



УДК 535.33/34:539.216/22

© 2010

В. Л. Карбовский, С. С. Смоляк, Ю. А. Загородний,
академик НАН Украины А. П. Шпак

Дизайн атомной структуры и электронного строения тройных тетраэдрических структур на основе апатита кальция

Досліджено вплив аніонних тетраедричних заміщень у структурі гідроксоапатиту на атомну та електронну будову сполук $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_y(\text{AsO}_4)_z(\text{OH})_2$, де $x = 1, 2, 4$; $y = 1, 2, 4$; $z = 1, 2, 4$ ($x + y + z = 6$). Метод ЯМР з обертанням під магічним кутом разом з ІЧ спектроскопією показали, що заміщення фосфору ванадієм і миш'яком приводить до зростання параметрів ґратки, що, в свою чергу, супроводжується зміною відстаней і перерозподілом електронної густини в XO_4^{3-} -аніонах. Виходячи з даних, отриманих за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, а також ЯМР, було встановлено, що збільшення відстані між іонами фосфору і кисню приводить до істотного збільшення іонної складової хімічного зв'язку, причому заряд перерозподілюється виключно між іонами кисню і відповідним елементом всередині XO_4^{3-} -аніону, не впливаючи на підґратку атомів металу.

Тетраэдрические замещения в структуре апатита являются на сегодня одной из актуальных задач апатитоведения. Как известно [1], электронная структура гидроксоапатита главным образом определяется тетраэдрической подрешеткой PO_4^{3-} , изоморфные замещения в которой позволяют целенаправленно управлять свойствами материалов. Ранее в работе [2] нами были проведены исследования влияния замещения PO_4^{3-} -групп на VO_4^{3-} на электронное строение и свойства гидроксоапатита кальция. Гидроксоапатит кальция, фосфатный тетраэдр в котором в различной степени замещался анионом VO_4^{3-} либо AsO_4^{3-} , являлся объектом исследований также в работах [3–7], в частности, в [3] исследован $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$, где $x = 0,3; 1,5; 3,0; 4,5; 6,0$, в [7] синтезирован и изучен $\text{Ca}_5(\text{P}_x\text{As}_{1-x}\text{O}_4)_3(\text{OH})$ с широким спектром значений x .

Однако в настоящее время научный интерес представляет изучение физико-химических свойств апатитов, в тетраэдрических подрешетках которых одновременно присутствуют анионы PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} и VO_4^{3-} . В связи с этим, целью данной работы являлось систематическое изучение влияния анионных замещений на атомную и электронную структуру апатитов смешанного состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_y(\text{AsO}_4)_z(\text{OH})_2$, где $x = 1, 2, 4$; $y = 1, 2, 4$;

$z = 1, 2, 4$ ($x + y + z = 6$) в зависимости от вариации аниона XO_4^{3-} , $\text{X} = \text{P/V/As}$, а также арсенатоапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$).

Методы исследования. В работе использовались методы инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Для получения ИК спектров образцы готовились в виде таблеток. Спектры пропускания регистрировались в области поглощения аниона XO_4^{3-} от 1600 см^{-1} до 400 см^{-1} на двухлучевом спектрофотометре “Specord M80” (область регистрации $4000\text{--}250 \text{ см}^{-1}$).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получены на фотоэлектронном спектрометре фирмы “JEOL” — “JSPM-4610” с использованием немонахроматического $\text{Mg K}\alpha$ ($1253,6 \text{ эВ}$) рентгеновского источника. Во время проведения эксперимента вакуум в аналитической камере составлял 10^{-7} Па, точность определения энергии связи электронов — $0,1 \text{ эВ}$. Исследуемые образцы арсенатоапатита и апатитов смешанного состава представляли собой дисперсный порошок, нанесенный на алюминиевую подложку. Для калибровки рентгеновских фотоэлектронных спектров с учетом заряда, скапливающегося на непроводящем образце во время эксперимента, на его поверхность был нанесен тонкий слой золота. Калибровка рентгеновских фотоэлектронных спектров проводилась по энергии связи Au 4f линии золота, что позволило получить достаточно высокую точность определения энергий связи электронов для элементов исследуемых образцов.

