorods. This specific morphology is identified by Chong et al.[3] as ideal for biomedical probes, unlike the granular shape of the tetragonal phase.

2. Objetivo

El objetivo principal de este trabajo es el estudio cristalográfico comparativo de la familia de los ortofosfatos de lantánidos (LnPO_4). Se analizarán las estructuras del Zircón (ZrSiO_4) como aristotipo y su relación con las fases anhidras Xenótimo y Monacita, así como sus contrapartes hidratadas Churchita y Rhabdofano. El análisis se realizará mediante el software VESTA [10], enfocándose en cómo la variación del radio iónico y la hidratación inducen modificaciones de simetría y cambios en el entorno de coordinación, determinando así sus propiedades y aplicaciones tecnológicas.

2.1 Procedimiento experimental

Empleando el software de visualización y análisis cristalográfico VESTA[10], se generaron las representaciones gráficas de las estructuras cristalinas de los compuestos estudiados. A continuación, se detallan las características estructurales de cada uno de los materiales analizados, incluyendo sus parámetros de celda, coordenadas atómicas, factores de ocupación y parámetros térmicos isotrópicos.

3. Resultados y Discusión

3.1 Zircón (ZrSiO_4)

El zircón es un prototipo estructural y referencia de estabilidad. Los parámetros cristalográficos del Zircón ZrSiO_4 se obtienen de “Materials Data on ZrSiO_4 by Materials Project”¹ [8]. La estructura del Zircón se caracteriza por un sistema cristalino tetragonal con grupo espacial $I4_1/amd$ (No. 141), de alta simetría ideal para cationes pequeños.

En la notación Hermann-Mauguin, I indica un átomo centrado en la celda, 4_1 indica un eje de 90° de rotación con una traslación de $1/4$ de la altura de la celda unitaria, a indica un plano de simetría perpendicular al eje principal, m indica un plano de simetría y d indica un plano de simetría diagonal. El grupo puntual $4/mmm$: $4/m$ indica un eje de rotación de 90° con un plano de simetría horizontal perpendicular al eje principal c . La segunda m indica un plano de simetría vertical al eje principal que pasa por los ejes a y b . La tercera m indica un plano de simetría vertical al eje principal que pasa por las diagonales del plano ab . Con $Z = 4$ unidades de fórmula por celda unitaria.

Las coordenadas atómicas, factores de ocupación y parámetros térmicos isotrópicos para la estructura del Zircón se presentan en la Tabla ??.

Tabla 2: Coordenadas atómicas, factores de ocupación y parámetros térmicos isotrópicos para la estructura del Zircón.

Átomo	x	y	z	Ocup	U	Pos. Wyckoff	Sim.
Zr	0.0000	0.7500	0.1250	1	0.002	$4a$	$\bar{4}m2$
Si	0.0000	0.7500	0.6250	1	0.004	$4b$	$\bar{4}m2$
O	0.0000	0.0661	0.1953	1	0.007	$16h$.m.

Los parámetros de la celda unitaria son $a = b \neq c$ con $a = b = 6.62$, $c = 6.00$ Å y los ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. El volumen de la celda unitaria es 286.533 Å³. Cada celda unitaria contiene 4 unidades de fórmula ($Z = 4$); por lo tanto, la fórmula empírica es $\text{Zr}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$. La celda unitaria se muestra en las proyecciones a lo largo de los ejes a , b y c en la Figura ??.

¹<https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-4820>

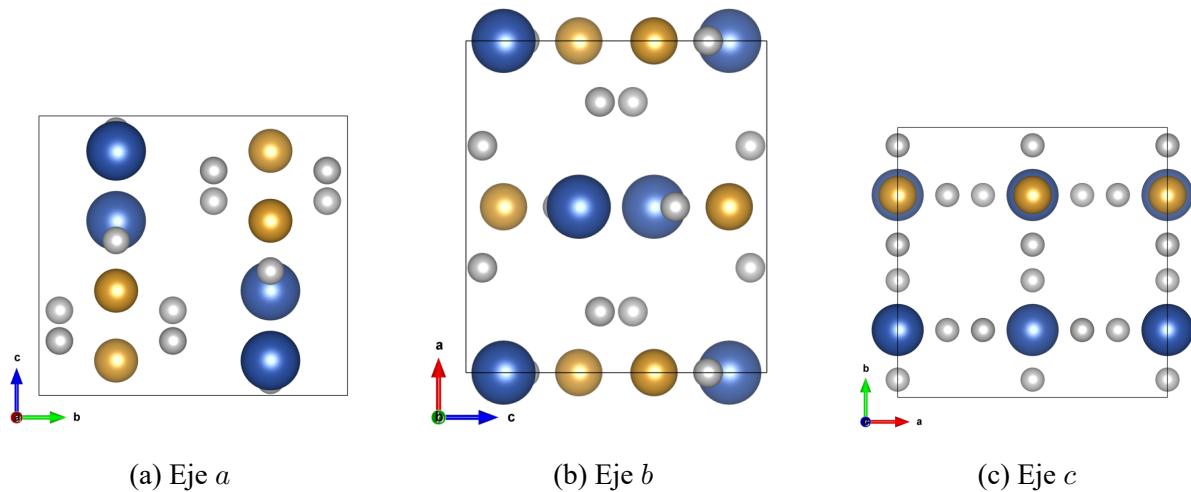


Figura 5: Proyecciones de la celdilla unidad

El entorno de coordinación del silicio conforma un tetraedro SiO_4 aislado y cristalográficamente perfecto en cuanto a sus distancias de enlace, presentando cuatro enlaces Si–O idénticos de 1.626 Å. Esta uniformidad se refleja en un índice de distorsión de la longitud de enlace nulo (0.0000).

Sin embargo, el poliedro no es un tetraedro geométrico ideal. El análisis de los ángulos de enlace revela una varianza angular de $(97.71^\circ)^2$ y un alargamiento cuadrático de 1.0238, valores que indican una compresión significativa del poliedro a lo largo del eje c (ver Figura ??). El volumen calculado para este poliedro es de 2.13 \AA^3 .

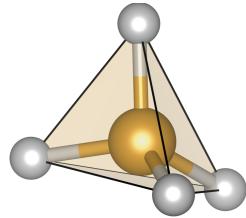


Figura 6: Tetraedro SiO_4

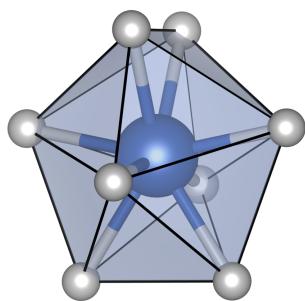


Figura 7: Dodecaedro
 ZrO_8

Por su parte, el catión Zr^{4+} presenta un número de coordinación 8, conformando un dodecaedro ZrO_8 con una geometría más distorsionada que el tetraedro de silicio. A diferencia de este último, el entorno del zirconio no es equidistante: exhibe dos conjuntos de longitudes de enlace diferenciados, con cuatro enlaces más cortos de 2.135 Å y otros cuatro más largos de 2.275 Å.

Esta disparidad se refleja en un índice de distorsión de la longitud de enlace de 0.0318 (frente al valor nulo observado para el Si). La distancia media de enlace Zr–O resultante es de 2.205 Å, y el poliedro ocupa un volumen considerablemente mayor, de 19.18 Å³, consistente con el mayor radio iónico del zirconio.

Estos poliedros están organizados en una red tridimensional que define la estructura del Zircón. En la Figura ??, se puede ver cómo los tetraedros SiO_4 en amarillo comparten aristas de forma alternada e intercalada con los dodecaedros ZrO_8 en azul, formando cadenas a lo largo del eje c. Estos, a su vez, comparten también aristas entre ellos.

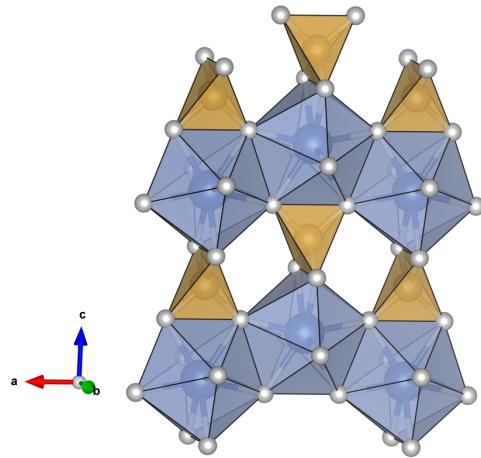
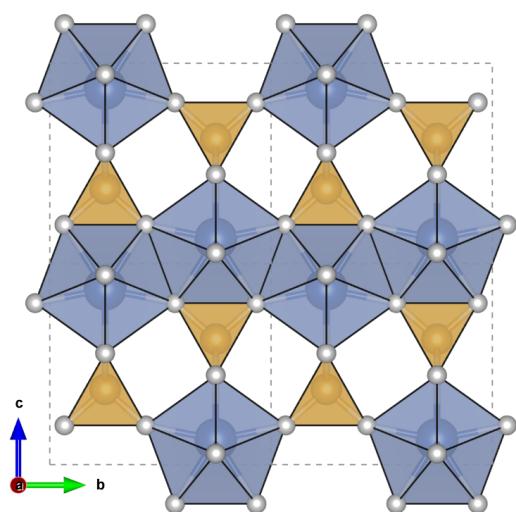
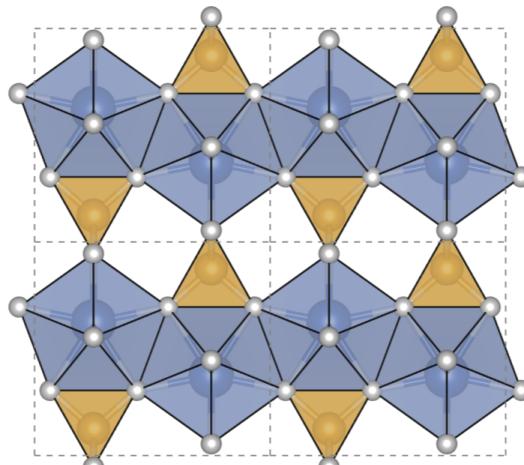


Figura 8: Conexión de los poliedros del Zircón.

