

УДК 535.33/.34:546.41

А.П. Шпак, В.Л. Карбівський, О.П. Дімітрієв
**Порівняльний аналіз інфрачервоних спектрів апатитів:
вплив центрального атома на симетрію коливань
тетраедричних іонів**

*Інститут металофізики НАН України,
03680 м. Київ, бул. ак. Вернадського, 36,
тел. 444-30-10, E-mail: karb@imp.kiev.ua*

Показано, що структура ІЧ спектрів коливань зв'язку Х-О у тетраедрі $(\text{XO}_4)^{3-}$ залежить від двох факторів – природи центрального атома та симетрії оточення групи. Зроблено порівняльний аналіз ІЧ спектрів коливань $(\text{XO}_4)^{3-}$ для двох типів центрального атома, $\text{X} = \text{P}$ чи V , та двох типів кристалічної структури – апатитів та кальцій-ванадат (фосфат) окислів.

Ключові слова: апатит, спектри поглинання, електронна будова, симетрія.

Стаття поступила до редакції 20.12.2001; прийнята до друку 12.03.2002.

I. Вступ

Тetraедричний аніон $(\text{XO}_4)^{3-}$ є структурним елементом в багатьох кристалічних сполуках, таких як гранати, шпінелі, апатити. У першому наближенні тетраедри $(\text{XO}_4)^{3-}$ можна розглядати як окремі молекули, симетрія яких спотворена впливом ґратки загалом. Симетрія молекули в кристалі визначається новими правилами відбору, що витікають з позиційної симетрії, тобто локальної симетрії оточення кристала біля центру ваги молекули в елементарній комірці [1-3]. В загальному випадку позиційна симетрія нижче, ніж симетрія молекули у вільному стані. Пониження симетрії призводить до повного або часткового зняття виродження коливальних рівнів, а також появи в спектрі додаткових частот, які заборонені правилами відбору для симетричної конфігурації молекули. При поступовому зниженні симетрії аніону $(\text{XO}_4)^{3-}$ від T_d до C_3 послідовно збільшується число смуг в спектрі такої групи.

З іншого боку, ефект навколишнього поля проявляється в тій або іншій мірі в залежності від природи центрального атома в аніоні, наприклад, наскільки сильний хімічний зв'язок Х-О.

Метою даної роботи є встановлення впливу кристалічного поля ґратки на структуру ІЧ-коливальних смуг тетраедричної підґратки кристалу $(\text{XO}_4)^{3-}$ при умовах різних атомів Х у підґратці. Як відомо, $\text{X} = \text{P}$, V або As в апатитах [4,5]. У даній роботі досліджуються фосфат- та ванадат-тетраедричні підґратки що знаходяться у двох типах кристалічної структури – апатитах та кальцій-ванадат (фосфат) окислах.

II. Експериментальна частина

Порошкоподібні зразки апатитів $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$, а також $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ були синтезовані в Київському Національному університеті

ім. Т.Г. Шевченка по методиці, описаній в [6].

Для отримання ІЧ-спектрів готувалися таблетки матеріалу, що досліджується в суміші з порошком KBr. Спектри пропускання реєструвалися в області поглинання аніону $(\text{XO}_4)^{3-}$, від 1600 cm^{-1} до 400 cm^{-1} , на двохпроменевому спектрофотометрі "Specord M80".

III. Результати і обговорення

На рис. 1 представлено спектр пропускання зразка $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Виразно видні дві інтенсивні смуги з мінімумами на 1028 cm^{-1} і 556 cm^{-1} . Як відомо, дев'ять можливих коливань групи XO_4 у разі рівноцінності всіх зв'язків X-O, тобто тетраедричної симетрії T_d , дають лише дві смуги ІЧ спектра: одну смугу коливання ν_3 і одну ν_4 , коливання ν_2 і ν_1 будуть активні тільки в спектрах комбінаційного розсіювання [7]. Якщо рівноцінні тільки три зв'язки з чотирьох (симетрія C_{3v}), то стає активним повносиметричне коливання ν_1 і частково знімається виродження тричі вироджених коливань ν_3 і ν_4 . При нерівноцінності двох зв'язків X-O двом іншим (точкова симетрія C_{2v}) виродження коливань ν_3 і ν_4 знімається повніс-

тю. Нарешті, в тому випадку, коли всі чотири зв'язки різні (симетрія C_s), з'являється ще одна зміна в спектрі – зняття двічі виродженого коливання ν_2 [7-10].