Спектры ЯМР регистрировались на спектрометре фирмы “Bruker” серии Avance 400 при комнатной температуре. ЯМР спектры были получены с вращением образца под магическим углом (MAS ЯМР) на частотах 10 и 15 кГц , что позволяет исключить эффекты, связанные с анизотропией и диполь-дипольным взаимодействием, но не исключает квадрупольные взаимодействия второго порядка. Для учета возможных влияний малого квадрупольного момента ядер ванадия на спектры ^{51}V MAS ЯМР были проведены измерения времен продольной и поперечной релаксации для статических образцов. Магнитное поле было выставлено по ^{13}C ЯМР спектру адамантана, который использовался в качестве внешнего стандарта для калибровки магнитного поля.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены ИК спектры поглощения исследуемых образцов в области частот $1400\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. На основании изменения относительной интенсивности отдельных групп особенностей с изменением состава исследуемого соединения и литературных данных для похожих соединений [3–6] можно однозначно определить положение различных групп колебательных мод ионов PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} . Количество колебательных мод в каждой группе может, соответственно, служить основанием для определения группы симметрии, которой обладает ион XO_4^{3-} , находясь в соединении. Так, свободный ион XO_4^{3-} обладает тетраэдрической симметрией и принадлежит к точечной группе T_d , соответственно нормальными модами тетраэдрического иона являются: ν_1 , симметричное P–O растяжение; ν_2 , O–P–O изгиб; ν_3 , P–O растяжение и ν_4 , O–P–O изгиб. Для неискаженного тетраэдра могут наблюдаться только ν_3 и ν_4 моды, ν_1 и ν_2 колебательные моды становятся активными в инфракрасной области при снижении симметрии ионов XO_4^{3-} вследствие влияния кристаллической решетки. Так как, находясь в решетке апатита, ион PO_4^{3-} должен обладать симметрией C_s , то возможными точечными группами, с которыми ионы PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} могут входить в соединение, являются C_s , C_{2v} , C_{3v} , D_{2d} и T_d [8]. Количество активных инфракрасных мод для возможных групп симметрии представлено в табл. 1.

Полосы поглощения для апатитов смешанного типа, соответствующие $\sim 1050 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 560 \text{ см}^{-1}$, относятся соответственно к ν_3 и ν_4 колебательным модам иона PO_4^{3-} (рис. 1).

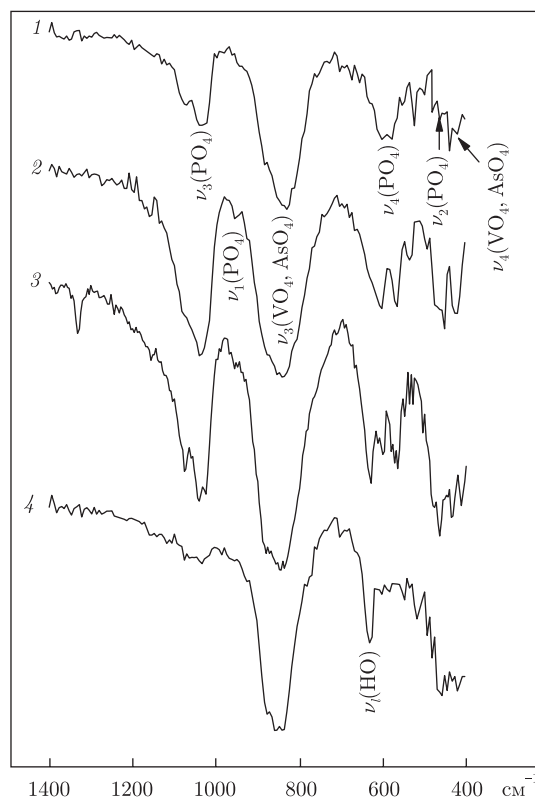


Рис. 1. Спектры ИК поглощения апатитов: 1 — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)_4(\text{AsO}_4)(\text{OH})_2$; 2 — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$; 3 — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_2$; 4 — $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$