En la proyección a lo largo del eje a (Figura ??), se observa una disposición ordenada de los poliedros ZrO_8 y SiO_4 , donde los tetraedros amarillos y los dodecaedros azules se alternan formando una red tridimensional. Esta vista resalta la simetría tetragonal de la estructura del Zircón.



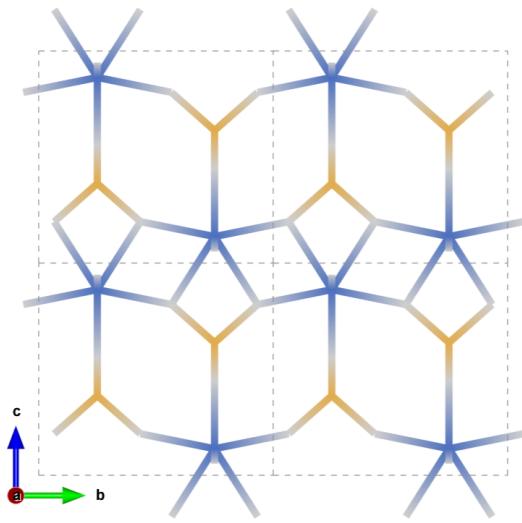
(a) Distribución de los poliedros en el plano (1 0 0)



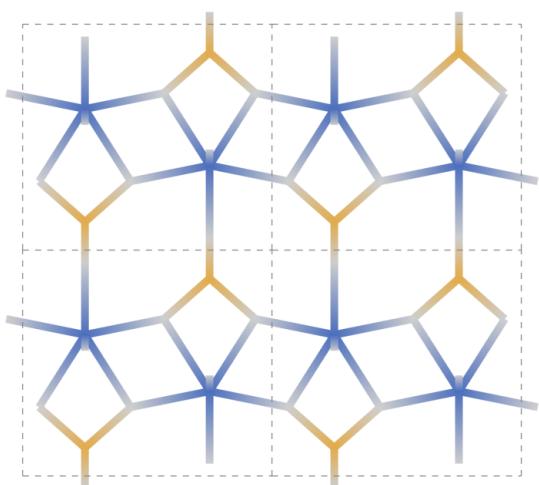
(b) Distribución de los poliedros en el plano (2 0 0)

Figura 9: Representaciones de los poliedros del Zircón a lo largo del eje a.

En la representación del esqueleto atómico (Figura ??), se observa la misma disposición ordenada de los átomos que conforman los poliedros ZrO_8 y SiO_4 , resaltando la simetría tetragonal de la estructura del Zircón.



(a) Distribución del esqueleto en el plano ($1\ 0\ 0$)

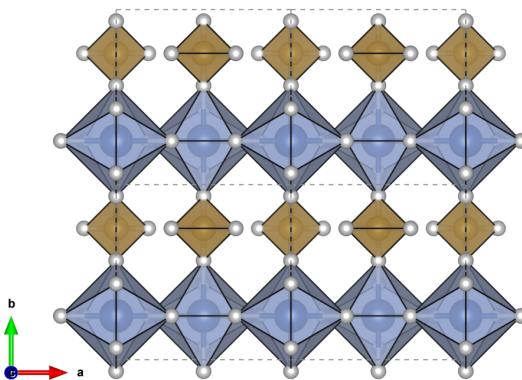


(b) Distribución del esqueleto en el plano ($2\ 0\ 0$)

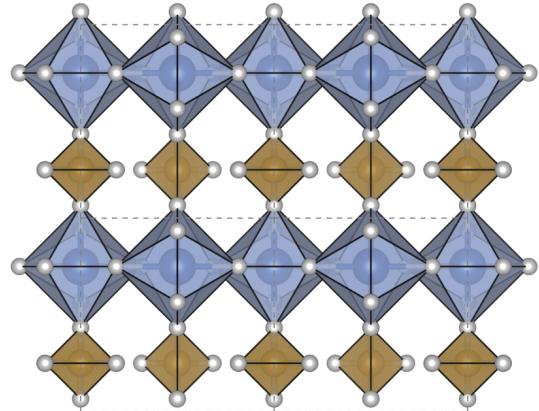
Figura 10: Representaciones del esqueleto del Zircón a lo largo del eje a .

La proyección a lo largo del eje b muestra una disposición similar de los poliedros ZrO_8 y SiO_4 , con una orientación diferente (giro de 90°) que resalta la simetría tetragonal de la estructura del Zircón.

La representación de los poliedros a lo largo del eje c (Figura ??) revela una disposición ordenada de los poliedros ZrO_8 y SiO_4 , donde los tetraedros amarillos y los dodecaedros azules comparten vértices y forman una red tridimensional. Esta vista resalta la simetría tetragonal de la estructura del Zircón.



(a) Proyección de los poliedros en el plano ($0\ 0\ 1$)



(b) Proyección del esqueleto en el plano ($0\ 0\ 2$)

Figura 11: Representaciones de los poliedros del Zircón a lo largo del eje c .

3.2 Xenótimo (LnPO_4 , $\text{Ln} = \text{Y, Tb-Lu}$)

Debido a la contracción lantánida, los lantánidos pesados (HREE) como el Y, Tb-Lu poseen un radio iónico similar al Zr^{4+} . Esto permite que el YPO_4 cristalice en la misma estructura tetragonal que el Zircón, manteniendo el grupo espacial $I4_1/amd$. A pesar de ser isoestructurales [3], la sustitución de Si^{4+} por P^{5+} y Zr^{4+} por Y^{3+} provoca una ligera expansión de la celda (volumen 286 vs 260 \AA^3), aunque el poliedro de coordinación YO_8 conserva la geometría de dodecaedro del ZrO_8 .

Los parámetros cristalográficos del Xenótimo YPO_4 se obtienen de “Mindat.org”² [13].

La estructura del Xenótimo, isostructural con el Zircón, se caracteriza por un sistema cristalino tetragonal con grupo espacial $I4_1/amd$ (No. 141). I indica un átomo centrado en la celda, 4_1 indica un eje de 90° de rotación con una traslación de 1/4 de la altura de la celda unitaria, a indica un plano de simetría perpendicular al eje principal, m indica un plano de simetría y d indica un plano de simetría diagonal. El grupo puntual $4/mmm$: $4/m$ indica un eje de rotación de 90° con un plano de simetría horizontal perpendicular al eje principal c . La segunda m indica un plano de simetría vertical al eje principal que pasa por los ejes a y b . La tercera m indica un plano de simetría vertical al eje principal que pasa por las diagonales del plano ab . Con $Z = 4$ unidades de fórmula por celda unitaria.

Las coordenadas atómicas, factores de ocupación y parámetros térmicos isotrópicos para la estructura del Xenótimo se presentan en la Tabla ??.

Tabla 3: Coordenadas atómicas, factores de ocupación y parámetros térmicos isotrópicos para la estructura del Xenótimo.

Átomo	x	y	z	Ocup	U	Pos. Wyckoff	Sim.
Y	0.0000	0.7500	0.1250	1	0.004	4a	$\bar{4}m2$
P	0.0000	0.2500	0.3750	1	0.005	4b	$\bar{4}m2$
O	0.0000	0.0764	0.2175	1	0.008	16h	.m.

Los parámetros de la celda unitaria son $a = b \neq c$ con $a = b = 6.8947$, $c = 6.0276$ \AA y los ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La presencia de átomos de Y en vez de Zr provoca un aumento en el volumen de la celda unitaria respecto al Zircón, que en este caso es 286.533 \AA^3 . Cada celda unitaria contiene 4 unidades de fórmula ($Z = 4$); por lo tanto, la fórmula empírica es $\text{Y}_4\text{P}_4\text{O}_{16}$. La celda unitaria se muestra en las proyecciones a lo largo de los ejes a , b y c en la Figura ??.

²<https://www.mindat.org/min-4333.html>

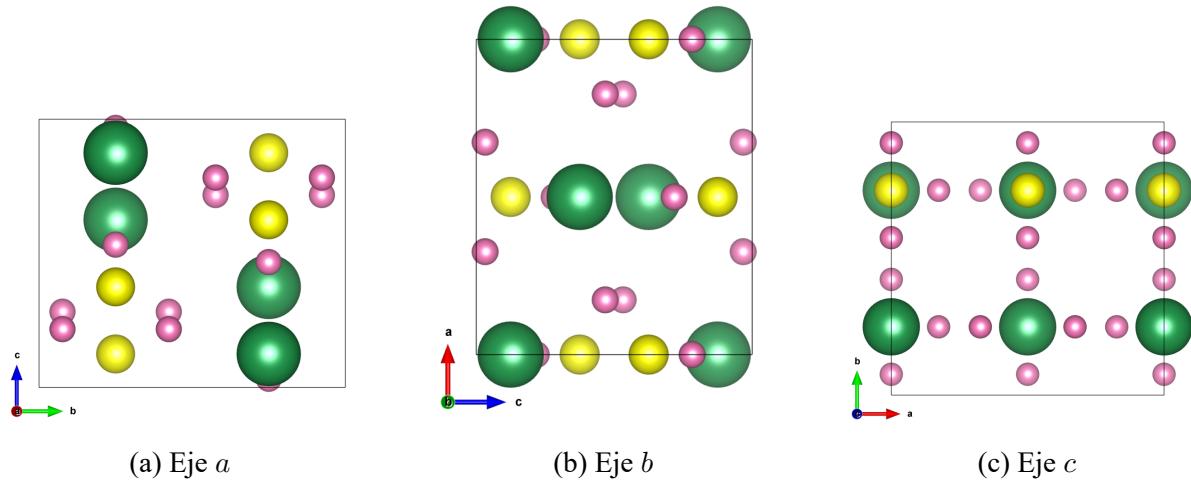


Figura 12: Proyecciones de la celdilla unidad

En cuanto al entorno de coordinación del fósforo, este forma un tetraedro PO_4 con cuatro longitudes de enlace idénticas de 1.533 \AA , lo que resulta en un índice de distorsión de la longitud de enlace de 0.0000. Aunque mantiene la simetría local del sitio $4b$ ($\bar{4}m2$) al igual que el silicio en el Zircón, el tetraedro de fosfato es notablemente menos distorsionado angularmente: presenta una varianza del ángulo de enlace de 21.48° ² (frente a los 97.71° ² del silicato) y un volumen más reducido de 1.84 \AA^3 , consistente con el menor radio iónico del P^{5+} .

