

Исследование индукционно-резонансного взаимодействия кластеров воды в минералах фторапатита методами поляризационной ИК и КР-спектроскопии

© В.М. Золотарев

Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: VM-Zolotarev@mail.ru

Поступила в редакцию 18.04.2018 г.

Методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) проведены поляризационные исследования колебательных спектров кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ в образцах монокристаллического фторапатита разных месторождений. Измерения ИК и КР-спектров проведены для двух ортогональных направлений внешнего возбуждающего поля: параллельно и перпендикулярно c -каналам в монокристаллах фторапатита. Интерпретация взаимодействия внешнего электромагнитного поля с кластерами воды, находящимися в микропустотах и микротрещинах кристалла, со структурными группами $\text{F} \dots \text{HO}$ апатита дана в рамках диполь-дипольного приближения. Показано, что это взаимодействие имеет индукционно-резонансный характер (метод ИК спектроскопии), обусловленный переносом колебательного возбуждения от групп $\text{F} \dots \text{HO}$ к кластерам $(\text{H}_2\text{O})_n$. Для метода КР-спектроскопии имеет место индукционный характер возбуждения кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ за счет передачи электронного возбуждения от групп $\text{F} \dots \text{HO}$.

DOI: 10.21883/OS.2018.08.46362.110-18

Введение

Исследованию воды в минералах, где вода не является структурным элементом, входящим в состав минерала, и присутствует только в малых количествах, уделяется большое внимание в силу той роли, которую ей приписывают в разных процессах генезиса Земли [1–3] и других планет Солнечной системы [4], а также космических объектов: спутников [5], астероидов [6] и метеоритов [7].

Одним из таких минералов является апатит — в нем молекулярная вода не входит в кристаллическую структуру, однако в кристалле может содержаться значительное количество нестехиометрической воды, которая наряду с другими примесями оказывает заметное влияние на свойства фторапатита. Вода в виде групп $\text{F} \dots \text{HO}$ присутствует в c -каналах кристаллического фторапатита, а в молекулярной форме $(\text{H}_2\text{O})_n$ — на границах роста кристаллитов, в субмикроскопических полостях и трещинах минерала апатита. Вода, присутствующая в апатите, который является основой костной ткани многих живых существ, играет важную роль, поддерживая стабильность механических свойств костной ткани при динамических нагрузках [8–11]. Поэтому изучение свойств разных типов молекул воды в апатите важно также для понимания регуляции ионного обмена и направленной диффузии небольших молекул вдоль c -каналов, расположенных в кристаллах апатита, где находятся гидроксильные группы и соседствующие с ними кластеры воды [12,13].

Изучение взаимовлияния разных по свойствам типов воды, у которых сильно отличаются электрооптические параметры (дипольный момент, поляризуемость), существен для расчетов, связанных с количественной

оценкой малых концентраций воды в рудах и минералах [1,14]. Особенно учет необходим в случаях, когда вода по стехиометрии не входит в состав минерала. Гидроксильные группы типа $\text{F} \dots \text{HO}$ и $\text{O} \dots \text{HO}$ имеют линейное строение и образуют комплексы, состоящие из несколько групп $\text{F} \dots \text{HO}(\text{HO})_n$ [15]. Олигомеры нестехиометрической воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ образуют небольшие кластеры (димеры, тримеры, тетрамеры и др.), которые имеют замкнутое циклическое строение [16,17]. У групп типа $\text{F} \dots \text{HO}$ и $\text{O} \dots \text{HO}$ с их линейным строением значения производной $(\partial\mu/\partial Q)^2$ от дипольного момента μ по нормальной координате Q (вдоль связи) и от поляризуемости α ($\partial\alpha_A/\partial Q$) отличаются в большую сторону от соответствующих параметров отдельных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ с циклическим строением. В результате этих отличий интенсивность взаимодействия различных типов воды с внешним электромагнитным полем будет разной по величине. Однако, например, когда гидроксил и кластеры воды образуют одну систему, в результате диполь-дипольного взаимодействия у кластеров будет индуцироваться дополнительный дипольный момент. В итоге интенсивность взаимодействия кластеров воды с внешним полем усилится. Кроме того, если колебания гидроксила и кластеров воды будут иметь одну симметрию типа A , а частоты колебаний совпадают, то допускается резонансное взаимодействие между такого типа колебаниями [18–21]. Следует отметить, что механизм индуктивно-резонансных безызлучательных переходов между электронными уровнями широко используется для изучения люминесценции в конденсированных средах, содержащих редкоземельные элементы [22–25].

Основная цель настоящей работы состояла в изучении поляризационными методами механизма колебательно-

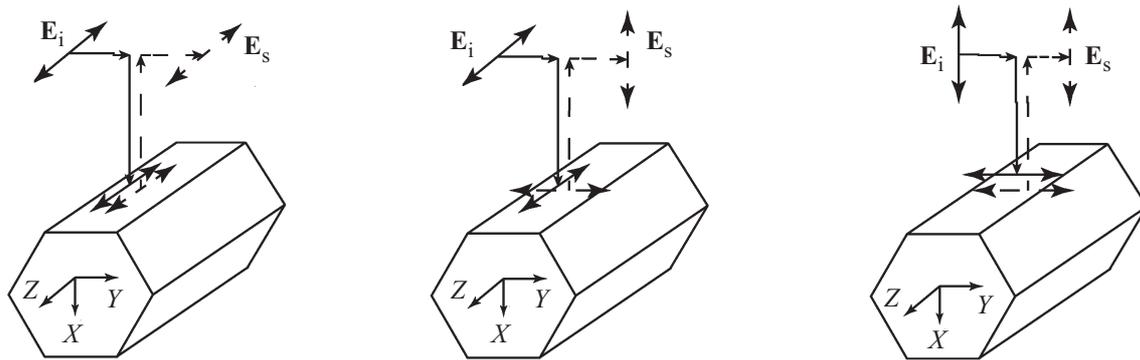


Рис. 1. Схема поляризационных измерений методом КР: $x(zz)-x$ (слева), $x(zu)-x$ (в центре), $x(yu)-x$ (справа). Вектор напряженности падающего линейно поляризованного излучения E_i , вектор напряженности рассеянного поляризованного излучения E_s .