В диапазоне $944\text{--}956\text{ см}^{-1}$ для всех исследуемых соединений наблюдается колебательная мода ν_1 , характерная исключительно для молекул, обладающих дипольным моментом, и колебания, соответствующие моде ν_2 , в диапазоне частот $452\text{--}470\text{ см}^{-1}$. Наличие для всех исследуемых соединений колебательных мод ν_1 и ν_2 свидетельствует о деформации тетраэдров XO_4^{3-} (см. табл. 1) и, таким образом, во всех исследуемых соединениях ионы XO_4^{3-} могут обладать точечной симметрией C_s , C_{2v} , C_{3v} , но не более высокой.

Традиционная ИК спектроскопия для данных соединений не позволяет однозначно говорить о количестве активных инфракрасных мод в каждой из подгрупп и, соответственно, о симметрии исследуемого иона. Так, колебательная мода ν_1 для PO_4^{3-} -аниона частично перекрывается с модой ν_3 для VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} -анионов, однако, заметный сдвиг ν_1 в сторону более низких частот с увеличением содержания ионов VO_4^{3-} и AsO_4^{3-} позволяет говорить [3]

Таблица 1. Возможные точечные группы и вибрационные моды для ионов PO_4^{3-} [8]

Точечная группа	Количество активных инфракрасных мод			
	ν_3	ν_1	ν_4	ν_2
T_d	1	0	1	0
D_{2d}	2	0	2	0
C_{3v}	2	1	2	1
C_{2v}	3	1	3	1
C_s	3	1	3	2

об увеличении расстояния P–O между атомами фосфора и кислорода в PO_4^{3-} -анионе с увеличением концентрации VO_4^{3-} - и AsO_4^{3-} -анионов. Изменение расстояния V–O между атомами ванадия и кислорода в VO_4^{3-} -анионе может быть обнаружено с помощью методики ядерного магнитного резонанса. Смещение изотропного пика в спектрах ЯМР, в общем случае, говорит об изменении магнитного экранирования ядер исследуемых элементов, что, в свою очередь, вызывается перераспределением электронной плотности между атомами данного соединения и свидетельствует об изменении характера химической связи. Согласно исследованиям Satoshi Hayakawa и др. [9], смещение изотропного пика, а, следовательно, и изменение электронной плотности на ядрах ванадия связано с изменением расстояний V–O в VO_4^{3-} -тетраэдрах. Так, в соответствии с их исследованиями, уменьшение изотропного сдвига ^{51}V MAS ЯМР спектра сопровождается практически линейным увеличением средней длины связи V–O. В спектрах, полученных для данных образцов (табл. 2, рис. 2, в), изотропный пик ванадия смещается в область более высоких частот с увеличением содержания анионов VO_4^{3-} и AsO_4^{3-} , что говорит о том, что с увеличением содержания VO_4^{3-} - и AsO_4^{3-} -анионов увеличивается расстояние между атомами ванадия и кислорода. Совместное увеличение расстояний V–O и P–O позволяет предположить, что внедрение ионов VO_4^{3-} и AsO_4^{3-} , изначально обладающих большим размером, приводит к увеличению параметров решетки и, как следствие, к увеличению расстояний в PO_4^{3-} -тетраэдре. Данное предположение подтверждается исследованиями [3], в которых наблюдалось увеличение параметров решетки с увеличением концентрации анионов VO_4^{3-} . Следует отметить, что на основании данных ЯМР, внедрение ионов AsO_4^{3-} , обладающих меньшим размером, приводит к меньшему увеличению расстояний V–O и P–O в тетраэдрах исследуемых соединений и, соответственно, к меньшему увеличению параметров решетки.