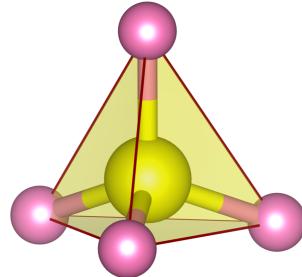


Figura 13: Tetraedro PO_4 del Xenótimo

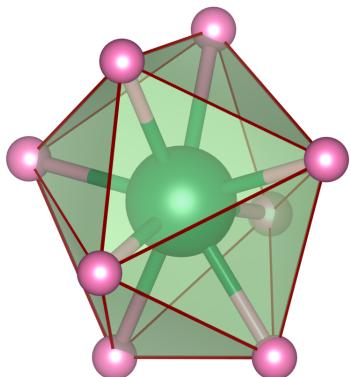
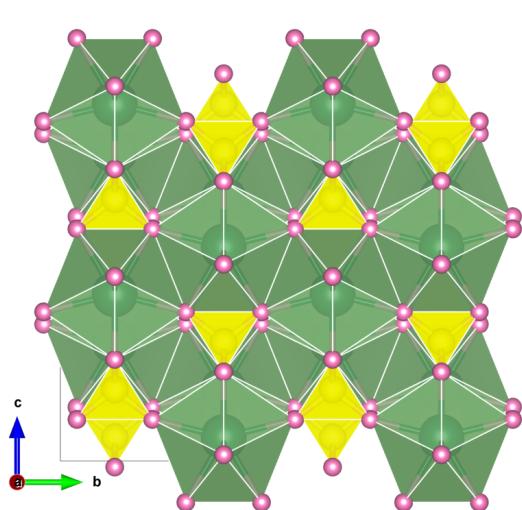


Figura 14: Dodecaedro YO_8
del Xenótimo

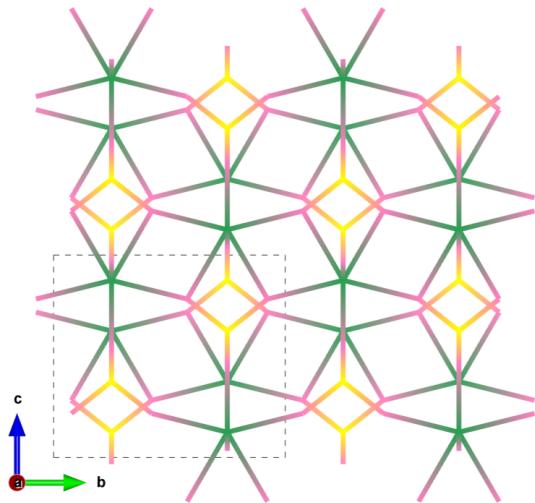
Por otro lado, el catión Y^{3+} se encuentra en una coordinación 8 formando un dodecaedro YO_8 . Este poliedro exhibe dos conjuntos de distancias de enlace, con cuatro enlaces más cortos de 2.311 Å y cuatro más largos de 2.391 Å, resultando en una distancia media de 2.351 Å. El índice de distorsión de la longitud de enlace es de 0.0169, un valor inferior al observado para el Zr^{4+} en la estructura del Zircón (0.0318), lo que indica un entorno ligeramente más regular para el itrio. Debido al mayor tamaño del catión trivalente, el volumen del poliedro es significativamente mayor, alcanzando los 23.30 \AA^3 (ver Figuras ?? y ??).

En esta estructura, los iones Y^{3+} están coordinados por ocho átomos de oxígeno, formando poliedros YO_8 que se disponen alrededor de los tetraedros PO_4 . Los tetraedros PO_4 están orientados con sus vértices apuntando hacia el interior del polímero.

tados de manera que sus vértices apuntan hacia los centros de los poliedros YO_8 , creando una red tridimensional interconectada. Esta disposición resulta en una estructura robusta y estable, característica del Xenótimo. Las representaciones de los poliedros YO_8 y PO_4 , así como del esqueleto de la estructura, se muestran en las Figuras ??, ?? y ??.

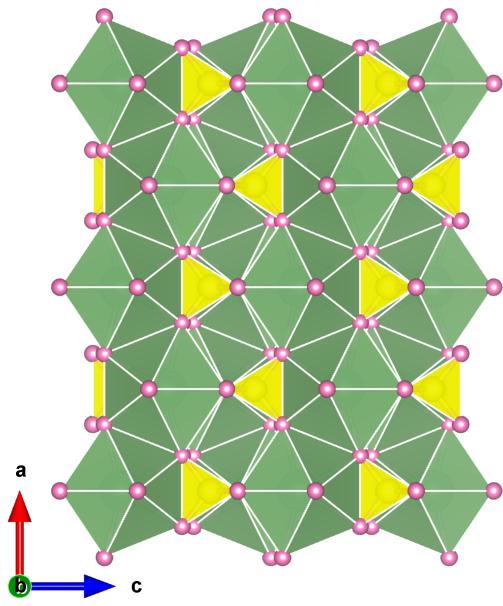


(a) Proyección de los poliedros

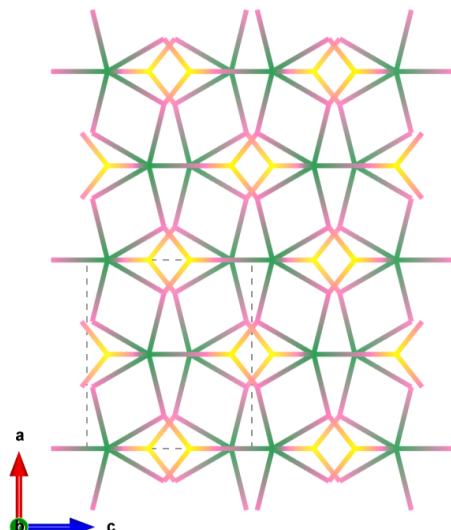


(b) Proyección del esqueleto

Figura 15: Representaciones de los poliedros y del esqueleto en la celdilla unitaria del Xenótimo a lo largo del eje a .

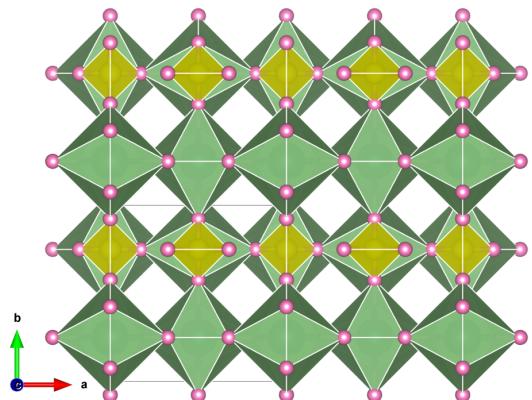


(a) Proyección a lo largo del eje b .

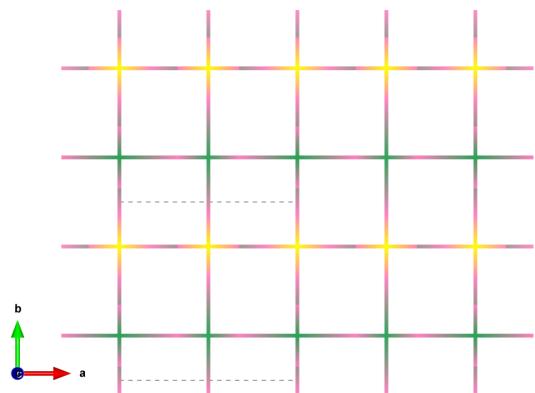


(b) Proyección a lo largo del eje b .

Figura 16: Representaciones de los poliedros y esqueletos del Xenótimo a lo largo del eje b .



(a) Proyección de los poliedros



(b) Proyección del esqueleto

Figura 17: Representaciones de los poliedros y del esqueleto en la celdilla unitaria del Xenótimo a lo largo del eje c .

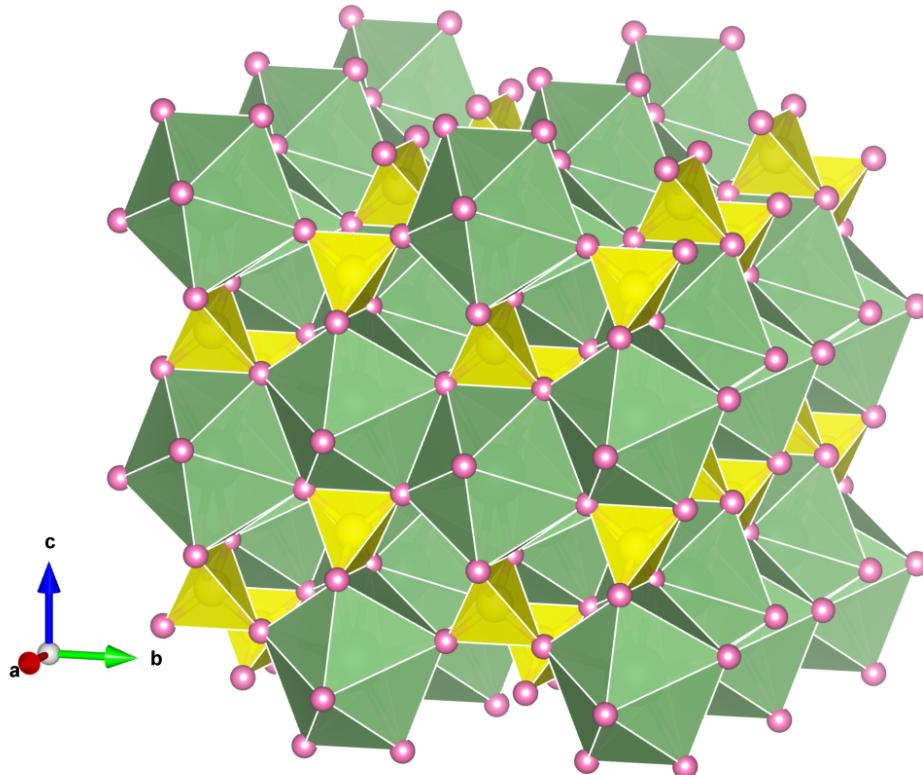


Figura 18: Representación de los poliedros en perspectiva del Xenótimo.

