

ДЛИННОВОЛНОВЫЕ ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АПАТИТОВ

Р. Г. Кнубовец, Л. Д. Кисловский и В. Г. Воробьев

Исследованы ИК спектры отражения монокристаллов апатита в области 500—200 см^{-1} в поляризованном свете. Анализ полученных сведений о частотах и поляризациях полос ИК спектра с учетом известных данных о структуре апатита позволил провести отнесение полос. Сравнение спектров различных образцов апатитов показало увеличение ионности связи фтор—кальций при установлении водородной связи вдоль гексагональной оси кристалла.

Существование водородных связей $\text{OH}\cdots\text{F}$ и $\text{OH}\cdots\text{O}$ вдоль гексагональной оси кристалла было установлено нами ранее в результате изучения ИК спектров ряда природных апатитов [1]. Исследование спектров протонного магнитного резонанса и ядерного магнитного резонанса F^{19} в апатите подтвердило наличие связи $\text{OH}\cdots\text{F}$ [2]. Анализ анизотропии химического сдвига ядерного магнитного резонанса F^{19} на основе теории Карплуса и Даса показал, что одним из последствий установления этой связи является увеличение ионности связи фтор—кальций (в позиции Ca_{II}) в апатите [3]. Увеличение ионности связи должно привести, как известно, к увеличению интенсивности соответствующей полосы спектра. Поэтому представляло интерес сравнить соответствующие полосы ИК спектра различных образцов апатитов.

Оценка частоты колебаний связи фтор—кальций по формуле

$$\nu = 1370 \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

в предположении $k=1$ (что в первом приближении может быть сделано ввиду значительной степени ионности этой связи в апатите [4]) дает $\nu = 370 \text{ см}^{-1}$.

В связи с этим мы изучили спектры отражения некоторых апатитов в интервале 500—200 см^{-1} . Спектры снимались от сечений 0001 и 1010 монокристаллов апатита в поляризованном свете на приборе Хитачи-225 с приставкой IRG-3 (угол падения 12°) относительно эталонного зеркала с наружным алюминированием. Примененная в работе решетка-поляризатор на полиэтилене, любезно предоставленная Э. А. Яковлевым, описана в [5]. Для защиты от нагрева поляризатор помещался на входе основного монохроматора после предварительного отрезающего фильтра, выделяющего порядок дифракционной решетки. С целью уменьшения нагрева образцов, сильно поглощающих в исследуемой области спектра, использовался тепловой фильтр (пластинка кремния толщиной 0.3 мм) и, кроме того, образцы обдувались направленной струей воздуха.

Благодаря принятым мерам вклад от собственного излучения образцов даже в длинноволновом конце диапазона измерения не превышал 8—10% и поэтому нами не учитывался, ибо нас не интересовали абсолютные интенсивности полос спектра.

Были сняты спектры природных монокристаллов фторапатита из Слюдянки, ковдорского апатита, для которого характерно наличие значитель-

ного замещения фтора на гидроксил и кислород, а также образцы апатитов из Ловозера, в которых часть кальция замещена на редкоземельные элементы.

Спектры отражения апатитов в исследуемом интервале частот оказались малочувствительными к замещению кальция на редкоземельные элементы. Замещения же галогена на гексагональной оси кристалла привели к весьма заметному изменению спектра. На рис. 1, а и б для примера приведены ИК спектры отражения некоторых апатитов при различных поляризациях света, в таблице — частоты соответствующих полос отражения.

Обсудим возможное отнесение зафиксированных полос спектра у 360, 325, 270, 225 см^{-1} .

Колебание у 360 см^{-1} отчетливо проявляется при поляризации света, перпендикулярной оси кристалла, и полностью отсутствует при поляризации света, параллельной этой оси. Следовательно, оно является плоским и расположено в плоскости, перпендикулярной гексагональной оси апатита. Эту полосу спектра, по-видимому, следует отнести к колебаниям связи кальций—фтор в апатите. В структуре апатита имеется два неэквивалентных положения кальция — атомы Ca_I , ближайшее окружение которых составляют девять атомов кислорода, и атомы Ca_{II} в семерной координации с шестью атомами кислорода и одним атомом фтора [6]. Из двух позиций кальция в апатите в колебании кальций—фтор могут

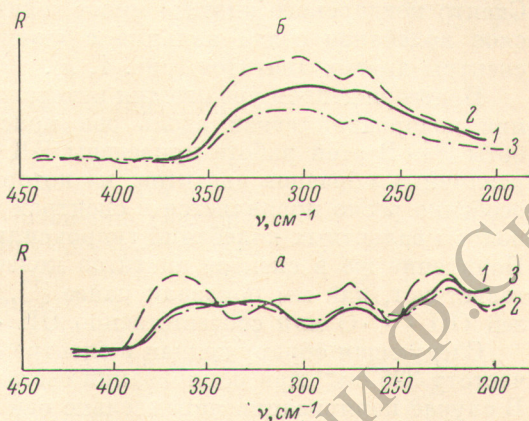


Рис. 1. ИК спектры отражения от сечения 1010 монокристаллов апатита из Слюдянки (1), апатита из Ковдора (2) и апатита из Ловозера (3) при поляризации света перпендикулярно оси кристалла (а) и параллельно этой оси (б).