Как следует из изменения полуширины полосы поглощения моды ν_3 PO_4^{3-} -анионов (рис. 3) и данных ЯМР, увеличение параметров решетки сопровождается также и некоторым относительным изменением размеров внутри тетраэдров XO_4^{3-} в зависимости от относительной концентрации ионов соответствующего типа. В силу того, что ИК спектры поглощения тетраэдров VO_4^{3-} и AsO_4^{3-} существенно перекрываются, для определения степени искажения тетраэдров VO_4^{3-} были использованы спектры ^{51}V ЯМР, полученные для неподвижных образцов (см. табл. 2). По этим данным, а также на основании значений изотропных сдвигов ^{51}V , измеренных с помощью MAS ЯМР и величин лоренцевого уширения, связанных со временем спин-спиновой релаксации (табл. 3) соотношением $1/T_2 = \pi\Delta\nu$, оценены параметры анизотропии тензора химического сдвига ванадия для каждого из образцов (см. табл. 2). Небольшая величина анизотропии ($\Delta\sigma < 100$ м. д.) говорит о том, что ванадий во всех образцах находится в тетраэдрическом кислородном окружении типа Q_0 и имеет близкую к сферической симметрию тензора химического сдвига [10].

Таблица 2. Величина химического сдвига δ_{iso} (м. д.) и полуширина линий $\Delta\delta$ (м. д.) MAS ЯМР, а также ^{51}V $\Delta\sigma$ -CSA (для статических образцов)

Соединение	^{31}P		^{51}V			^1H	
	δ_{iso}	$\Delta\delta$	δ_{iso}	$\Delta\delta$	$\Delta\sigma$ -CSA	δ_{iso}	$\Delta\delta$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)_4(\text{AsO}_4)(\text{OH})_2$	4,53	1,52	-606,95	12,48	65	0,68	0,69
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$	4,17	1,89	-613,18	14,92	69	0,68	0,69
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_2$	4,03	1,70	-614,20	11,22	68	0,65	0,56
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_2$	3,63	1,48	-622,61	16,55	72	0,63	0,61
$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$	—	—	—	—	—	0,71	0,37