3.3 Churchita ($\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Ln= Y, Tb-Lu)

En condiciones de síntesis a baja temperatura (precipitación), los HREE no forman directamente la fase anhidra (Xenótimo), sino una fase metaestable hidratada: la Churchita [3]. La incorporación

de moléculas de agua en la red impide la simetría tetragonal, reduciendo el sistema a monoclinico ($C2/c$). Su estructura es laminar debido a la presencia de moléculas de agua en su red cristalina. Es la fase precursora del Xenótimo, estable solo a bajas temperaturas (<200-300 °C) [14, 15].

Los parámetros cristalográficos para la representación de la Churchita $\text{YPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ se obtienen de “Crystallography Open Database”³ [7].

La estructura de la Churchita se caracteriza por un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial $C2/c$ (No. 15), lo que indica una celda de tipo centrada en el cuerpo (C). 2 indica un eje de rotación de 180° y c indica un plano de simetría diagonal. El grupo puntual $2/m$: 2 indica un eje de rotación de 180° y m indica un plano de simetría perpendicular al eje principal b .

Las coordenadas atómicas, factores de ocupación y parámetros térmicos isotrópicos para la estructura de la Churchita se presentan en la Tabla ??.

Tabla 4: Coordenadas atómicas, factores de ocupación y parámetros térmicos isotrópicos para la estructura de la Churchita.

Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Ocup	<i>U</i>	Pos. Wyckoff	Sim.
Y	0.2500	0.8289	0.0000	1	0.007	4e	2
P	0.2500	0.3307	0.0000	1	0.014	4e	2
O1	0.3020	0.3857	0.2240	1	0.022	8f	1
O2	0.5060	0.2714	0.0840	1	0.018	8f	1
Ow	0.6300	0.0680	0.2180	1	0.021	8f	1

Los parámetros de la celda unitaria son $a \neq b \neq c$, con $a = 5.5780$, $b = 15.0060$, $c = 6.2750$ Å y los ángulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 117.83^\circ$. El volumen de la celda unitaria es 464.488323 Å³. Cada celda unitaria contiene 4 unidades de fórmula ($Z = 4$); por lo tanto, la fórmula empírica es $\text{Y}_4\text{P}_4\text{O}_{16} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. La celda unitaria se muestra en las proyecciones a lo largo de los ejes a , b y c en la Figura ??.

³<https://www.mindat.org/min-1047.html>

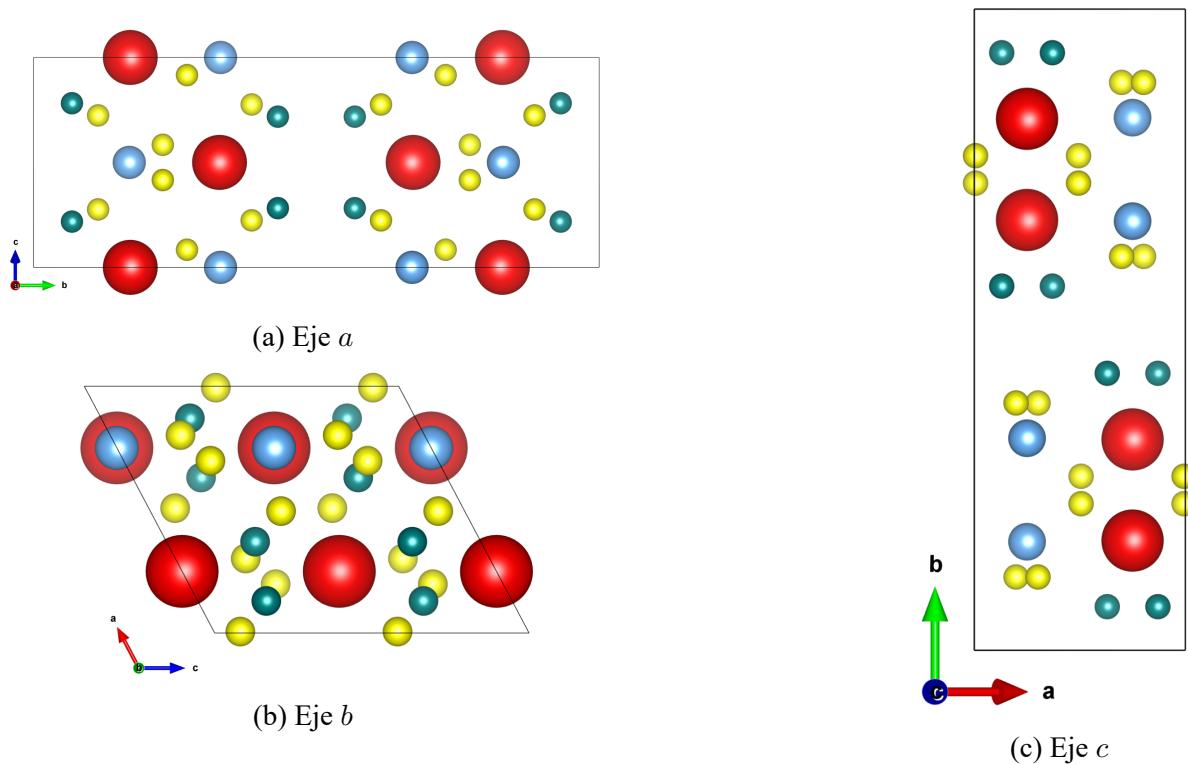


Figura 19: Proyecciones de la celdilla unidad

El entorno de coordinación del fósforo conforma un tetraedro PO_4 que, a diferencia de la alta simetría observada en el Xenótimo, presenta una ligera distorsión. Se distinguen dos conjuntos de distancias de enlace P–O: dos enlaces P–O1 de 1.536 Å y dos enlaces P–O2 ligeramente más largos de 1.551 Å. Esta leve irregularidad se traduce en un índice de distorsión de la longitud de enlace de 0.0048 y una varianza angular de 18.96° ². El volumen del tetraedro es de 1.88 \AA^3 , manteniendo la rigidez característica del grupo fosfato con una distancia media de enlace de 1.544 Å.

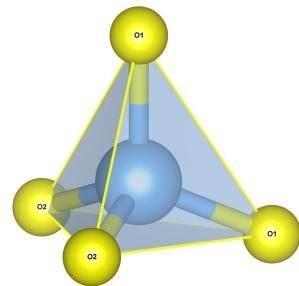


Figura 20: Tetraedro PO_4 de la Churchita

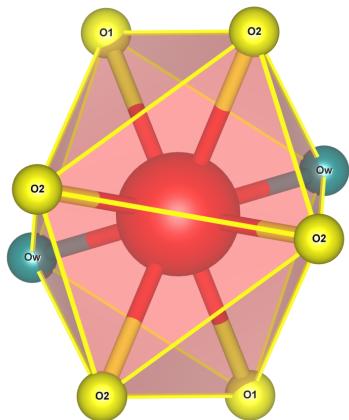
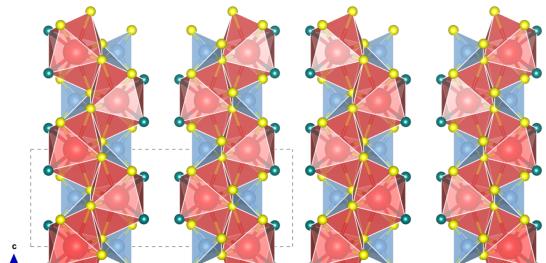


Figura 21: Poliedro $\text{YPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de la Churchita

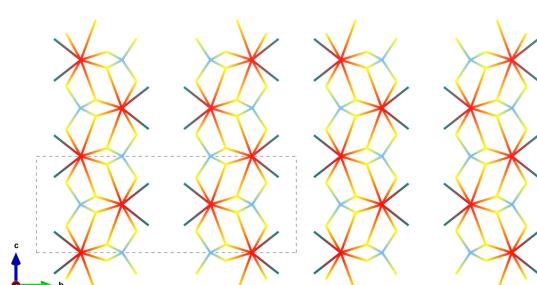
Por su parte, el catión itrio (Y^{3+}) presenta un número de coordinación 8, conformando un poliedro de geometría compleja que integra tanto átomos de oxígeno de los grupos fosfato como moléculas de agua estructural. El entorno de coordinación es notablemente heterogéneo, exhibiendo cuatro pares de distancias de enlace diferenciadas: los enlaces más cortos corresponden a $\text{Y}-\text{O}2$ (2.251 Å), seguidos por la interacción con las moléculas de agua $\text{Y}-\text{Wat3}$ (2.360 Å), y finalmente los enlaces más largos $\text{Y}-\text{O}1$ (2.435 Å) y el segundo conjunto de $\text{Y}-\text{O}2$ (2.469 Å). Esta variabilidad en las longitudes de enlace genera un índice de distorsión de 0.0308, superior al observado en la fase anhidra (Xenótimo), y una distancia media de enlace de 2.379 Å. El volumen de este poliedro hidratado es de 23.81 Å³. La presencia de las moléculas de agua en la esfera de coordinación es el factor clave que diferencia estructuralmente a la Churchita del Xenótimo, permitiendo la formación de una red de enlaces de hidrógeno que estabiliza la estructura monoclinica.

En esta estructura, los iones Y^{3+} están coordinados por ocho átomos de oxígeno y moléculas de agua, formando poliedros $\text{YPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que se disponen alrededor de los tetraedros PO_4 .

Las representaciones de los poliedros $\text{YPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y PO_4 , así como del esqueleto de la estructura, se muestran en las Figuras ??, ?? y ??.