Частоты колебаний поляризационных ИК спектров отражения от сечения 1010 монокристалла фторапатита (в см^{-1})

Колебания светового вектора перпендикулярны гексагональной оси кристалла	Колебания светового вектора параллельны гексагональной оси кристалла
360	—
325	310
270	270
225	—

колебания у 360 см^{-1} достаточно близка к полученному оценочному значению (370 см^{-1}) для частоты колебаний связи кальций—фтор.

Если фтор в структуре апатита замещается на гидроксил или кислород, то возникшие связи $\text{Ca}_{II}-\text{OH}$ или $\text{Ca}_{II}-\text{O}$ дадут колебания, частота которых будет близка к частоте колебания $\text{Ca}_{II}-\text{F}$.

Таким образом, и частота, и поляризация колебания у 360 см^{-1} говорят в пользу отнесения его к связи Ca_{II} с анионом на гексагональной оси апатита.

следует отнести к колебаниям связи кальций—фтор в апатите. В структуре апатита имеется два неэквивалентных положения кальция — атомы Ca_I , ближайшее окружение которых составляют девять атомов кислорода, и атомы Ca_{II} в семерной координации с шестью атомами кислорода и одним атомом фтора [6]. Из двух позиций кальция в апатите в колебании кальций—фтор могут принимать участие лишь атомы Ca_{II} , непосредственно связанные с фтором. Локализация колебания 360 см^{-1} в плоскости, перпендикулярной оси кристалла, согласуется с отнесением этой полосы спектра к колебаниям связи $\text{Ca}_{II}-\text{F}$: атомы фтора, образующие в структуре апатита бесконечную линейную цепочку с периодом 3.44 Å вдоль гексагональной оси, находятся в плоской треугольной координации с атомами Ca_{II} в плоскости, перпендикулярной оси кристалла (рис. 2). Частота

Такое отнесение позволяет понять отличие именно этого колебания в спектре ковдорского апатита от спектров других образцов. Основным отличием ковдорского апатита от других изученных образцов является наличие дополнительной водородной связи вдоль гексагональной оси кристалла [1]. Естественно, что особенно должно измениться колебание связи атомов кальция в позиции Ca_{II} с анионом на гексагональной оси. Спектр ковдорского апатита имеет гораздо более резко выраженное плоское колебание связи кальция с анионом на гексагональной оси, чем спектры других апатитов (рис. 1, а).

Подтверждением увеличения интенсивности этого колебания из-за влияния водородной связи вдоль оси кристалла являются результаты работы [7]. В этой работе приведены ИК спектры поглощения семнадцати различных образцов апатитов, из которых видно, что полоса у 360 см^{-1} особенно резко проявляется в спектрах тех образцов, где зафиксированы полосы валентных колебаний гидроксильных групп у 3580 или 3540 см^{-1} . Появление же в спектре апатитов колебаний с такими частотами свидетельствует, как мы показали ранее [1], об образовании водородных связей $\text{OH} \cdots \text{O}$ или соответственно $\text{OH} \cdots \text{F}$ вдоль оси кристалла.

Следующая обнаруженная в спектре отражения апатитов полоса имеет частоту 325 см^{-1} при поляризации света перпендикулярно оси кристалла. В случае поляризации параллельно оси эта частота сдвигается на 15 см^{-1} в длинноволновую область.

Нам представляется наиболее вероятным отнесение этой полосы спектра к симметричному деформационному колебанию ν_2 аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$. Некоторое отличие частоты ν_2 в апатите от ν_2 «свободного» аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$, равной 363 см^{-1} [8], не является неожиданным, так как частоты других колебаний аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$ в апатите, в частности ν_3 и ν_4 , также несколько отличаются от этих частот для «изолированного» фосфатного аниона [9].

Наблюдаемое в спектре ковдорского апатита отличие ν_2 от частот в спектрах других образцов является скорее всего результатом наложения соседнего колебания у 360 см^{-1} , так как форма, интенсивность и местоположение полосы ν_2 ковдорского апатита имеют отличия лишь при поляризации света перпендикулярно оси кристалла, когда проявляется плоское колебание 360 см^{-1} , и не имеют отличий в случае поляризации параллельно оси кристалла.

Обнаруженная в работе [10] сильная полоса поглощения у 330 см^{-1} в спектре стронцийгидроксилапатита, отнесенная автором к колебанию ν_2 аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$, является скорее всего суперпозицией двух колебаний: колебания ν_2 фосфатного аниона и колебания $\text{Sr}-\text{OH}$, которое по расчету для случая ионной связи должно дать $\nu=340 \text{ см}^{-1}$.