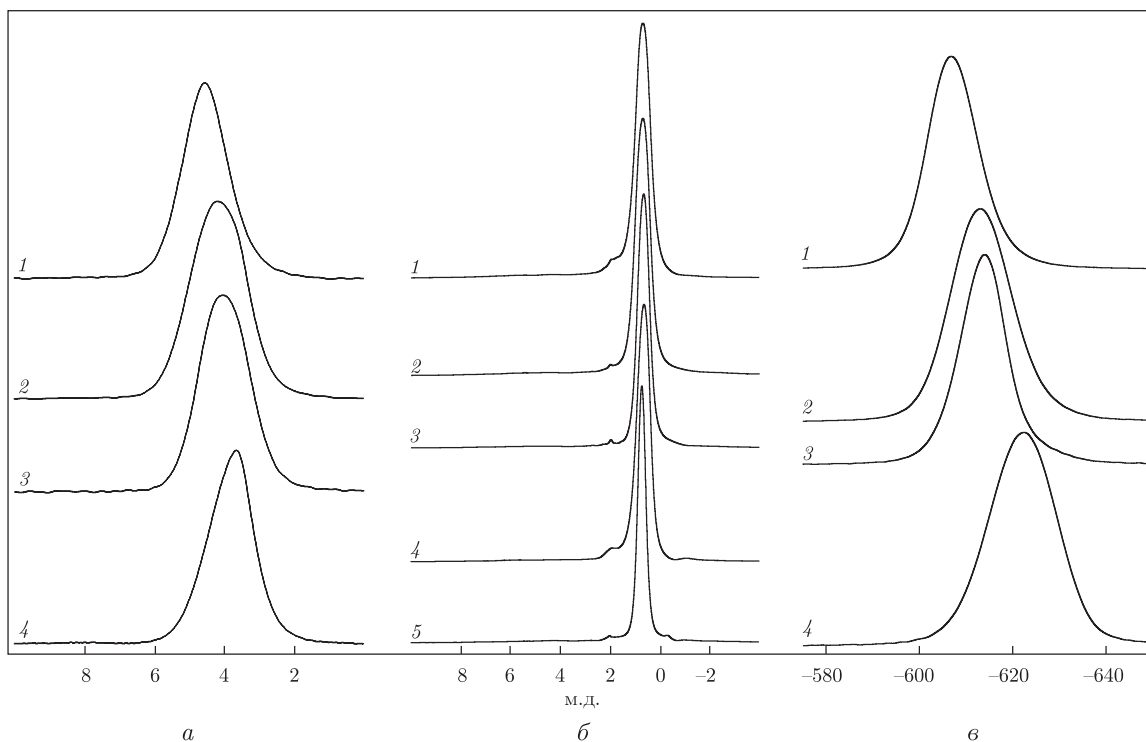


Рис. 2. Спектры MAS ЯМР ^{31}P (а), ^1H (б), ^{51}V (е) соединений: 1 — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)_4(\text{AsO}_4)(\text{OH})_2$; 2 — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$; 3 — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_2$; 4 — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_2$; 5 — $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$

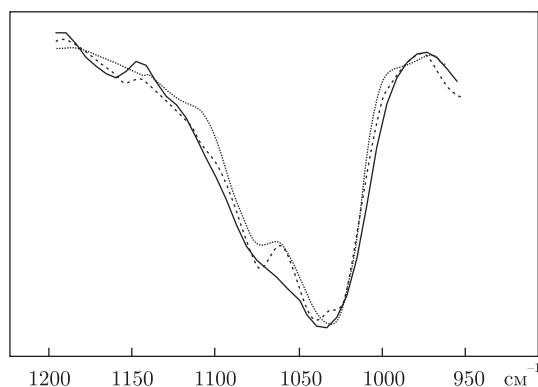


Рис. 3. Приведенные по интенсивности спектры ИК поглощения ионов PO_4^{3-} соединений: пунктирная линия — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)_4(\text{AsO}_4)(\text{OH})_2$; штриховая линия — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_2$; сплошная линия — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$

Параметр анизотропии в данном случае определяется различной степенью экранирования ванадия в зависимости от ориентации VO_4^{3-} -тетраэдров по отношению к внешнему магнитному полю. Так как, согласно данным РФС (табл. 4), заряд на кальции не изменяется, отличия в степени экранирования ванадия, возможно, могут объясняться изменением расстояний V—O внутри тетраэдра.

Таким образом, было установлено, что максимальное искажение VO_4^{3-} -тетраэдров наблюдается для соединения $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_2$. Дальнейшее увеличение степени

замещения ванадием, которое, как было показано в работе [3], сопровождается постепенным увеличением параметров решетки, приводит к уменьшению искажений как фосфатных (см. рис. 3), так и ванадиевых тетраэдров.

Относительно небольшие деформации тетраэдров XO_4^{3-} не могут, однако, служить объяснением существенного изменения полуширины спектров ядерного магнитного резонанса, полученных с вращением под магическим углом. Основываясь на значениях спин-спиновой релаксации, можно заключить, что полуширина линии MAS ЯМР в данном случае говорит о наличии близких неэквивалентных положений ядер фосфора и ванадия в структуре исследуемых соединений. Для того чтобы исключить возможность неравномерного распределения ионов PO_4^{3-} , что могло привести к взаимодействию соседних анионов и, соответственно, к уширению ИК полосы поглощения в одном из образцов, скрыв, таким образом, деформацию PO_4^{3-} -тетраэдров — для образцов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)_4(\text{AsO}_4)(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_2$, содержащих одинаковое количество PO_4^{3-} -ионов, были проведены измерения времен спин-спиновой релаксации на ядрах фосфора (см. табл. 3).

Так как времена релаксации для двух образцов практически совпадают, можно говорить о том, что полуширина ИК спектров соответствует относительной степени искажения PO_4^{3-} -ионов в образцах. В результате подобных замещений изменение полуширины ЯМР спектров не может объясняться и изменением степени кристалличности, так как максимальному значению для ванадия соответствует минимальное значение для ядер фосфора (см. табл. 2). Подобное уширение, по-видимому, можно объяснить поворотом тетраэдров XO_4^{3-} -анионов для того, чтобы дать им возможность занять максимальный объем в структу-

Таблица 3. Время продольной (T_1) и поперечной (T_2) релаксации на ядрах ванадия и фосфора исследуемых соединений