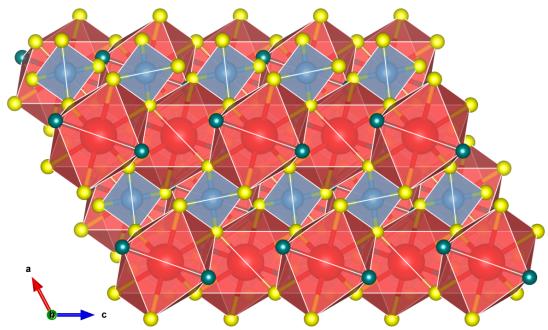


(a) Proyección de los poliedros

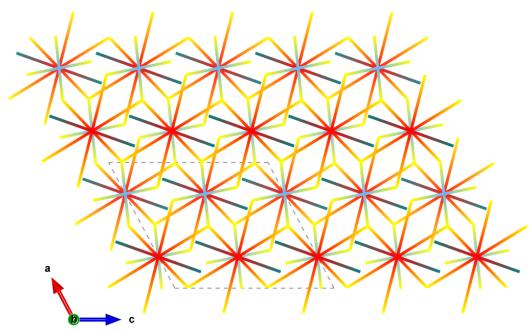


(b) Proyección del esqueleto

Figura 22: Representaciones de los poliedros y del esqueleto en la celdilla unitaria de la Churchita a lo largo del eje a .

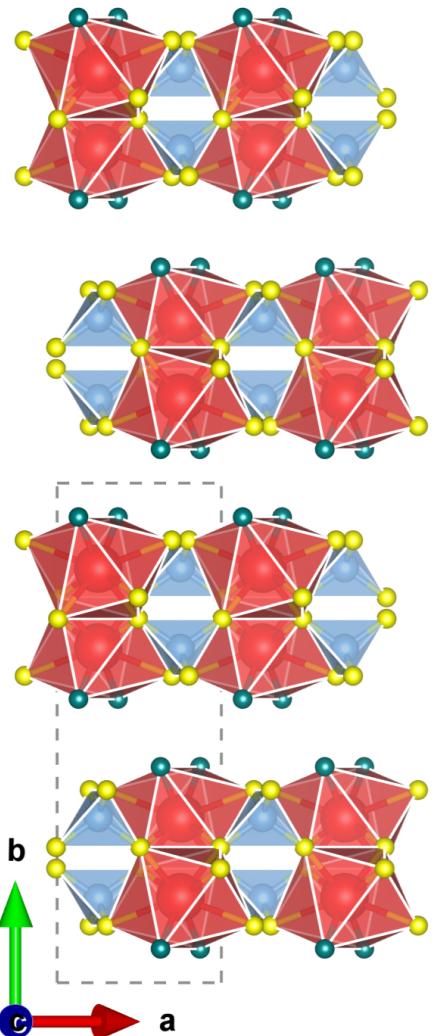


(a) Proyección a lo largo del eje *b*.

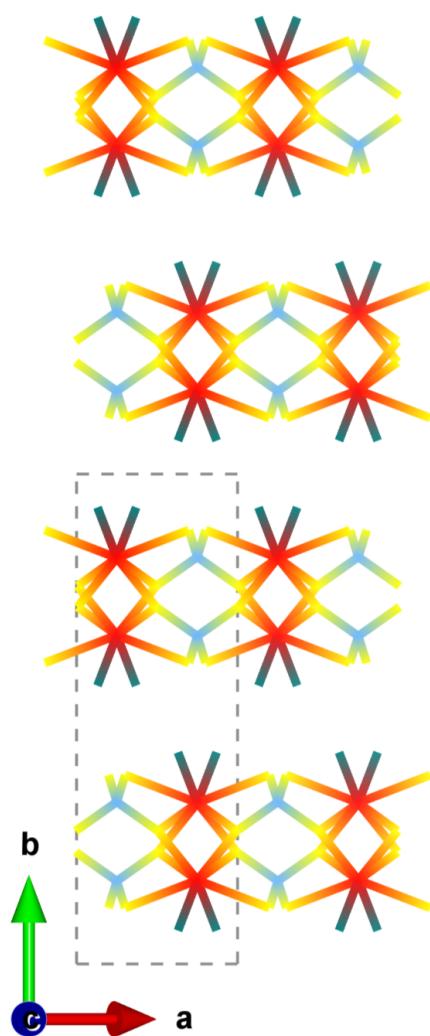


(b) Proyección a lo largo del eje *b*.

Figura 23: Representaciones de los poliedros y esqueletos de la Churchita a lo largo del eje *b*.



(a) Proyección de los poliedros



(b) Proyección del esqueleto

Figura 24: Representaciones de los poliedros y del esqueleto en la celdilla unitaria de la Churchita a lo largo del eje *c*.

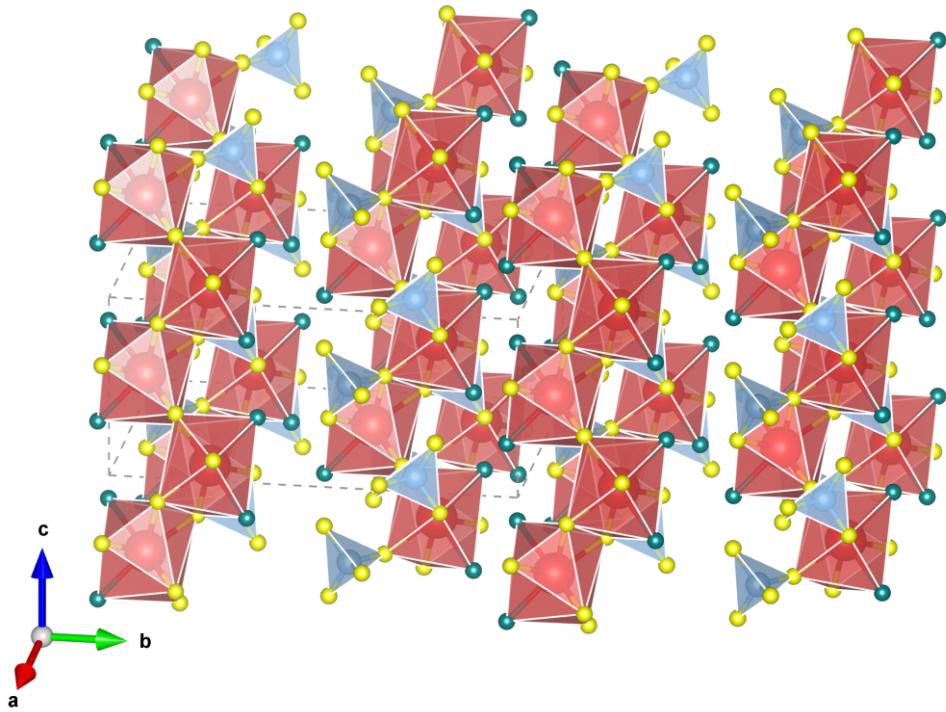


Figura 25: Representación de los poliedros en perspectiva de la Churchita.

3.4 Monacita (LnPO_4 , $\text{Ln} = \text{La-Gd}$)

A medida que recorremos la serie lantánida hacia la izquierda (LREE: La-Gd), el radio iónico aumenta significativamente. El catión Ce^{3+} es demasiado grande para acomodarse en el hueco dodecaédrico de coordinación 8 del Xenótilo/Zircón. Como consecuencia, la estructura sufre una transición morfotrópica hacia la fase Monacita (monoclínica, $P2_1/n$), permitiendo un aumento en el número de coordinación a 9.

Los parámetros cristalográficos para la representación de la Monacita CePO_4 se obtienen de “Crystallography Open Database”⁴ [12].

La estructura de la Monacita se caracteriza por un sistema cristalino monoclínico con grupo espacial $P2_1/n$ (No. 14), lo que indica una celda de tipo primitiva (P). 2_1 indica un eje helicoidal de 180° con una traslación de $1/2$ de la altura de la celda unitaria y n indica un plano de simetría diagonal. El grupo puntual $2/m$: 2 indica un eje de rotación de 180° y m indica un plano de simetría perpendicular al eje principal b .

Las coordenadas atómicas, factores de ocupación y parámetros térmicos isotrópicos para la estructura de la Monacita se presentan en la Tabla ??.

⁴<https://www.crystallography.net/cod/9016405.html>

Tabla 5: Coordenadas atómicas, factores de ocupación y parámetros térmicos isotrópicos para la estructura de la Monacita.

Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Ocup	<i>U</i>	Pos. Wyckoff	Sim.
Ce	0.292	0.156	0.083	1	0.000	4e	1
P	0.292	0.156	0.581	1	0.000	4e	1
O1	0.211	0.990	0.423	1	0.000	4e	1
O2	0.374	0.323	0.464	1	0.000	4e	1
O3	0.467	0.086	0.765	1	0.000	4e	1
O4	0.116	0.235	0.680	1	0.000	4e	1

Los parámetros de la celda unitaria son $a = 6.76$, $b = 7.00$, $c = 6.44 \text{ \AA}$ y los ángulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$. El volumen de la celda unitaria es 296.158629 \AA^3 . Cada celda unitaria contiene 4 unidades de fórmula ($Z = 4$); por lo tanto, la fórmula empírica es $\text{Ce}_4\text{P}_4\text{O}_{16}$. La celda unitaria se muestra en las proyecciones a lo largo de los ejes a , b y c en la Figura ??.

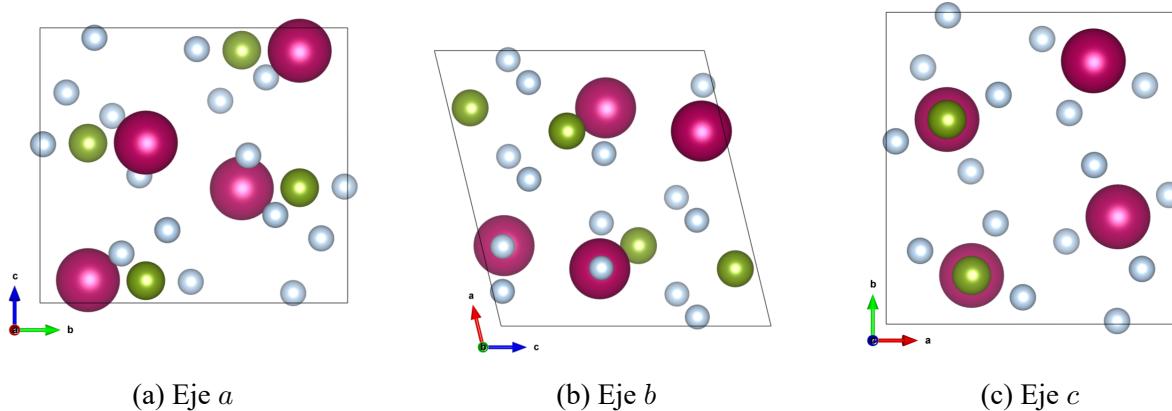


Figura 26: Proyecciones de la celdilla unidad

El entorno de coordinación del fósforo conforma un tetraedro PO_4 extremadamente regular y rígido. Las distancias de enlace $\text{P}-\text{O}$ son notablemente homogéneas, con un valor promedio de 1.56 \AA y una varianza mínima. Esta uniformidad se refleja en un índice de distorsión de longitud de enlace muy bajo (0.0061).