В пользу предлагаемого нами отнесения полосы спектра у 360 см^{-1} к связи $\text{Ca}-\text{F}$, несмотря на близость этой частоты к ν_2 $(\text{PO}_4)^{3-}$ по [8], говорит, например, зафиксированное в [11] поглощение у 350 см^{-1} в кристалле YPO_4 , которое никак не может быть отнесено к колебанию ν_2 аниона PO_4 на основании правил отбора, запрещающих такое колебание в ИК спектре для имеющейся в этом кристалле симметрии D_{2d} [11]. Авторы [11] пришли к выводу о необходимости другого объяснения поглощения у 350 см^{-1} , в качестве одного из вариантов которого они предло-

жили образование мостиковых групп $\text{P} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{Y}$, усиливающих связи $\text{Y}-\text{O}$.

Аналогичное взаимодействие между редкоземельными металлами и кислородом, приводящее к поглощению вблизи 300 см^{-1} и возникающее вследствие наличия сдвоенных нитратных групп, установлено в работе [12].

Полосы у 270 и 225 см^{-1} в спектре отражения апатитов можно отнести к колебаниям фосфатных подрешеток по отношению к кальциевым катионам. Оценка частоты таких колебаний в предположении ионной связи $\text{Ca}-\text{PO}_4$ дает значение 247 см^{-1} . Колебание 225 см^{-1} оказалось лежащим

в плоскости, перпендикулярной оси кристалла, что позволяет отнести его к колебаниям связей $\text{Ca}_{II}-\text{PO}_4$, ибо атомы Ca_{II} и фосфора расположены в одних и тех же горизонтальных плоскостях симметрии в структуре апатита. К тому же, так как расстояние $\text{Ca}_{II}-\text{PO}_4$ больше, чем Ca_I-PO_4 , частота колебания $\text{Ca}_{II}-(\text{PO}_4)$ должна быть меньше, чем $\text{Ca}_I-(\text{PO}_4)$.

Атомы Ca_I и фосфора лежат в разных плоскостях, а потому колебание $\text{Ca}_I-(\text{PO}_4)$ у 270 см^{-1} проявляется как в случае параллельной, так и в случае перпендикулярной к оси кристалла поляризации.

Таким образом, анализ полученных сведений о частотах и поляризациях полос ИК спектра с учетом известных данных о структуре апатита позволил провести отнесение полос. Сравнение спектров различных образцов апатитов показало увеличение ионности связи фтор—кальций при установлении водородной связи вдоль гексагональной оси кристалла. Наличие же водородной связи существенно сказывается на свойствах апатита. По-видимому, нерастворимость в лимонной кислоте апатита, полученного термическим путем (при хорошей растворимости апатита, осажденного из раствора) [13, 14], обусловлена наличием водородной связи, ибо, как мы показали в [15], образование водородной связи в синтетических апатитах происходило только при высокой температуре. Детальное изучение характера связей в кристаллической решетке апатита представляет интерес, так как апатиты являются объектом биологическим [16] и, кроме того, перспективным лазерным материалом [17].

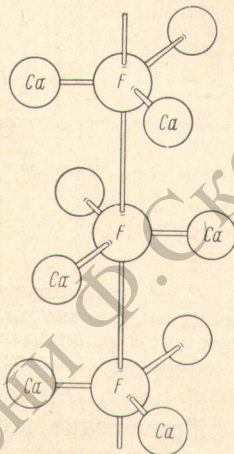


Рис. 2. Ближайшее окружение фтора в структуре апатита.

Литература

- [1] Л. Д. Кисловский, Р. Г. Кнубовец. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 99, в. 5, 1970.
- [2] R. G. Knubovetz, M. L. Afanasjev, S. P. Habuda, Spectroscopy Lett., 2, 5, 1969.
- [3] Р. Г. Кнубовец, С. П. Габуда, М. Л. Афанасьев. Тез. VI юбилейной конф. по парамагнитному резонансу. Казань, 1969.
- [4] С. П. Габуда. Докт. дисс., Красноярск, 1969.
- [5] Э. А. Яковлев, Ф. М. Герасимов. Опт. механич. промышл., № 10, 1964.
- [6] S. Naray-Szabò. Z. Krist., 75, 387, 1930.
- [7] V. M. Bhatnagar. Technology (India), 5, 189, 1968.
- [8] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1949.
- [9] Л. Д. Кисловский, Р. Г. Кнубовец. ДАН СССР, 179, 6, 1968.
- [10] V. M. Bhatnagar. Experientia, 23, 9, 1967.
- [11] R. W. Mooney, S. Z. Toma. J. Chem. Phys., 46, 9, 1967.
- [12] A. Walker, J. R. Ferraro. J. Chem. Phys., 43, 8, 1965.
- [13] A. Schleede, W. Schmidt, T. H. Kind. Z. Electrochem., 38, 633, 1932.
- [14] Ö. Forster, Z. anorg. chem., 13, 1892.
- [15] Р. Г. Кнубовец, А. И. Смирнов. Кристаллография, № 3, 1970.
- [16] У. Ньюман, М. Ньюман. Минеральный обмен кости. ИЛ, М., 1861.
- [17] R. Mazelsky, R. C. Ohlman, K. Steinbruegge. J. Electrochem. Soc., 115, 68, 1968.