Соединение	V		P	
	T_1 , s	T_2 , μs	T_1 , s	T_2 , ms
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)_4(\text{AsO}_4)(\text{OH})_2$	3,9	357	31,9	19
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$	5,2	539	20,2	18
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_2$	6,1	639	34,1	19
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_2$	8,7	697	19,4	17

Таблица 4. Энергия связи (эВ) и ширина (в скобках, эВ) линий основных уровней атомов исследуемых соединений

Соединение	O1s	P2p	Ca2s	Ca2p _{3/2}	Ca2p _{1/2}	V2p _{3/2}	V2p _{1/2}	As3p _{3/2}	As3p _{1/2}
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)_4(\text{AsO}_4)(\text{OH})_2$	531,0 (2,8)	133,8 (2,2)	439,1 (3,8)	347,4 (2,4)	351,1 (2,2)	517,6 (2,4)	525,4 (3,2)	144,5 (3,1)	149,5 (3,6)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$	531,3 (2,6)	133,5 (2,2)	439,0 (3,8)	347,5 (2,2)	351,1 (2,2)	517,6 (2,2)	525,9 (3,8)	144,3 (3,0)	149,2 (3,4)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_2$	531,5 (2,2)	133,9 (3,2)	439,1 (4,0)	347,6 (2,4)	351 (2,8)	517,3 (3,0)	524,9 (3,0)	144,3 (3,2)	149,2 (3,8)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_2$	531,4	133,3 (2,4)	439,2 (4,7)	347,6 (2,1)	351,1 (2,5)	517,3		144,1 (3,8)	149,4 (4,2)
$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$	531,3 (1,8)	—	439,1 (3,8)	347,4 (2,4)	350,8 (2,4)	—	—	144,2 (3,2)	149,0 (3,2)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [1]	531,2 (2,0)	133,3 (2,4)	439,2	347,3 (2,0)	—	—	—	—	—
$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ [1]	530,1 (2,8)	—	438,7	346,8 (2,1)	350,5	517,0 (1,8)	—	—	—

ре. Соответственно, различные направления и величина поворотов тетраэдров и определяют совокупность возможных неэквивалентных положений данных элементов. Присутствие в равных пропорциях VO_4^{3-} - и AsO_4^{3-} -анионов в образце $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$ оказывает наибольшее влияние на степень упорядоченности структуры, откуда можно сделать предположение, что ионы AsO_4^{3-} , имея меньший размер в сравнении с VO_4^{3-} -ионом и занимая в структуре апатита промежуточное положение, увеличивают степень их воздействия друг на друга.

Согласно протонным спектрам ядерного магнитного резонанса (см. рис. 2, б), разупорядочение структуры сопровождается изменением химического сдвига сигналов протонов OH^- -групп исследуемых соединений, демонстрируя, таким образом, изменение величины магнитного экранирования ядер водорода. Минимальное магнитное экранирование протонов $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$ увеличивается с замещением ионов мышьяка как ионами ванадия, так и фосфора, достигая максимального значения для соединения $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)_4(\text{AsO}_4)(\text{OH})_2$. В связи с тем, что, по данным РФС, подобные замещения в пределах точности измерений практически не оказывают влияния на металлическую подрешетку, изменение экранирования протонов может говорить либо о слабом перераспределении заряда между ионами кальция и гидроксильной группой, недостаточном для регистрации методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, либо об изменении силы водородной связи $\text{OH} \cdots \text{OXO}_3$.

Предыдущие исследования [3], основываясь на смещении ИК моды, соответствующей OH^- -группе, говорят об увеличении водородной связи с увеличением содержания ионов ванадия для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$, $x = 0,3; 1,5; 3,0; 4,5; 6,0$. Существенное перекрытие либрационной моды OH^- -группы, принимающей для арсенатоapatита значение 632 см^{-1} , с ν_4 для PO_4^{3-} в апатитах смешанного состава не позволяет сделать однозначный вывод о ее смещении. Однако, в силу того, что водородная связь обычно сопровождается уменьшением магнитного экранирования ядер водорода OH^- -групп [11], увеличение магнитного экранирования протонов OH^- -групп, следующее из данных ^1H ЯМР, может говорить об уменьшении водородной связи $\text{OH} \cdots \text{OXO}_3$ с увеличением содержания ионов ванадия и мышьяка для апатитов смешанного состава.