El análisis geométrico confirma la idealidad del poliedro, presentando una elongación cuadrática de 1.0004 y un número de coordinación efectivo de 3.99, prácticamente idéntico al valor teórico de 4. El volumen calculado para este tetraedro es de 1.95 \AA^3 , actuando como la unidad estructural estable de la red.

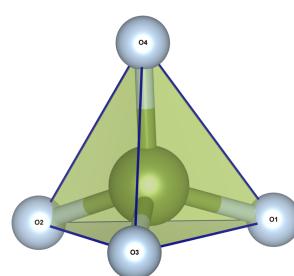


Figura 27: Tetraedro PO_4

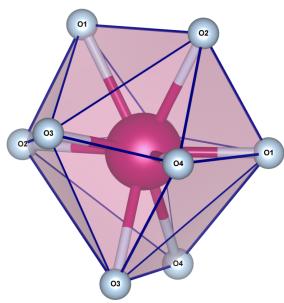


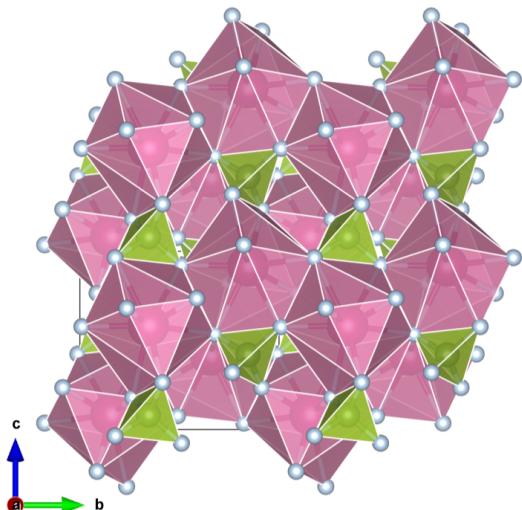
Figura 28: Eneacedro CeO_9

El entorno de coordinación del cerio conforma un poliedro de nueve vértices (eneacedro) significativamente distorsionado, con un volumen calculado de 31.85 \AA^3 . A diferencia de la rigidez del fosfato, este sitio presenta un índice de distorsión de longitud de enlace de 0.05599.

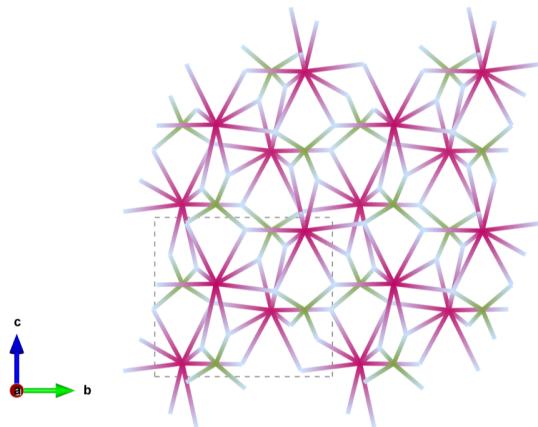
Esta irregularidad se manifiesta claramente en la dispersión de las distancias de enlace $\text{Ce}-\text{O}$, que varían desde 2.26 \AA para el enlace más corto hasta 2.75 \AA para el más largo, con un promedio de 2.55 \AA . Dicha variabilidad resulta en un número de coordinación efectivo de 6.76, lo que indica que la esfera de coordinación real está más comprimida que la geométrica.

En esta estructura, los iones Ln^{3+} están coordinados por nueve átomos de oxígeno, formando poliedros LnO_9 que se disponen alrededor de los tetraedros PO_4 .

Las representaciones de los poliedros LnO_9 y PO_4 , así como del esqueleto de la estructura, se muestran en las Figuras ??, ?? y ??.

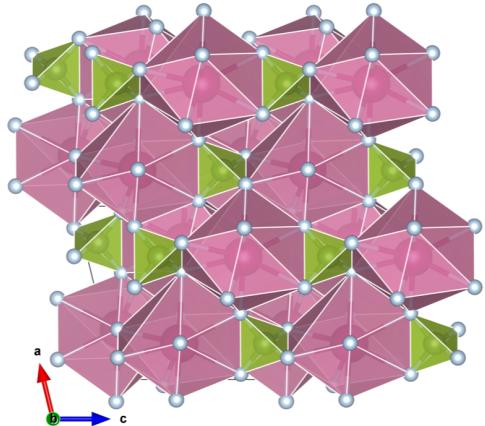


(a) Proyección de los poliedros

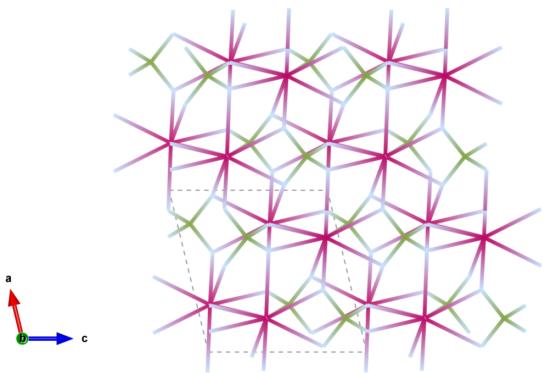


(b) Proyección del esqueleto

Figura 29: Representaciones de los poliedros y del esqueleto en la celdilla unitaria de la Monacita a lo largo del eje a .

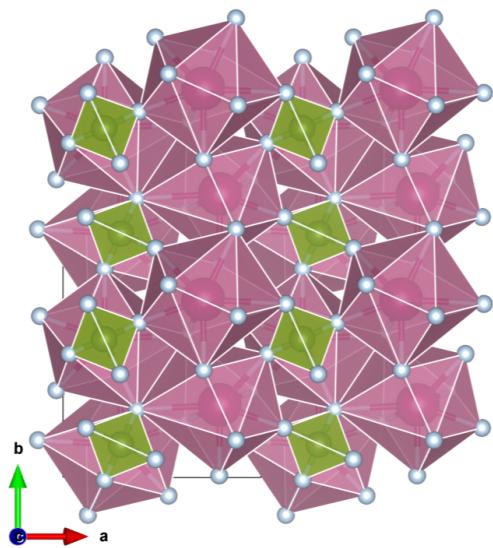


(a) Proyección a lo largo del eje b .

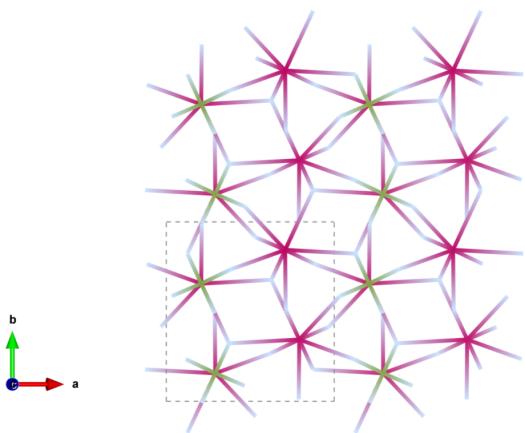


(b) Proyección a lo largo del eje b .

Figura 30: Representaciones de los poliedros y esqueletos de la Monacita a lo largo del eje b .



(a) Proyección de los poliedros



(b) Proyección del esqueleto

Figura 31: Representaciones de los poliedros y del esqueleto en la celdilla unitaria de la Monacita a lo largo del eje c .

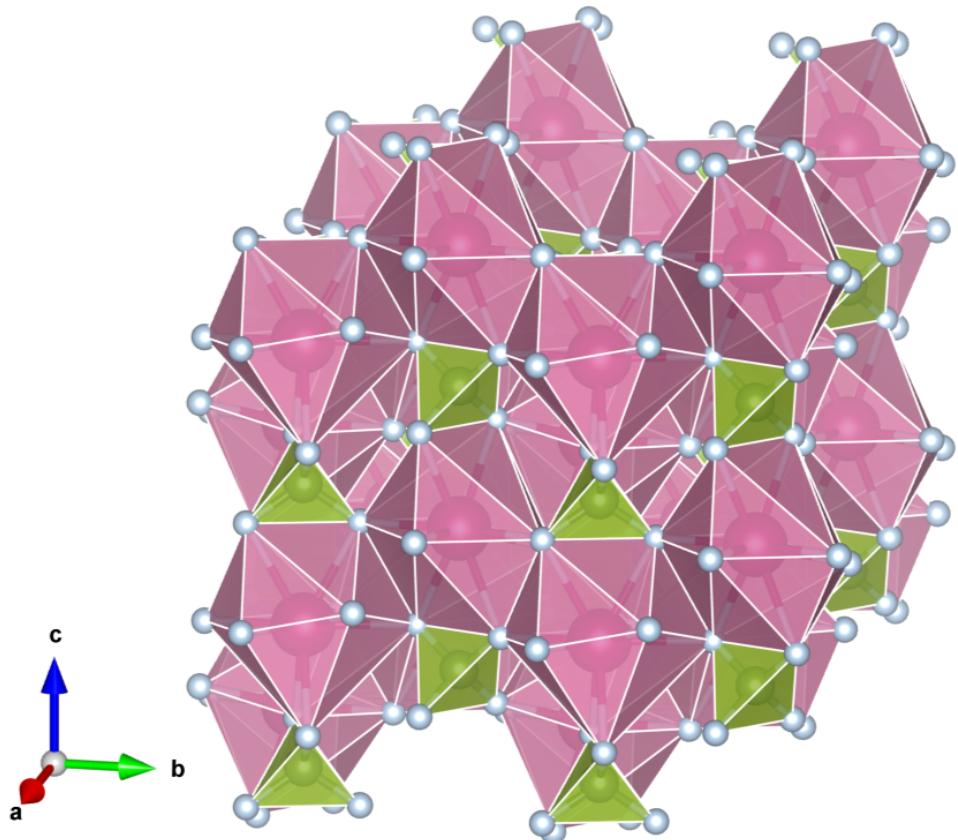


Figura 32: Representación de los poliedros en perspectiva de la Monacita.