го взаимодействия структурных групп типа $F..HO$, $O..HO$ и соседствующими с этими группами нестехиометрических малых кластеров воды $(H_2O)_n$, присутствующих в микротрещинах монокристаллов апатита ряда месторождений.

Образцы и аппаратура

Характеристики монокристаллов фторапатита для экспериментальных исследований представлены в табл. 1. Схема поляризационных измерений спектров КР монокристаллов фторапатита дана на рис. 1. Спектры КР были зарегистрированы в геометрии рассеяния назад на приборе LabRam HR800 с дифракционной решеткой 1800 lines/mm и апертурой $20 \mu m$. Для возбуждения КРС использовался He-Ne-лазер ($\lambda_{exc} = 632.8 \text{ nm}$). На образце под объективом $50\times$ ($NA = 0.5$) мощность лазерного излучения достигала 13 mW . Для разделения фоновых мод по симметрии осуществлялась съемка поляризованных спектров в геометриях $x(zz)-x$, $x(zu)-x$, $x(yu)-x$. Векторы напряженностей падающего (E_i) и рассеянного (E_s) излучения ориентированы по c -каналам с ОН-группами, положение которых совпадает с осью Z . Направление падающего и рассеянного света коллинеарно направлению оси X (рис. 1).

Использование в эксперименте монокристаллов позволяло проводить поляризационные измерения ИК и КР-спектров и анализировать влияние анизотропии фторапатита в области поглощения структурной воды на взаимодействие внешнего поля E с кластерами воды и группами типа $F..HO$, $O..HO$, ориентированных вдоль c -каналов. Обоснование наличия в кристаллах фторапатита структурно неупорядоченных маленьких кластеров воды с разной концентрацией базировалось на сопоставлении результатов измерений ИК и КР-спектров образцов фторапатита и кристаллического кварца, полученных из разных месторождений и разными методами (рис. 2, *a*). В работе [2] методом ИК спектроскопии с помощью дейтерирования показано, что нестехиометрическая вода в кристаллическом кварце присутствует пре-

имущественно в открытых трещинах и полостях. Присутствие в спектрах кварца [3,26] и апатита [27] одинаковых частот в области $4000-3000 \text{ cm}^{-1}$ позволяет сделать вывод о единой природе нестехиометрической воды в этих минералах. Существенно, что в ИК и КР-спектрах образцов (табл. 1) при смене поляризации внешнего излучения положение частот оставалось неизменным. Различие состояло преимущественно в интенсивности полос, что связано с разной концентрацией отдельных структурных элементов, образующих кластеры воды в кварце и фторапатите. Дополнительным подтверждением сказанного может служить совпадение частот в ИК и КР-спектрах в диапазоне $4000-3000 \text{ cm}^{-1}$ для образцов апатита разных месторождений (табл. 1), полученных независимо разными методами: поглощения, диффузного и зеркального отражения от плоской пластинки [27-29] (рис. 2, *b*). Спектр диффузного отражения [29] для удобства сопоставления преобразован с помощью функции Кубелки-Мунка [30]. Данные о ходе поглощения вычислялись из спектра зеркального отражения [28] плоской пластинки. Величина спектральной абсорбции слабо поглощающей пластинки толщиной d при условии $n \gg k$ в соответствии с выражением $A = 1 - T - R$ (T — пропускание, R — отражение пластинки) может быть получена [31] из формулы

$$A = \frac{(1 - R)[1 - \exp(-Kd)]}{1 - R^2 \exp(-2Kd)},$$

где K — бугеровский коэффициент поглощения, определяемый из соотношения $K = \frac{4\pi k}{\lambda}$, k — мнимая часть комплексного показателя преломления.

Из сопоставления кривых, приведенных на рис. 2, *b* и полученных тремя разными методами для разных образцов монокристаллического апатита, видна близость частот основных полос для сопоставляемых образцов. Кроме того, как видно из рис. 2, *b*, имеется хорошее сходство по частотам также и для порошка нанокристаллического гидроксилатапатита [32]. Сходство ИК спектров указывает на общую природу полос воды для сопоставляемых минералов в области $4000-3000 \text{ cm}^{-1}$.