Описанные выше изменения в структуре исследуемых соединений естественным образом оказывают влияние на их электронное строение. Так, данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (см. табл. 4), совместно с данными ЯМР, говорят о существенном перераспределении электронной плотности в зависимости от степени соответствующего замещения.

Смещение изотропного пика ^{31}P MAS ЯМР в сторону более высоких частот (см. рис. 2, а), а также увеличение энергии связи остовных электронов, находящихся на $2p$ -орбитали фосфора, как с увеличением содержания ионов мышьяка, так и с увеличением содержания ионов ванадия, говорит об уменьшении электронной плотности на фосфоре.

Так как рентгеновские фотоэлектронные спектры представляют собой суперпозицию сигналов со всей поверхности образца, изменение энергии связи остовного $1s$ -уровня кислорода не может однозначно свидетельствовать об изменении электронной плотности на кислороде в каком-либо отдельно взятом типе тетраэдров. Однако, учитывая тот факт, что энергия связи электронов остовных уровней кальция практически не изменяется для всех исследуемых соединений, можно предположить перенос заряда с фосфора на кислород PO_4^{3-} -тетраэдра. Подобное перераспределение электронной плотности говорит об уменьшении ярко выраженной ковалентной составляющей химической связи между фосфором

и кислородом, присущей гидроксоапатиту. Таким образом, подобный тип замещений приводит к заметному увеличению ионной составляющей химической связи P–O для замещений фосфора как ванадием, так и мышьяком, причем замещения ванадием оказывают существенно большее влияние на степень ионности химической связи. С увеличением содержания ионов VO_4^{3-} также происходит некоторое увеличение энергии связи остовных электронов, находящихся на $3p$ -орбитали мышьяка, что очевидно связано с увеличением параметров решетки и, как и в случае с фосфором, приводит к некоторому увеличению степени ионности химической связи.

Суперпозиции различных энергий связи в спектрах фотоэлектронной спектроскопии приводят к тому, что с увеличением концентрации анионов VO_4^{3-} наблюдается существенное увеличение полуширины $\text{O}1s$ остовного уровня кислорода. Это, по-видимому, обусловлено различной степенью ионности химической связи между ионами кислорода и ванадия с одной стороны, и ионами кислорода с фосфором и мышьяком с другой. Следовательно, электронная плотность на ионах кислорода зависит от типа тетраэдра, к которому он принадлежит, что, возможно, объясняется тем, что наряду с максимальным ионным радиусом ванадий обладает существенно отличающейся электронной конфигурацией. Участие в химической связи более локализованной $3d$ -орбитали ванадия приводит к тому, что с увеличением расстояния между ионами ванадия и кислорода степень перекрытия $3d$ -орбитали ванадия и $2p$ -орбитали кислорода уменьшается в существенно большей степени, чем перекрытие соответствующих орбиталей фосфора и мышьяка с кислородом, чем, по-видимому, и объясняется различие в степени ионности химической связи в тетраэдрах исследуемых соединений.

Энергия связи для электронов остовных уровней кальция при этом практически не изменяется для всех типов замещений, откуда следует, что перераспределение заряда происходит исключительно между атомами отдельного аниона и не затрагивает металлическую подрешетку.

Таким образом, было установлено, что замещение ионов фосфора ионами ванадия и мышьяка в структуре апатитов смешанного состава приводит к увеличению параметров решетки и изменению расстояний внутри тетраэдров. Показано, что на увеличение расстояний P–O в PO_4^{3-} -тетраэдре в гораздо большей степени влияет внедрение анионов VO_4^{3-} в структуру исследуемых соединений, что, по-видимому, объясняется изначально большим размером VO_4^{3-} . Отмечено, что подобные замещения хотя и приводят к некоторому изменению размеров исследуемых тетраэдров, гораздо большее влияние оказывают на пространственную топологию тетраэдрической подрешетки.