3.5 Rhabdofano ($\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Ln= Y, Tb-Lu)

El Rhabdofano, análogamente al par Xenótimo-Churchita, al calentarse (500–900 °C) colapsa irreversiblemente en la estructura Monacita [3, 16]. Sin embargo, a diferencia de la estructura laminar de la Churchita, el Rhabdofano adopta una arquitectura hexagonal ($P6_222$) con canales zeolíticos abiertos en los cuales se alojan moléculas de agua estructurales, lo que permite variabilidad en su hidratación [4, 14]. El Rhabdofano es un fosfato hidratado de tierras raras ligeras (Ln = La-Gd) de mayor radio iónico.

Los parámetros cristalográficos para la representación del Rhabdofano con $\text{CePO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ se obtienen de “Mindat.org”⁵ [11].

La estructura del Rhabdofano se caracteriza por un sistema cristalino hexagonal con grupo espacial $P6_222$ (No. 180), lo que indica una celda de tipo primitiva (P). 6_2 indica un eje helicoidal de

⁵<https://www.mindat.org/min-3397.html>

60° con una translación de $2/6$ de la altura de la celda unitaria, y los dos 2 indican ejes de rotación de 180° perpendiculares al eje principal c . El grupo puntual $6mm$: 6 indica un eje de rotación de 60° y las dos m indican planos de simetría verticales al eje principal c , uno que pasa por los ejes a y b y otro que pasa por las diagonales del plano ab .

Las coordenadas atómicas, factores de ocupación y parámetros térmicos isotrópicos para la estructura del Rhabdofano se presentan en la Tabla ??.

Tabla 6: Parámetros estructurales

Átomo	x	y	z	Ocup.	U	Pos.	Wyckoff	Sim.
Ce	0.500	0.000	0.000	1	0.000		$3c$	222
P	0.500	0.000	0.500	1	0.000		$3d$	222
O	0.446	0.147	0.360	1	0.000		$12k$	1
Ow	0.000	0.000	0.000	1	0.000		$3a$	222

Los parámetros de la celda unitaria son $a = b \neq c$ con $a = 7.0550 \text{ \AA}$ y los ángulos $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. El volumen de la celda unitaria es 277.551182 \AA^3 . Cada celda unitaria contiene 3 unidades de fórmula ($Z = 3$); por lo tanto, la fórmula empírica es $\text{Ce}_3\text{P}_3\text{O}_{12} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$. La celda unitaria se muestra en las proyecciones a lo largo de los ejes a , b y c en la Figura ??.

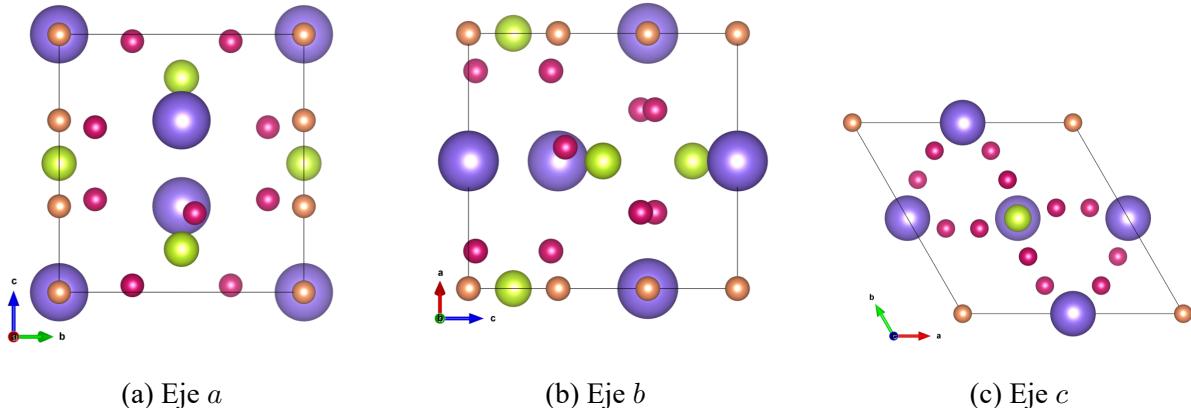


Figura 33: Proyecciones de la celdilla unidad

El entorno de coordinación del fósforo en el Rhabdofano destaca por su extraordinaria regularidad geométrica. A diferencia de la fase hidratada monoclínica (Churchita), este tetraedro PO_4 es cristalográficamente perfecto en cuanto a sus longitudes de enlace, presentando cuatro distancias P–O idénticas de 1.558 Å. Esta simetría ideal se refleja en un índice de distorsión de longitud de enlace nulo (0.0000) y una elongación cuadrática de 1.0000. La varianza angular es prácticamente despreciable (0.018° ²), lo que confirma que el poliedro no sufre deformaciones angulares significativas. El volumen calculado para este tetraedro es de 1.94 \AA^3 , ligeramente mayor que el observado en las fases anhidras como el Xenótilo (1.84 \AA^3).

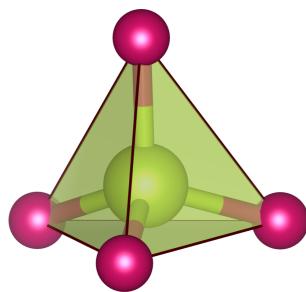


Figura 34: Tetraedro PO_4 del Rhabdofano

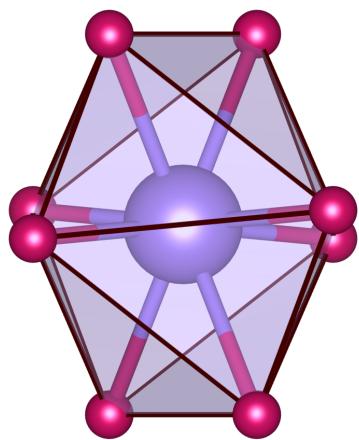
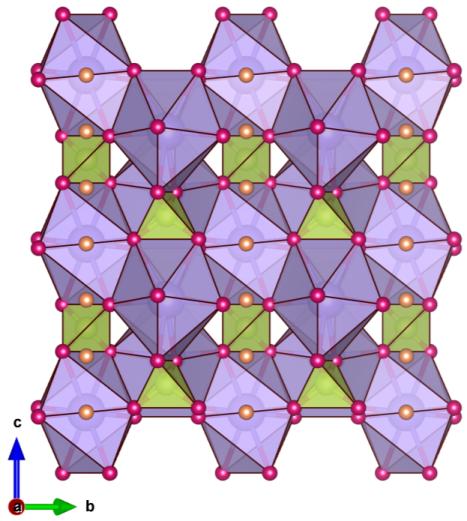


Figura 35: Poliedro CeO_8 del Rhabdofano

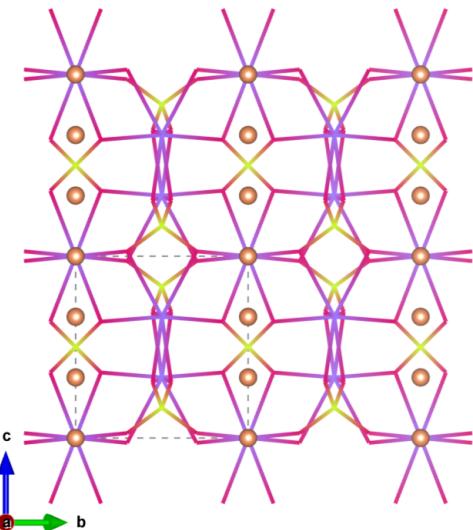
Por otro lado, el catión cerio (Ce^{3+}) se encuentra coordinado por ocho átomos de oxígeno pertenecientes a los grupos fosfato, conformando un poliedro CeO_8 con geometría de antíprisma cuadrado distorsionado. A diferencia del entorno del fósforo, este sitio catiónico presenta una fuerte distorsión, evidenciada por un índice de 0.0631. El análisis de las distancias de enlace revela dos conjuntos claramente diferenciados: cuatro enlaces Ce–O más cortos de 2.330 Å y cuatro enlaces significativamente más largos de 2.644 Å. Esta disparidad resulta en una distancia media de enlace de 2.487 Å y un número de coordinación efectivo de 6.64, lo que sugiere que, aunque geométricamente hay 8 oxígenos vecinos, la interacción es mucho más fuerte con los cuatro más cercanos. El volumen del poliedro es de 25.95 \AA^3 , siendo el más voluminoso de las estructuras estudiadas, consistente con la naturaleza abierta de la estructura del Rhabdofano que aloja canales zeolíticos.

En esta estructura, los iones Ce^{3+} están coordinados por ocho átomos de oxígeno y moléculas de agua, formando poliedros $\text{CeO}_8 \cdot 0.67 \text{ H}_2\text{O}$ que se disponen alrededor de los tetraedros PO_4 .

Las representaciones de los poliedros $\text{CeO}_8 \cdot 0.67 \text{ H}_2\text{O}$ y PO_4 , así como del esqueleto de la estructura, se muestran en las Figuras ??, ?? y ??.