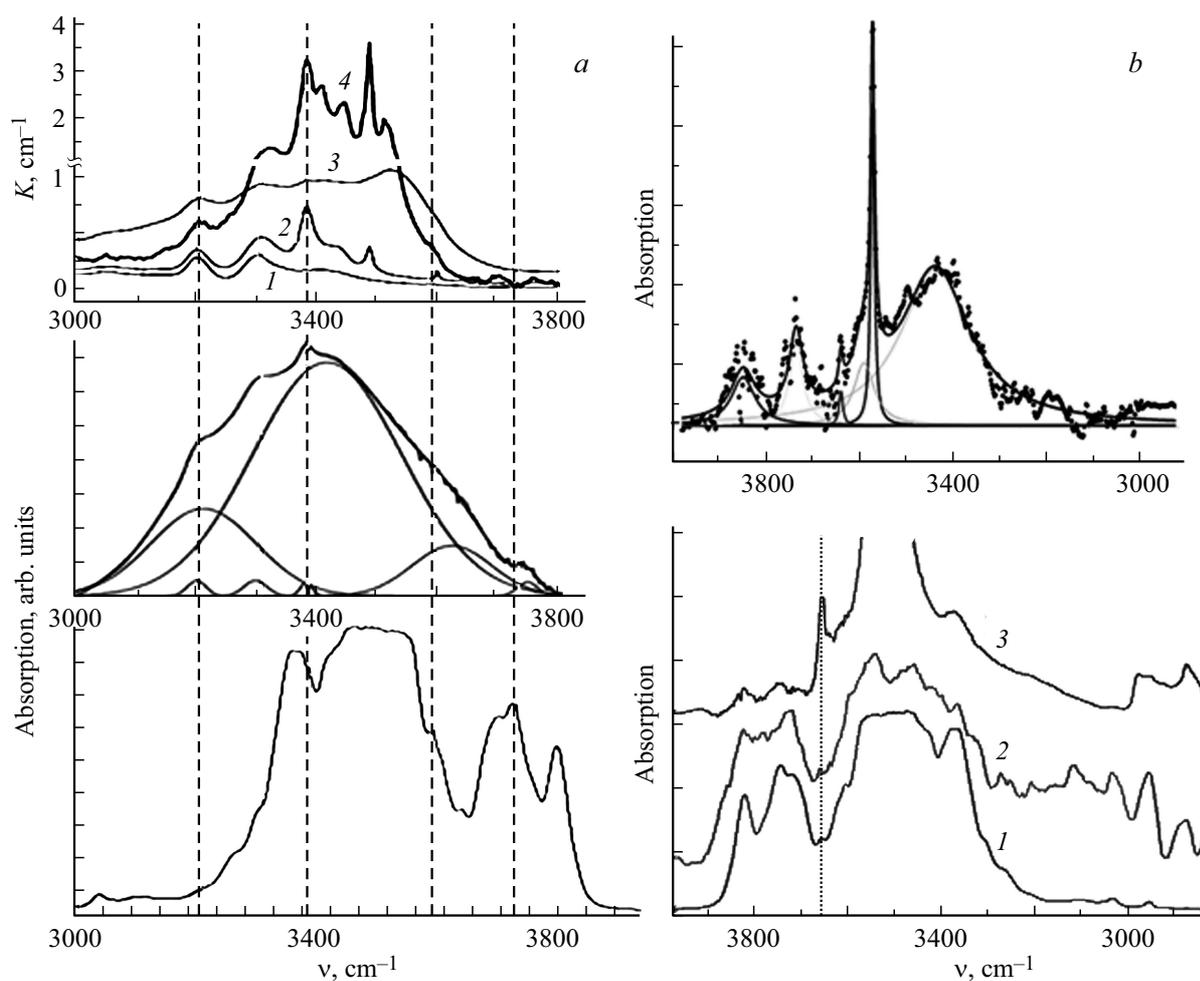


Рис. 2. (а) Инфракрасные спектры поглощения в области $4000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$: (вверху) различные (1–4) монокристаллы кварца [26]; (в центре) Кузнецихинское месторождение кварца, Урал, моделирование ИК спектра выполнено суперпозицией гауссовых линий [3]; (внизу) Хибинны, Кольский полуостров, образец 1S (табл. 1) [27]. (б) Инфракрасный спектр поглощения порошка гидроксилапатита [32] (вверху); ИК спектры фторапатита (табл. 1) в области $4000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, полученные методами: 1 — поглощение, образец 1S (толщина $\sim 2\text{ mm}$), $E \parallel c$ [27]; 2 — диффузное отражение (спектр обработан по формуле Кубелки–Мунка), образец 6S (порошок, фракция $20\text{--}125\text{ }\mu\text{m}$ [29]; 3 — зеркальное отражение, образец 5S, не ориентирован (тонкая пластинка) [28].

Таблица 1. Характеристики монокристаллов фторапатита

№	Название	Химический состав	Габитус и цвет	Происхождение
1S	Фторапатит	$\text{Ca}_{5,00}(\text{P}_{1,00}\text{O}_4)_3(\text{F}_{0,98}\text{OH}_{0,01}\text{Cl}_{0,01})$	Призматический, прозрачный	Россия, Хибинны, Кольский полуостров
2S	Фторапатит	$(\text{Ca}_{4,4}\text{Sm}_{0,30}\text{Mn}_{0,10}\text{Na}_{0,15}\text{Cs}_{0,05})_{\Sigma=5} \times ((\text{P}_{0,96}\text{Si}_{0,04})_{\Sigma=1})_3\text{F}_{1,00}$	Призматический, сине-зеленый, непрозрачный	Россия, Хибинны, Кольский полуостров
3S	Карбонат фторапатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$	Призматический, темно-серый полупрозрачный	Россия, Прибайкалье, Слюдянка
4S	Фторапатит	$\text{Ca}_{5,00}(\text{P}_{1,00}\text{O}_4, \text{CO}_3)_3(\text{F}_{0,90}\text{OH}_{0,1})$	Таблитчатый, облитерированный, прозрачный	Россия, Апатиты, Кольский полуостров
5S	Фторапатит	$\text{Ca}_{5,00}((\text{P}_{0,98}\text{Si}_{0,01}\text{S}_{0,01})\text{O}_4)_3\text{F}_{1,00}$	Pale yellow short hexagonal prism	Cerro de Mercado mine, Durango Mexico [28]
6S	Фторапатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Particle Size $20\text{--}125\text{ }\mu\text{m}$	Canada, Ontario, Lanark County, Perth [29]

Результаты эксперимента

Данные ИК спектроскопии

При получении ИК спектра монокристалл апатита ориентировался относительно ортогональных осей XYZ . Направление падающего пучка соответствовало оси X , вектор E поляризованного излучения поочередно ориентировался вдоль оси Z , а затем вдоль оси Y . Инфракрасные спектры пропускания образцов апатитов в диапазоне $5000\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ были получены на ИК фурье-спектрометре TENSOR 27 фирмы Bruker с разрешением 2 cm^{-1} для диафрагмы 2 mm при 500 сканах в поляризованном излучении. Использовались дифракционные поляризаторы 1200 и 600 lines/mm на подложках CaF_2 и пленке из полиэтилена. Особенность спектров, полученных для двух образцов $1S$ и $2S$ (табл. 1), состояла в сильном дихроизме. Эта зависимость для образца $1S$ отображена в диапазоне $4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ на рис. 3. В обоих случаях поглощение излучения при $E \parallel Z$ ($Z \parallel c$) значительно превышало поглощение при $E \perp Z$, однако форма контура сложной полосы в диапазоне $4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ практически оставалась неизменной. Причем полоса 3539 cm^{-1} , относящаяся к группе $F\text{..HO}$, имеет наи-