Сделано предположение об уменьшении водородной связи $\text{OH}\cdots\text{OXO}_3$ с увеличением содержания ванадия и мышьяка для апатитов смешанного состава.

Показано, что в апатитах смешанного состава заряд перераспределяется исключительно между подрешетками анионов, не затрагивая металлическую подрешетку. Перераспределение электронной плотности внутри аниона приводит к заметному увеличению ионной составляющей химической связи P–O для замещений фосфора как ванадием, так и мышьяком, причем замещения ванадием, в силу его электронного строения, оказывают существенно большее влияние на степень ионности химической связи.

1. Шпак А. П., Карбовский В. Л., Трачевский В. В. Апатиты. – Киев: ИД “Академперіодика”, 2002. – 414 с.
2. Shpak A. P., Karbovskii V. L., Kurgan N. A. et al. Electron structure of apatite-like compounds with isomorphic substitution in tetrahedral positions // Functional Materials. – 2005. – 12. – P. 1–5.

3. Boechat C. B., Eon J. G., Rossi A. M. et al. Structure of vanadate in calcium phosphate and vanadate apatite solid solutions // Phys. Chemistry. Chem. Physics. – 2000. – **2**. – P. 4225–4230.
4. Boechat C. B., Terra J. et al. Reduction by hydrogen of vanadium in vanadate apatite solid solutions // Ibid. – 2003. – **5(19)**. – P. 4290–4298.
5. Sugiyama S., Osaka T., Hashimoto T., Sotowa K.-I. Oxidative dehydrogenation of propane on calcium hydroxyapatites partially substituted with vanadate // Catalysis Letters. – 2005. – **103**. – P. 121–123.
6. Onda A., Ogo S., Kajiyoshi K., Yanagisawa K. Hydrothermal synthesis of vanadate/phosphate hydroxyapatite solid solutions // Materials Letters. – 2008. – **62**. – P. 1406–1409.
7. Zhu Y., Zhang X., Long F. et al. Synthesis and characterization of arsenate/phosphate hydroxyapatite solid solution // Ibid. – 2009. – **63**. – P. 1185–1188.
8. Adler H. H. Infrared spectra of phosphate minerals: symmetry and substitutional effects in the pyromorphite series // Amer. Mineralogist. – 1964. – **49**. – P. 1002–1015.
9. Hayakawa S., Yoko T., Sakka S. ^{51}V NMR studies of crystalline monovalent and divalent metal metavanadates // J. of Solid State Chem. – 1994. – **112**. – P. 329–339.
10. Lapina O. B., Shubin A. A., Khabibulin D. F. et al. Solid-state ^{51}V NMR for characterization of vanadium-containing systems // Catal. Today. – 2003. – **78**. – P. 91–104.
11. Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H. High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. – Oxford: Pergamon Press, 1966–1967. – V. 1, 2.

Институт металлофізики ім. Г. В. Курдюмова
НАН України, Київ

Поступило в редакцію 08.07.2009

V. L. Karbovskii, S. S. Smolyak, Yu. A. Zagorodniy,
Academician of the NAS of Ukraine **A. P. Shpak**

Design of the atomic structure and the electronic composition of triple tetrahedral lattices on the basis of calcium hydroxylapatite

A systematic study of the anionic tetrahedral substitution in hydroxyapatite structures is carried out with the aim of understanding the impact of anion exchange on the crystalline and electronic structure of these materials. Hydroxyapatites with variable PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} contents are characterized by XPS, NMR, and IR spectroscopy. IR and MAS NMR analyses indicate that the lattice parameters increase progressively as the substitution degree of phosphorus by vanadium and by arsenic increases. This leads to changes in distances of XO_4^{3-} -anions accompanied by the essential redistribution of electronic densities. By XPS and MAS NMR, it is established that an increase in the distance between phosphorus and oxygen results in an increase of the ionic component of the primary strongly pronounced covalent bond in hydroxylapatite, but the charge redistribution takes place only between oxygen and the appropriate chemical element inside of XO_4^{3-} and don't affect the metallic sublattice.