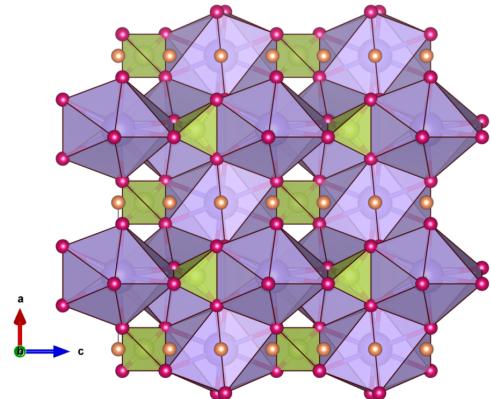


(a) Proyección de los poliedros

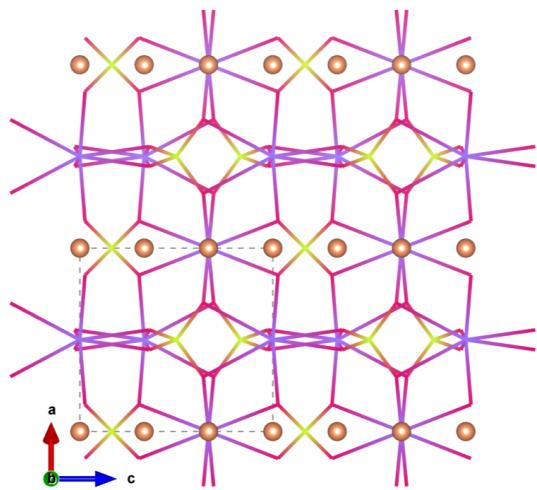


(b) Proyección del esqueleto

Figura 36: Representaciones de los poliedros y del esqueleto en la celdilla unitaria del Rhabdofano a lo largo del eje *a*.

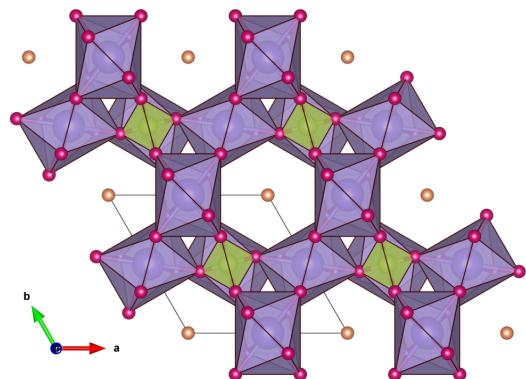


(a) Proyección a lo largo del eje *b*.

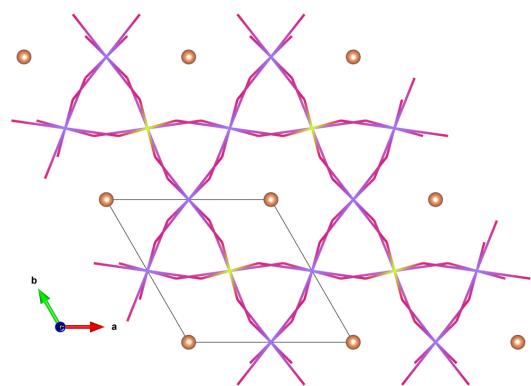


(b) Proyección a lo largo del eje *b*.

Figura 37: Representaciones de los poliedros y esqueletos del Rhabdofano a lo largo del eje *b*.



(a) Proyección de los poliedros



(b) Proyección del esqueleto

Figura 38: Representaciones de los poliedros y del esqueleto en la celdilla unitaria del Rhabdofano a lo largo del eje c .

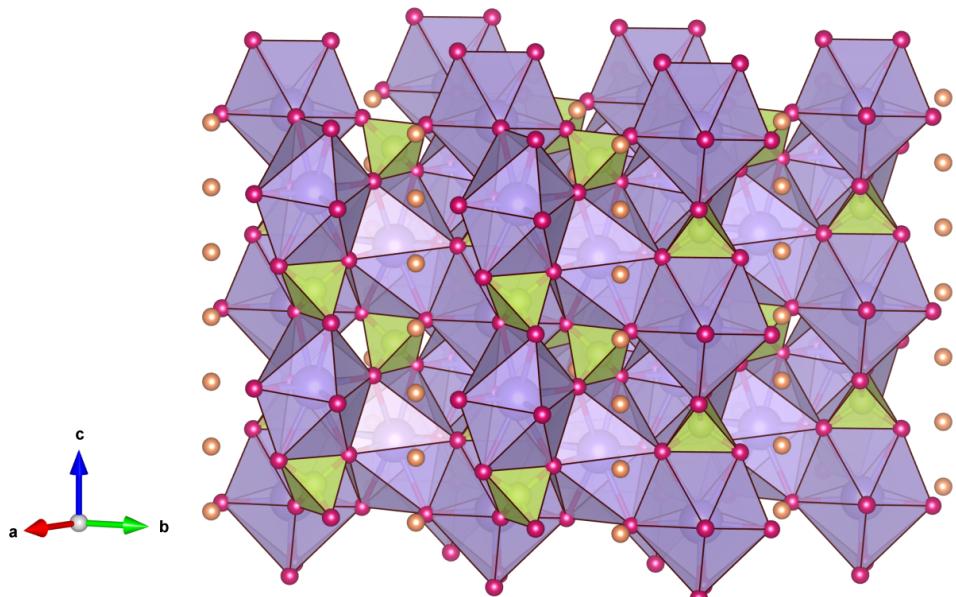


Figura 39: Representación de los poliedros en perspectiva del Rhabdofano.

4. Conclusiones

El análisis cristalográfico comparativo de los ortofosfatos de lantánidos (LnPO_4) revela la influencia determinante del radio iónico y la hidratación sobre la estructura cristalina adoptada. El Zircón (ZrSiO_4) actúa como aristotipo para el Xenótimo, compartiendo el grupo espacial tetragonal $I4_1/AMD$ y número de coordinación 8. La contracción lantánida permite que los lantánidos pesados (HREE: Y, Tb-Lu) adopten esta estructura compacta de alta simetría.

Por el contrario, los lantánidos ligeros (LREE: La-Gd), de mayor radio iónico, requieren la estructura monoclinica Monacita ($P2_1/n$) con número de coordinación 9, evidenciando una transición morfotrópica impulsada por factores estéricos. La hidratación introduce una complejidad adicional: la Churchita (monoclinica $C2/c$) y el Rhabdofano (hexagonal $P6_{2}22$) son fases metaestables precursoras del Xenótimo y Monacita, respectivamente. Ambas incorporan moléculas de agua en su red cristalina, modificando la simetría y el entorno de coordinación.

El estudio de estas modificaciones de simetría es fundamental para comprender las propiedades tecnológicas de estos materiales, incluyendo su estabilidad térmica, resistencia a la radiación y eficiencia fotoluminiscente, lo que justifica su aplicación en gestión de residuos nucleares, cerámicas avanzadas y dispositivos optoelectrónicos.

Bibliografía

- [1] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). Solid state. *Physics (New York: Holt, Rinehart and Winston) Appendix C, 1.*
- [2] Callister Jr, W. D., & Rethwisch, D. G. (2020). *Materials science and engineering: an introduction*. John wiley & sons.
- [3] Chong, S., Riley, B. J., Lu, X., Du, J., Mahadevan, T., & Hegde, V. (2024). Synthesis and properties of anhydrous rare-earth phosphates, monazite and xenotime: a review. *RSC Advances*, 14(27), 18978-19000. <https://doi.org/10.1039/D4RA01142B>
- [4] Enikeeva, M. O., Proskurina, O. V., Levin, A. A., Smirnov, A. V., Nevedomskiy, V. N., & Gusarov, V. V. (2023). Structure of $\text{Y}_{0.75} \text{La}_{0.25} \text{PO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ rhabdophane nanoparticles synthesized by the hydrothermal microwave method. *Journal of Solid State Chemistry*, 319, 123829. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123829>
- [5] Garrido Hernández, A., García Murillo, A., Carrillo Romo, F. D. J., Boyer, D., Potdevin, A., Chadeyron, G., & Miranda, J. R. (2016). Photoluminescence behavior of $\text{YPO}_4 : \text{Tb}_3^+$ crystallized in monoclinic, hexagonal or tetragonal phase obtained by hydrothermal process. *Materials Research Bulletin*, 84, 225-231. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.08.021>
- [6] Kenges, K. M., Proskurina, O. V., Danilovich, D. P., Aldabergenov, M. K., & Gusarov, V. V. (2017). Synthesis and properties of nanocrystalline materials based on LaPO_4 . *Russian Journal of Applied Chemistry*, 90(7), 1047-1054. <https://doi.org/10.1134/S1070427217070047>
- [7] Kohlmann, M., Sowa, H., Reithmayer, K., Schulz, H., Krüger, R.-R., & Abriel, W. (1994). Structure of a $\text{Y}_{1-x}(\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er})_x\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ microcrystal using synchrotron radiation. *Crystal Structure Communications*, 50(11), 1651-1652.

- [8] Materials Data on ZrSiO₄ by Materials Project. (2020). <https://doi.org/10.17188/1208424>
- [9] Mogilevsky, P. (2007). On the miscibility gap in monazite–xenotime systems. *Physics and Chemistry of Minerals*, 34(3), 201-214. <https://doi.org/10.1007/s00269-006-0139-1>
- [10] Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272-1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [11] Mooney, R. C. L. (1950). X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification. *Acta Crystallographica*, 3(5), 337-340. <https://doi.org/10.1107/S0365110X50000963>
- [12] Mooney, R. C. (1948). *Crystal structures of a series of rare earth phosphates* (Vol. 2118). US Atomic Energy Commission, Technical Information Division.
- [13] Ni, Y., Hughes, J. M., & Mariano, A. N. (1995). Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *American Mineralogist*, 80(1-2), 21-26.
- [14] Rafiuddin, M. R., Donato, G., McCaughey, S., Mesbah, A., & Grosvenor, A. P. (2022). Review of Rare-Earth Phosphate Materials for Nuclear Waste Sequestration Applications. *ACS Omega*, 7(44), 39482-39490. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03271>
- [15] Rafiuddin, M. R., Guo, S., Donato, G., Grosvenor, A. P., Dacheux, N., Cava, R. J., & Mesbah, A. (2022). Structural and magnetic properties of churchite-type REPO₄·2 H₂O materials. *Journal of Solid State Chemistry*, 312, 123261. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123261>
- [16] Shelyug, A., Mesbah, A., Szenknect, S., Clavier, N., Dacheux, N., & Navrotsky, A. (2018). Thermodynamics and Stability of Rhabdophanes, Hydrated Rare Earth Phosphates REPO₄ · n H₂O. *Frontiers in Chemistry*, 6, 604. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00604>