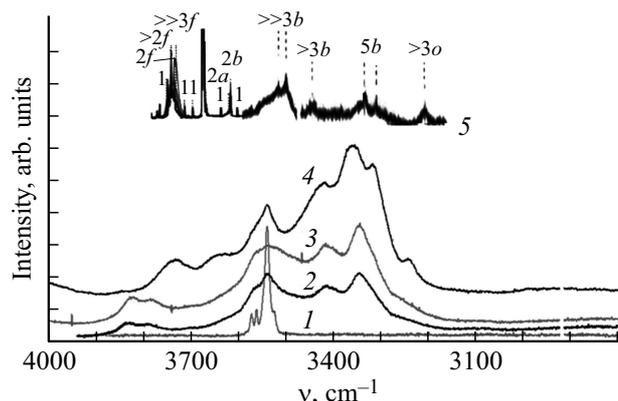


Рис. 4. Спектры КР монокристаллов фторапатита $1S$ (1), $3S$ (2), $4S$ (3), $2S$ (4) в области $4000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ для конфигурации поляризатор–анализатор $x[z z] - x$, толщина образца 2 mm , $E \perp c$; 5 — спектр кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2\text{--}5$), полученных охлаждением паров воды в смеси с благородными газами He , Ne/He , Ar/He [33], числа над кривой означают размерность кластера n , буквенные обозначения полос: b — связь $\text{OH}\text{..O}$, f — свободная группа OH , a — акцептор, o — деформационный обертоны.

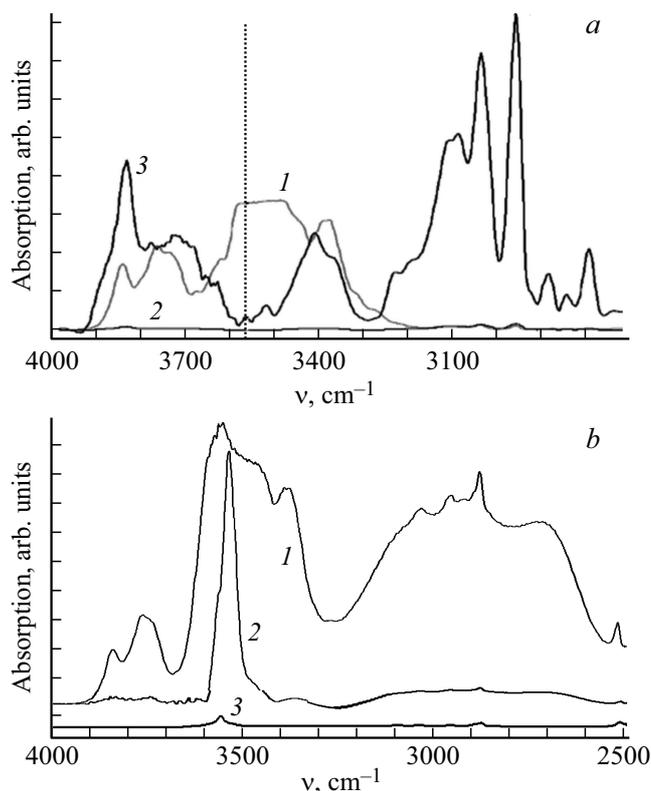


Рис. 3. (а) Инфракрасные спектры поглощения фторапатита, образец $1S$, в области $4000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$: 1 — $E \parallel c$, толщина образца $\sim 2\text{ mm}$; 2 — $E \perp c$; 3 — $E \parallel c$, $\times 50$ масштабирование шкалы ординат. В области $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ видны сильные полосы углеводородов. (б) Инфракрасные спектры поглощения фторапатита, образец $4S$, в области $4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$: 1 — $E \parallel c$, толщина образца 2 mm ; 2 — $E \parallel c$, толщина образца $20\text{ }\mu\text{m}$; 3 — толщина образца 2 mm , $E \perp c$.

большой дихроизм, что хорошо видно при растяжке спектра, полученного при $E \perp Z$ (рис. 3, а). Сильное различие в интенсивностях полос для спектров в положениях $E \parallel Z$ и $E \perp Z$ свидетельствует о сильном влиянии группы $F\text{..HO}$, ориентированной параллельно оси c кристалла, на поглощательную способность кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$, ассоциированных с этой группой. Поскольку ИК поглощение пропорционально $(\partial\mu/\partial Q)^2$, то судя по интенсивности ИК спектров, этот параметр намного больше для спектра с ориентацией $E \parallel Z$ по сравнению с ориентацией $E \perp Z$. Кроме того, сходство сопоставляемых поляризованных ИК спектров монокристалла и не ориентированных частиц порошка гидроксилapatита [32] подтверждает ранее сделанный вывод, основанный на независимости набора частот от направления вектора E внешнего излучения, что кластеры воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ в образце $1S$ не имеют преимущественной ориентации в порах и трещинах, т.е. распределены изотропно.

Наличие дефектов и примесей в кристалле апатита приводит к образованию связей типа $\text{Me}\text{..OH}\text{..F}$, где $\text{Me} = \text{Li}$, K , Na , Mn и др., что вызывает отклонение линейной группы $F\text{..HO}$ от исходного положения, совпадающего с направлением оси c . В результате дихроизм полосы 3539 cm^{-1} становится заметно меньше, что характерно для ИК спектра образца $2S$, в котором присутствует много примесей (рис. 3, б).

Данные КР-спектроскопии

Спектры КР в диапазоне $4000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ были получены с использованием поляризованного излучения в рамках схемы рис. 1 для четырех монокристаллов фторапатита $1S\text{--}4S$ (табл. 1). Усредненные по разным точкам образца данные для частот образцов $1S\text{--}4S$ представлены на рис. 4 и в табл. 2, где проведена интерпретация

Таблица 2. Сопоставление основных полос в ИК и КР-спектрах $(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ в монокристаллах (образцы 1S–4S) с данными эксперимента, полученными для кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2–5$ методом низкотемпературной матричной изоляции