Згідно даного аналізу, спектр поглинання $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (рис. 1) повинен відповідати поглинанню групи (PO_4) , яка має тетраедричну симетрію T_d . У спектрах апатитів (рис. 1) смуги, що відповідають коливанням групи (PO_4) , розщеплюються. Це вказує на пониження симетрії оточення аніону $(\text{PO}_4)^{3-}$ в підґратці апатиту. Оскільки коливання $\nu_4 \sim 570 \text{ cm}^{-1}$ розщеплюється на дві компоненти, симетрія оточення повинна відповідати точковій групі C_{3v} . Цей результат узгоджується з тим фактом, що 5-валентний атом фосфору утворює три одинарні і один подвійний зв'язок з кисневим оточенням.

Абсолютно інші зміни в спектрі спостерігаються для групи (VO_4) . У сполуці $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ має місце широка смуга з мінімумом біля 700 cm^{-1} (рис. 2), в той час як в ґратці апатиту смуги, що відповідають коливанням групи (VO_4) , значно більш вузькі. Як відомо, коливання вільної групи (VO_4) що активні в ІЧ спектрі, повинні виявлятися на частотах $\nu_3 = 825 \text{ cm}^{-1}$ і $\nu_4 = 480 \text{ cm}^{-1}$ [4]. У спектрі $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$

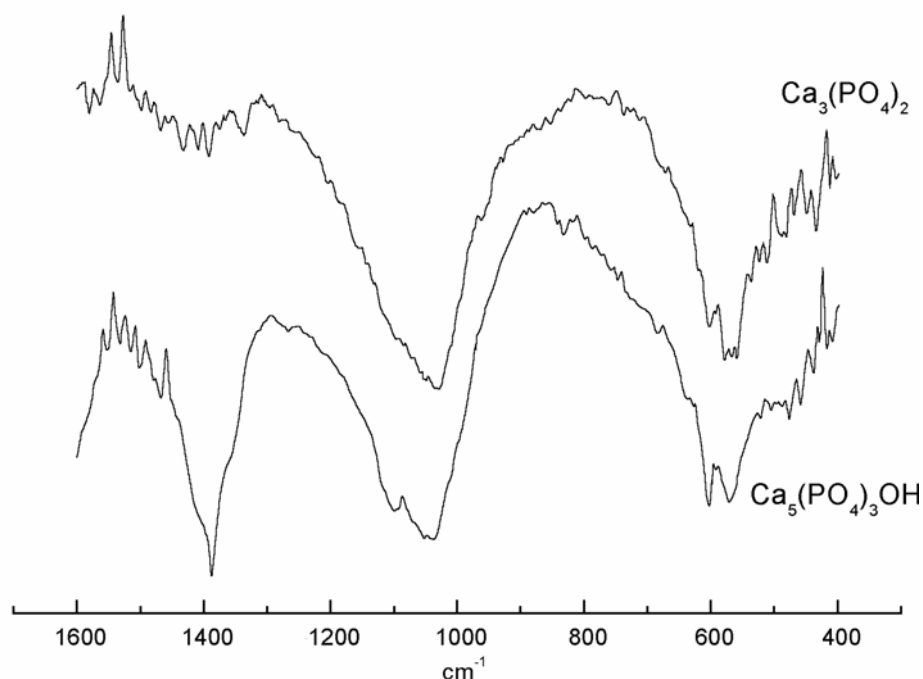


Рис. 1. Спектри ІЧ-поглинання $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