Наши данные (КР)	КР [33]		ИК [34]	ИК [32]	ИК [12]
	ν, cm^{-1}	отнесение полос	ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}	
3924 осл		1f		3642, 3737, 3866	
3845–3825 ср			2n, 3n		3925–3901
			2n		3857–3802
3780 ср			2n		3754
3735	3730	2f	2n		3731
	3721	>2f	3n		
	3711	≥3f			
	3657	1			
3634 ср	3651	2a			3673
3616 пл	3606	2b*	4n		
3570 ср					
	3602	2b		3526–3598	
3562 с					
	3548	3b(IR-w)			
3540 ос					
	3533	3b(IR)			
3526 ср					
	3506	≥3b	5n		
	3491	3b			
	3438	>3b(4b?)			3442–3432
3416 с	3401	4b(IR)		3420–3450	
	–	>3b(5b?)			
3360–3346 ос	3355	5b(IR)			
	3347	4b*			
3316 с	3334	4b			3323
	3310	5b		3237–3263	
3244 ср	3214	>3o			3231
3158 сл	3153	1o			
	3121	≥3b			
3076 сл					
2940–2840 диф			$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=5}$	2940	
2660 ср			$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=4}$		
2386 ср			$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=3}$		

Примечание. Обозначения: b — для связи OH...O, f — для свободной группы OH, a — для акцептора, o — для деформационного обертонa, * — „горячие“ переходы, (IR) — активность колебаний в ИК спектре. Обозначения интенсивностей полос: ос — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, осл — очень слабая, пл — плечо, диф — диффузная.

полос в рамках кластерной схемы строения воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ в соответствии с литературными данными [33,34].

Особенность спектров КР в диапазоне $4000–3000 \text{ cm}^{-1}$ заключалась в значительном различии интенсивностей (I) полос для компонент излучения, рассеянного в ортогональных направлениях (I_{zz} и I_{zy}) и (I_{yy} и I_{yz}) соответственно вдоль и поперек c -каналов образца (рис. 5). В первом положении (I_{zz} и I_{zy}) ось поляризатора параллельна оси Z (анализатор соответственно направлен по осям Z и Y). Во втором положении (I_{yy} и I_{yz}) ось поляризатора параллельна Y (анализатор соответственно направлен по осям Y и Z) (рис. 1). Так же как и в ИК спектрах, наиболее интенсивные полосы в спектрах КР для всех образцов наблюдались при $\mathbf{E} \parallel Z$, т.е. для компоненты рассеянного излучения I_{zz} . Наибольшие изменения в форме спектра наблюдались в окрестности

полосы 3539 cm^{-1} . Интенсивности I_{zy} и I_{yz} этой полосы были всегда меньше, чем I_{zz} и I_{yy} (рис. 5). Поскольку $I \sim (\partial\alpha/\partial Q)^2$, то на основании поляризованных спектров КР можно заключить, что для элементов тензора поляризуемости колебаний, которым отвечает полоса 3539 cm^{-1} , выполняется следующее соотношение:

$$|\alpha_{zy}| < |\alpha_{yy}| < |\alpha_{zz}|.$$

Степень деполяризации $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$ рассеянного излучения для рассмотренных двух положений поляризатор–анализатор (0° и 90°) относительно направления c -каналов образца определяется соответственно из соотношений

$$\rho = I_{zy}/I_{zz}, \quad \rho = I_{yz}/I_{yy}.$$

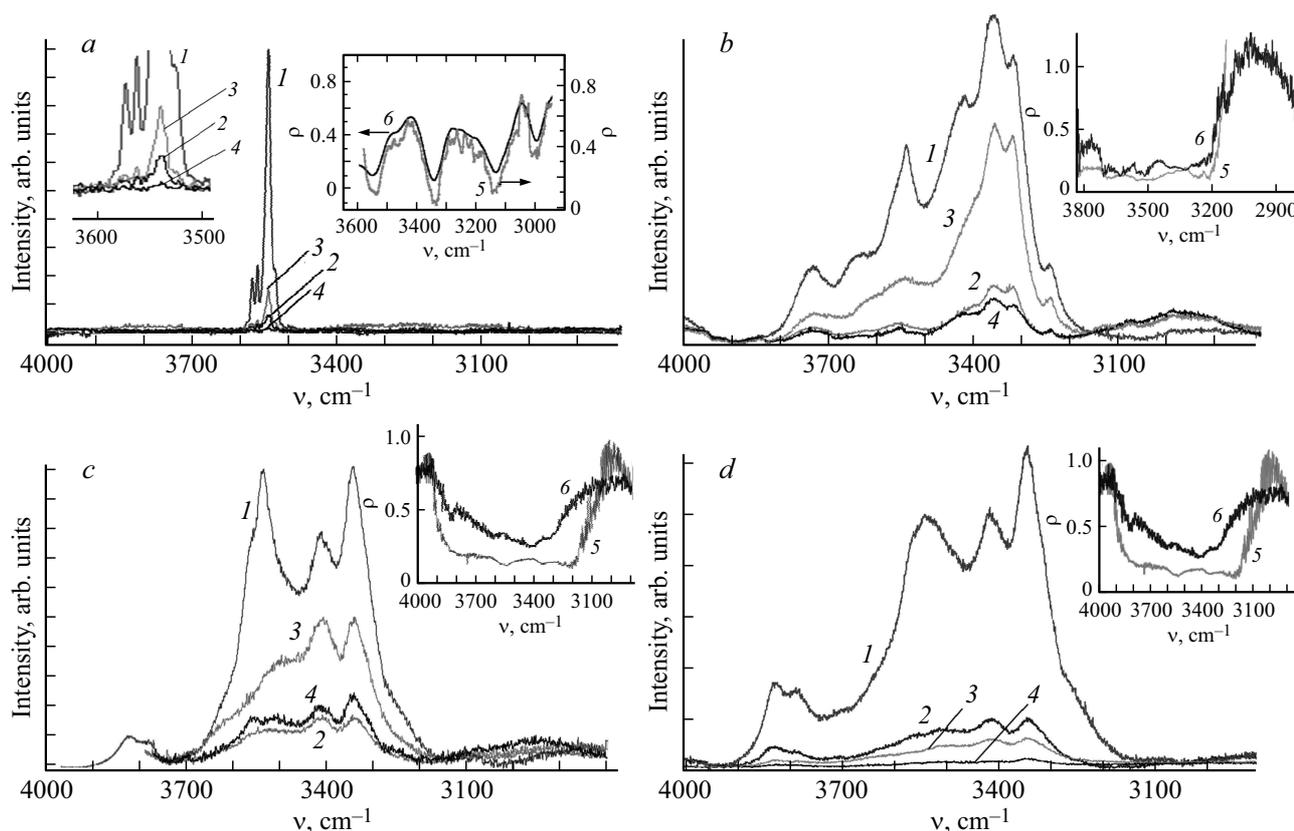


Рис. 5. Спектры КР (1–4) и степень поляризации ρ (5, 6) монокристаллов фторапатита (a) 1S (слева на вставке для наглядности дан спектр с масштабированием обоих шкал), (b) 3S, (c) 4S, (d) 2S в области $4000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ для конфигураций поляризатор–анализатор $x[zz]-x$ (1), $x[zy]-x$ (2), $x[yu]-x$ (3), $x[yz]-x$ (4); $\rho = \frac{I_{\{x[zy]-x\}}}{I_{\{x[zz]-x\}}}$ (5), $\rho = \frac{I_{\{x[yz]-x\}}}{I_{\{x[yu]-x\}}}$ (6).

Степени деполаризации ρ образцов 1S–4S представлены на рис. 5. Из теории [18–21] следует, что если падающее излучение линейно поляризовано, то для $\rho \leq 3/4$ соответствующая линия в спектре считается „поляризованной“ и данное колебание является симметричным. Если $\rho \geq 3/4$, соответствующая линия в спектре считается „неполяризованной“ и колебание является несимметричным. Из рис. 5 видно, что в центральной части диапазона $4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ параметр ρ для геометрии I_{zy}/I_{zz} меньше, чем для геометрии I_{yz}/I_{yy} . Это указывает, что колебания ν_1 группы F...HO, имеющие A-симметрию, более активно возбуждают симметричные колебания кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$. Примечательно, что параметр ρ для полосы 3539 cm^{-1} , соответствующей группе F...HO, для всех четырех образцов апатита меньше, чем параметр ρ для наиболее интенсивной полосы 3350 cm^{-1} кластерной воды (табл. 3). В табл. 3 для сопоставления приведены также величины ρ для жидкой воды [35,36].

При рассмотрении табл. 3 видно, что для полосы 3539 cm^{-1} наблюдается корреляция между величиной ρ и полушириной $\Delta\nu$ этой полосы: увеличение $\Delta\nu$ приводит к росту ρ . Это указывает, что примеси и дефекты кристаллической решетки апатита приводят к понижению A-симметрии колебания ν_1 группы F...HO.

Для диапазонов $4000\text{--}3750$ и $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ значения $\rho > 3/4$, что указывает на E-симметрию колебаний в этих областях. Полосы в области $4000\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ относятся к антисимметричным колебаниям свободных гидроксидов [34,35]. Диффузная полоса $2960\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ шириной $\approx 300\text{ cm}^{-1}$ относится к комплексу гидроксония типа $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ [37–40]. Интенсивность этой полосы наибольшая для I_{yz} (вектор напряженности возбуждающего излучения $E \perp Z$), что связано с ориентацией этого комплекса относительно c-каналов апатита.

Обсуждение результатов

Изменения интенсивностей полос ИК и КР-спектров в области валентных колебаний воды в кристаллическом апатите можно объяснить исходя из схемы взаимодействия системы двух разных типов осцилляторов (диполей) D (донор) и A (акцептор) с высокочастотным внешним электрическим полем E [18–21]. Осцилляторы D и A характеризуются системой перекрывающихся основных колебательных уровней. Осциллятор D имеет относительно узкую ширину основного уровня, а осциллятор A имеет систему широких перекрывающихся уровней. Электрооптические свойства осцилляторов D

Таблица 3. Степень деполяризации ρ в КР-спектре полос 3539 (группа F...HO) и 3350 cm^{-1} (пентамер воды) для минералов фторапатита и жидкой воды

Образцы	1S		2S		3S		4S		вода [36]		вода [35]	
	3539	3350	3539	3350	3539	3350	3539	3350	3500	3200	3410	3258
$E \parallel Z$	0.07 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.08	0.16	0.11	0.15	0.14	0.16				
$E \perp Z$	0.13 ± 0.05	0.24 ± 0.05	0.15	0.20	0.66	0.47	0.46	0.43				
$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	13	47	47	50–80	25–35	49	≈ 70	96	0.4	0.13	0.14	0.09

Примечание. Полуширины $\Delta\nu$ полос 3539 и 3350 cm^{-1} были получены путем разложения результирующего контура КР-спектров на составляющие с помощью программы OriginPro 8.

и А заметно различаются: $\mu_D \gg \mu_A$, $\partial\mu_D/\partial Q > \partial\mu_A/\partial Q$, $\alpha_D \gg \alpha_A$, $\partial\alpha_D/\partial Q > \partial\alpha_A/\partial Q$. Осцилляторы D (группа F...HO) фиксированы внутри *c*-каналов, их направление совпадает с осью Z, которая параллельна *c*-каналам в кристалле апатита. Осцилляторы А (кластеры H_2O_n циклического типа) хаотически распределены в виде ассоциатов (включающих осцилляторы D), которые находятся в небольших порах с размерами 1–5 nm. Динамика взаимодействия системы, состоящей из осцилляторов D и А, с внешним полем E сопровождается передачей колебательного (ИК спектроскопия) и электронно-колебательного (КР-спектроскопия) возбуждения от осцилляторов типа D, более активно взаимодействующих с полем, к осцилляторам А, а от них далее к периферийным осцилляторам всего кластера. Такое диполь-дипольное взаимодействие осцилляторов D и А будет сопровождаться посредством индукционного механизма дополнительной поляризацией диполей типа А в силу различия в поляризуемости ($\alpha_D > \alpha_A$) соседствующих диполей. Следствием этого у диполей типа А возрастут дипольные моменты μ_A и поляризуемости α_A , а вместе с ними увеличатся производные $\partial\mu_A/\partial Q$ и $\partial\alpha_A/\partial Q$, что приведет к усилению взаимодействия диполей А с внешним полем E. Выключение диполя D из взаимодействия с диполями А будет приводить к ослаблению взаимодействия поля с диполями А, в итоге интенсивность полос диполей А в ИК и КР-спектрах будет уменьшаться. В методе ИК спектроскопии полное „выключение“ диполя D из взаимодействия с диполями А возможно путем поворота поляризатора на 90° от исходного положения (E направлено параллельно *c*-каналам).