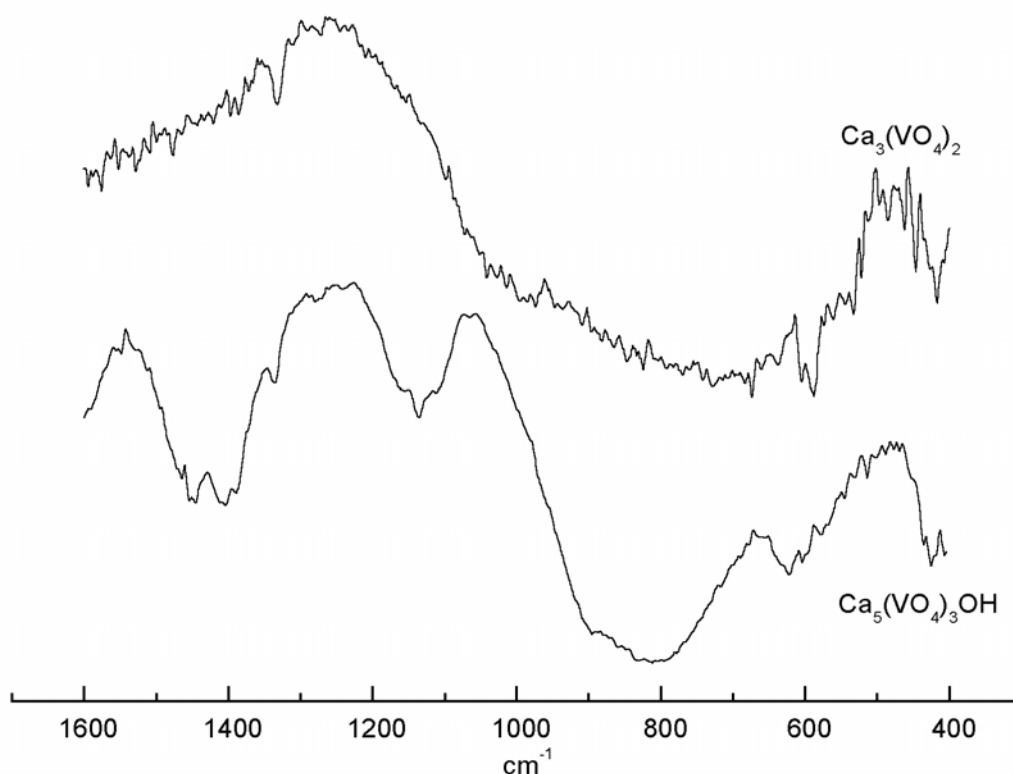


Рис. 2. Спектри ІЧ-поглинання $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ і $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$.

якраз спостерігаються дві групи смуг поглинання біля вказаних значень частоти. Напівширина смуги поглинання ν_3 в $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ ($\sim 140 \text{ cm}^{-1}$) значно менша в порівнянні з напівшириною смуги поглинання в $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ($\sim 520 \text{ cm}^{-1}$). Таким чином, симетрія оточення для групи (VO_4) в ґратці апатиту більш висока, ніж в ґратці $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$.

Порівняння спектрів апатитів $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ і $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ показує, що розширення короткохвильової смуги поглинання кристала ν_3 менше у $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$, ніж в $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Далі, довгохвильова смуга поглинання ν_4 явно розщеплена на дві компоненти у $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, в той час як очевидного розщеплення у $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ не спостерігалося. Звідси можна було б зробити висновок, що симетрія оточення для групи (VO_4) вище, ніж для групи (PO_4) в кристалічній структурі апатиту. Однак, аналіз коливань групи CO_3^{2-} , яка присутня в обох сполуках, показує, що такий висновок неправильний.

Іон CO_3^{2-} присутній в гідроксилапатитах як домішка, зумовлена деталями синтезу матеріалу. У фосфат-апатиті ці іони

виявляють себе у вигляді вузької смуги в області $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 1), а у ванадієвому апатиті – у вигляді більш широкій смуги, розщепленої на дві компоненти, 1420 cm^{-1} і 1480 cm^{-1} (рис. 2). Така відмінність в спектрах поглинання CO_3^{2-} свідчить про те, що локальна симетрія оточення кристала біля центру ваги іона CO_3^{2-} вище у фосфат-апатиті в порівнянні з ванадієвим апатитом. Структура смуг поглинання вказує на те, що симетрія D_{3h} вільної молекули CO_3 може бути знижена до D_3 в кристалі $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, а в кристалі $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ до більш низької групи симетрії C_{2v} або C_s .