Для метода КР-спектроскопии „выключение“ диполя D возможно только частично, поскольку три главные составляющие α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} матрицы поляризуемости α_D не равны 0. Однако, поскольку для группы F...HO в силу осевой симметрии $\alpha_{zz} \gg \alpha_{xx} \approx \alpha_{yy}$, изменение направления вектора E возбуждающего лазерного излучения от Z на 90° дает, например, для образца 3S изменение регистрируемого сигнала до 7 раз (рис. 5). Существенно отметить, что интенсивности I_{zz} для основных полос 3539 и 3350 cm^{-1} в спектрах образцов 2S–4S близки (рис. 5), т.е. происходит выравнивание этих компонент в результате индукционного взаимо-

действия диполей D и А. Напротив, для I_{yy} , как и следовало ожидать исходя из схемы индукционного взаимодействия диполей D и А, такой эффект в тех же спектрах отсутствует.

Для метода ИК спектроскопии усиление сигнала при повороте поляризатора от направления оси Z на 90° превышает 50 раз, что заметно больше, чем для метода КР-спектроскопии. Это усиление взаимодействия группы F...HO и кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ связано в рамках метода ИК спектроскопии с дополнительным влиянием резонанса Ферми, поскольку для этого выполняются необходимые условия: совпадение частот взаимодействующих молекулярных группировок, одинаковая симметрия колебаний и ассоциация группировок [18–21].

Независимым подтверждением рассмотренной схемы индукционного взаимодействия диполей D и А могут служить данные, касающиеся степени деполяризации спектров КР. Из табл. 3 можно заметить, что для всех исследованных образцов величина ρ наименьшая при $E \parallel Z$, что соответствует параллельности вектора E направлению наибольшего изменения величины $\partial\alpha_D/\partial Q$ ($\alpha_D = \alpha_{zz}$). В этом случае в соответствии с минимальным значением величины ρ возбуждаются преимущественно симметричные колебания кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$. При смене направления напряженности поля на $E \perp Z$, т.е. при параллельности вектора E направлению изменения величины $\partial\alpha_A/\partial Q$ ($\alpha_A = \alpha_{yy}$), ρ увеличивается, что соответствует преимущественно возбуждению антисимметричных колебаний кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$. Причина этих особенностей возбуждения разных колебаний связана с тем, что при $E \parallel Z$ индукционно усиливаются симметричные колебания кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, поскольку для этого направления E колебания группы F...HO (диполь D) также симметричны (имеют А-симметрию). Для ориентации поля $E \perp Z$ колебания группы F...HO носят смешанный характер, т.е. возбуждаются А и Е колебательные моды этой группы, что в свою очередь индуцирует как симметричные, так и антисимметричные колебания кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$. Следует отметить, что для двух ориентаций $E \parallel Z$ и $E \perp Z$ в области 4000–3100 cm^{-1} значения $\rho < 3/4$. Для этих ориентаций E относительно оси Z в центре полос 3539 и 3350 cm^{-1} значения ρ достигали минимумов ($E \parallel Z$) и

максимумов ($E \perp Z$) на фоне общего глобального минимума кривой ρ . Причина такого поведения ρ связана с большим количеством (более 9, рис. 5) перекрывающихся колебательных мод кластеров $(H_2O)_n$, а также с большей активностью симметричных колебаний по сравнению с антисимметричными.

Противоположным примером может служить одиночная диффузная полоса (ширина $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$) с центром около 2950 cm^{-1} . В случае ориентации $E \parallel Z$ для образцов 2S–4S для этой полосы величина $\rho > 3/4$. При $E \perp Z$ интенсивность полосы 2950 cm^{-1} для образцов 2S–4S становится заметно сильнее, а ρ уменьшается до значений $< 3/4$ (рис. 5). Полоса 2950 cm^{-1} относится к колебаниям комплекса гидроксония с кластером воды $H_3O^+(H_2O)_n$ [37–40]. Характер степени деполяризации полосы 2950 cm^{-1} в спектрах КР указывает на ориентацию комплекса $H_3O^+(H_2O)_n$ относительно c -каналов апатита и высокую активность антисимметричной моды комплекса. Для ориентаций $E \parallel Z$ и $E \perp Z$ в окрестности 2950 cm^{-1} в спектрах КР, исходя из анализа значений ρ , по преимуществу возбуждаются антисимметричные и симметричные моды комплекса $H_3O^+(H_2O)_n$ соответственно.

Заключение

Методами ИК и КР-спектроскопии проведены поляризационные исследования колебательных спектров кластеров $(H_2O)_n$ в образцах монокристаллического фторапатита разных месторождений. Показано, что особенности взаимодействия внешнего электромагнитного поля и кластеров нестехиометрической воды $(H_2O)_n$ с группами F...HO, находящимися внутри c -каналов апатита, могут быть объяснены в рамках диполь-дипольного приближения. Показано, что это взаимодействие имеет индукционно-резонансный характер, обусловленный переносом колебательного (метод ИК спектроскопии) и электронно-колебательного (метод спектроскопии КР) возбуждения от групп F...HO, которые активно взаимодействуют с внешним полем, к кластерам $(H_2O)_n$. Из приведенных данных следует, что количественный анализ воды в минералах со структурой типа апатита должен учитывать влияние групп типа F...HO на поглощающие и рассеивающие свойства нестехиометрической воды $(H_2O)_n$, находящейся в микротрещинах минералов.

Полученные результаты могут быть использованы при создании оптических сред, обеспечивающих более эффективное взаимодействие внешнего излучения с рабочими центрами, путем введения в среду подходящих примесей, способных активировать рабочие центры с учетом рассмотренного в работе механизма возбуждения.

Исследования спектров КР проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ „Оптические и лазерные методы исследования вещества“. Приношу благодарность Д. Панькину за измерения спектров КР апатитов и обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Sheng Y.M., Gong B., Li W.C., Xia M. // *Sci. China. Earth Sci.* 2016. V. 59. P. 901–909. doi 10.1007/s11430-016-5281-0
- [2] Смирнов С.З., Томас В.Г., Соколова Е.Н., Курпьянов И.Н. // *Геология и геофизика*, 2011. Т. 52. № 5. С. 690–703.
- [3] Штенберг М.В., Изуменцева М.А., Быков В.Н. // *ЛИТОСФЕРА*, 2010. № 4. С. 152–156.
- [4] Grundy W.M., Young L.A., Spencer J.R., et al. // *Icarus*. 2006. V. 184. P. 543–555.
- [5] Staby E., Koch-Muller M., Forster Hans-Jurgen, Wirth R., Rhede D., Schreiber A., Schade U. // *Meteor. Planet. Sci.* 2016. P. 1–17. doi 10.1111/maps.12598
- [6] Robinson K.L. Water in evolved lunar rocks. PhD dissertation. University of Hawai. 2015.
- [7] Warner B.D., Harris A.W., Pravec P. // *Icarus*. 2009. V. 202. P. 134–146.
- [8] Boctor N.Z., Alexander C.M.O'D., Wang J., Hauri E. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. P. 3971–3989.
- [9] Wilson E.E., Awonusi A., Morris M.D., Kohn D.H., Tecklenburg M.M.J., Beck L.W. // *J. Bone and Mineral Res.* 2005. V. 20. P. 625–634.
- [10] Rey C., Combes C., Drouet C., Glimcher M.J. // *Osteoporosis International*. 2009. V. 20. N 6. P. 1013–1021. doi 10.1007/s00198-009-0860-y
- [11] Аврунин А.С., Денисов-Никольский Ю.И., Докторов А.А., Кривосенко Ю.С., Самоиленко Д.О., Павлычев А.А., Шубняков И.И. // *Травм. и ортопед. России*. 2015. Т. 3. С. 37.
- [12] Soejoko D.S., Sari Y.W., Dewi S.U., Nurizati, Dahlan K., Atmadja D.S. // *J. Med. Phys. Biop.* 2014. V. 1. N 1. P. 2–7.
- [13] Pasteris J.D., Yoder C.H., Wopenka B. // *Amer. Mineralogist*. 2014. V. 99. N 1. P. 16. doi 10.2138/am.2014.4627
- [14] Wilson E.E., Awonusi A., Morris M.D., Kohn D.H., Tecklenburg M.M.J., Beck L.W. // *Biophys. J.* 2006. V. 90. P. 3722–3731. doi 10.1529/biophysj.105.070243
- [15] Karen L. Wang, Youxue Zhang, Fabian U.N. // *Amer. Mineralogist*. 2011. V. 96. P. 1392. doi 10.2138/am.2011.3756
- [16] Freund F., Knobel R.M. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977. V. 11. P. 1136–1140.
- [17] Ceponkus J., Engdahl A., Uvdal P., Nelander B. // *Chem. Phys. Lett.* 2013. V. 581. P. 1–9.
- [18] Lenz A., Ojamale L. // *J. Phys. Chem. A*. 2006. V. 110. P. 13388–13393.
- [19] Banwell C.N. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. McGraw-Hill, 1983. Перевод: Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
- [20] McHale J.L. *Molecular Spectroscopy*. Prentice Hall, 1999. 463 p.
- [21] Вилков Л.В., Пентин Ю.А. *Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия*. М.: Высшая школа, 1987. 367 с.
- [22] Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешикова Е.Б., Шахвердов Т.А. *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения*. Л.: Наука, 1977. 238 с.
- [23] Ермолаев В.Л., Свешикова Е.Б., Бодунов Е.Н. // *УФН*. 1996. Т. 166. В. 3. С. 279–302.
- [24] Агранович В.М., Галанин М.Д. *Перенос энергии возбуждения в конденсированных средах*. М.: Наука, 1978. 383 с.
- [25] Englman R. *Non-Radiative Decay of Ions and Molecules in Solids*. Amsterdam: North Holland, 1979. 336 p.

- [26] Корниенко Н.Е. Аномальное возрастание ИК поглощения для последовательности дипольной моды $U_3(F_2)(SiO_4)$ монокристаллического и дисперсного кварца. Электронный ресурс. Режим доступа: http://physics.by/e107_files/mono/book2007_2pdf/20072st_57.pdf
- [27] Золотарев В.М. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 5. С. 717–727.
- [28] Clark R.N., Swayze G.A., Wise R., Livo K.E., Hoefen T.M., Kokaly R.F., Sutley S.J. USGS Digital Spectral Library splib06a. U.S. Geological Survey. Data Series 231. 2007. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://crustal.usgs.gov/speclab>
- [29] Baldridge A.M., Hook S.J., Grove C.I., Rivera G. // Remote Sensing of Environment. 2009. V. 113. P. 711–715. The ASTER Spectral Library Version 2.0. Электронный ресурс. Режим доступа <https://speclib.jpl.nasa.gov/>
- [30] Кубелка П. Спектроскопия отражения. Теория, методы, техника. М.: Мир, 1978.
- [31] Auslender M., Hava S. // Handbook of Optical Constants of Solids / Ed. by Palik E.D. San Diego: Acad. Press, 1996. V. 3. P. 155.
- [32] Kristinaitytė K., Dagys L., Kausteklis J., Klimavicius V., Doroshenko I., Pogorelov V., Valevičienė N.R., Balevicius V. // J. Molec. Liq. 2017. V. 235. P. 1–6.
- [33] Otto K.E., Xue Z., Zielke P., Suhm M.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 9849.
- [34] Yu H., Cui Q. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. P. 234504.
- [35] Abramczyk H., Surmacki J., Brozek-Pluska B., Kordek R. // J. Bioph. Chem. 2011. V. 2. N 2. P. 5154. doi 10.4236/jbpc.2011.22020
- [36] Козлов Н.П., Полянская О.М. // Вестник СамГУ. Естественно-научная серия. 2006. № 3(43). С. 94–99.
- [37] Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 208 с.
- [38] Fournier J.A., Wolke C.T., Johnson C.J. et al. // PNAS. 2014. V. 111. N 51. P. 18132. doi 10.1073/pnas.1420734111
- [39] Fournier J.A. et al. // Science. 2014. V. 344. P. 1009–1012.
- [40] Shin J.-W. et al. // Science. 2004. V. 304. P. 1137–1140.