Відмінність в структурі смуг поглинання ванадієвого і фосфат-апатитів можна пояснити тільки впливом центрального атома в групі XO_4 тетраедричної підґратки. Відмінність між атомами фосфору і ванадію полягає в будові зовнішньої електронної оболонки. Ванадій, як відомо, є перехідним металом, у якого добудовується внутрішня електронна оболонка, тому для утворення зв'язків з кисневим оточенням необхідна гібридизація його електронних орбіталей. З іншого боку, ванадій відомий як елемент, який може міняти свою вален-

тність. Це може бути причиною того, що симетрія групи VO_4 в деяких випадках може бути порушена, як наприклад в сполуці $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, спектр якої відрізняється від спектра $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Крім того, нами було виявлено, що спектр $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ може згодом бути нестабільним і може також залежати від умов синтезу порошку.

Таким чином, результати даної роботи

показують, що симетрія коливань аніону $(\text{XO}_4)^{3-}$ в кристалічних ґратках залежить не тільки від симетрії його локального оточення, але і у великій мірі від природи хімічних зв'язків всередині аніонної групи.

А.П. Шпак – д.ф.-м.н., проф., академік НАНУ;

В.Л. Карбівський – к.ф.-м.н., с.н.с.;

О.П. Дімітрієв – к.ф.-м.н., с.н.с.

- [1] C.B. Voechat, J.G. Eon, A.M. Rossi, C. Perez, R. SanGil. Structure of vanadate in calcium phosphate and vanadate apatite solid solutions // *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2**(18), pp. 4225-4230 (2000).
- [2] R.S. Halford. Motions of molecules in condensed systems: 1. Selection rules, relative intensities, and orientational effects for Raman and infra-red spectra // *J. Chem. Phys.*, **14**, pp. 8-29 (1946).
- [3] М. Герцберг. *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*. МУЛ, М. 648 с. (1949).
- [4] Т. Kanazawa. *Inorganic Phosphate Materials*. Elsevier Science Publishing B.V. p. 289 (1989).
- [5] U. Saalfeld, N.M. Meenen, H. Saalfeld. A new water free "hydroxyapatite" // *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie – Monatshefte*, (9), pp. 426-432 (1998).
- [6] Е.И. Гетьман, Л.И. Арданова, В.И. Марченко и др. Изоморфное замещение кальция натрием и лантаном в ванадиевом гидроксоапатите // *УХЖ*, **64**(12), сс. 83-87 (1998).
- [7] K. Nakamoto. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, Inc. p. 410 (1965).
- [8] Л.Д. Кисловский, Р.Г. Кнубовец. О чувствительности инфракрасных спектров монокристаллов апатита к изоморфным замещениям // *Докл. АН СССР*, **179**(6), сс. 1432-1435 (1968).
- [9] Z.H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Ishikawa. FTIR study of adsorption of CO_2 on nonstoichiometric calcium hydroxyapatite // *Langmuir*, **14**(23), pp. 6681-6686 (1998).
- [10] B. Badraoui, R. Thouvenot, H. Debbabi. X-ray powder diffraction, solid-state P-31-MAS-NMR and IR spectroscopy of cadmium-strontium mixed hydroxyapatites // *Comptes Rendus de L'Academie Des Sciences Serie II Fascicule C-Chimie*, **3**(2), pp. 107-112 (2000).

A.P. Shpak, V.L. Karbivs'kii, O.P. Dimitriev

The Comparative Analysis of Infrared Spectra: Influence of the Central Atom on Tetrahedral Ion Vibrations Symmetry

Institute of Metal physics, NAS of Ukraine,

36 Vernadsky blvd., Kiev, 03680 Ukraine

E-mail: karb@imp.kiev.ua

It has been shown that features of the X-O bond IR vibration spectra in the $(\text{XO}_4)^{3-}$ tetrahedron are dependent on two factors, the nature of the central atom and the symmetry in the vicinity of the group. The comparative analysis of IR spectra of $(\text{XO}_4)^{3-}$ vibrations for two types of the central atom, $X = \text{P}$ or V , and for two types of crystals, apatites and calcium-vanadium (phosphorous) oxides has been performed.