

02

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-

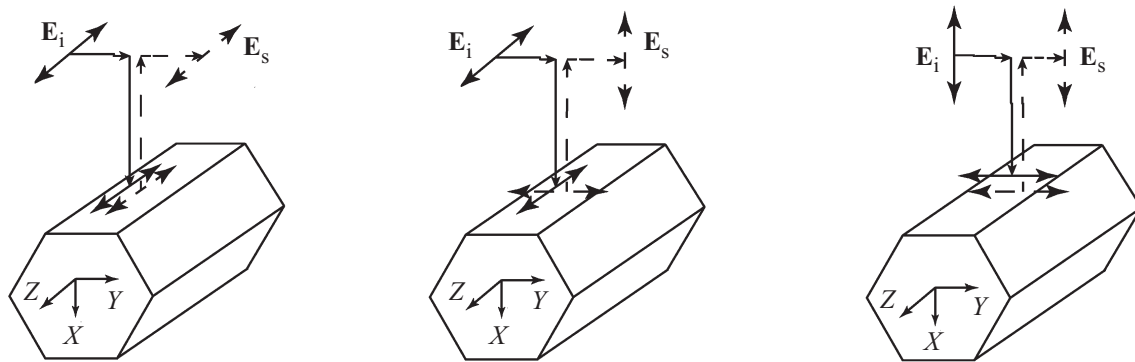


Рис. 1. Схема поляризационных измерений методом КР: $x(zz)-x$ (слева), $x(zu)-x$ (в центре), $x(yu)-x$ (справа). Вектор напряженности падающего линейно поляризованного излучения E_i , вектор напряженности рассеянного поляризованного излучения E_s .

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 μm . Для возбуждения КРС использовался He-Ne-лазер ($\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$). 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 OH-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 $4000-3000 \text{ cm}^{-1}$.

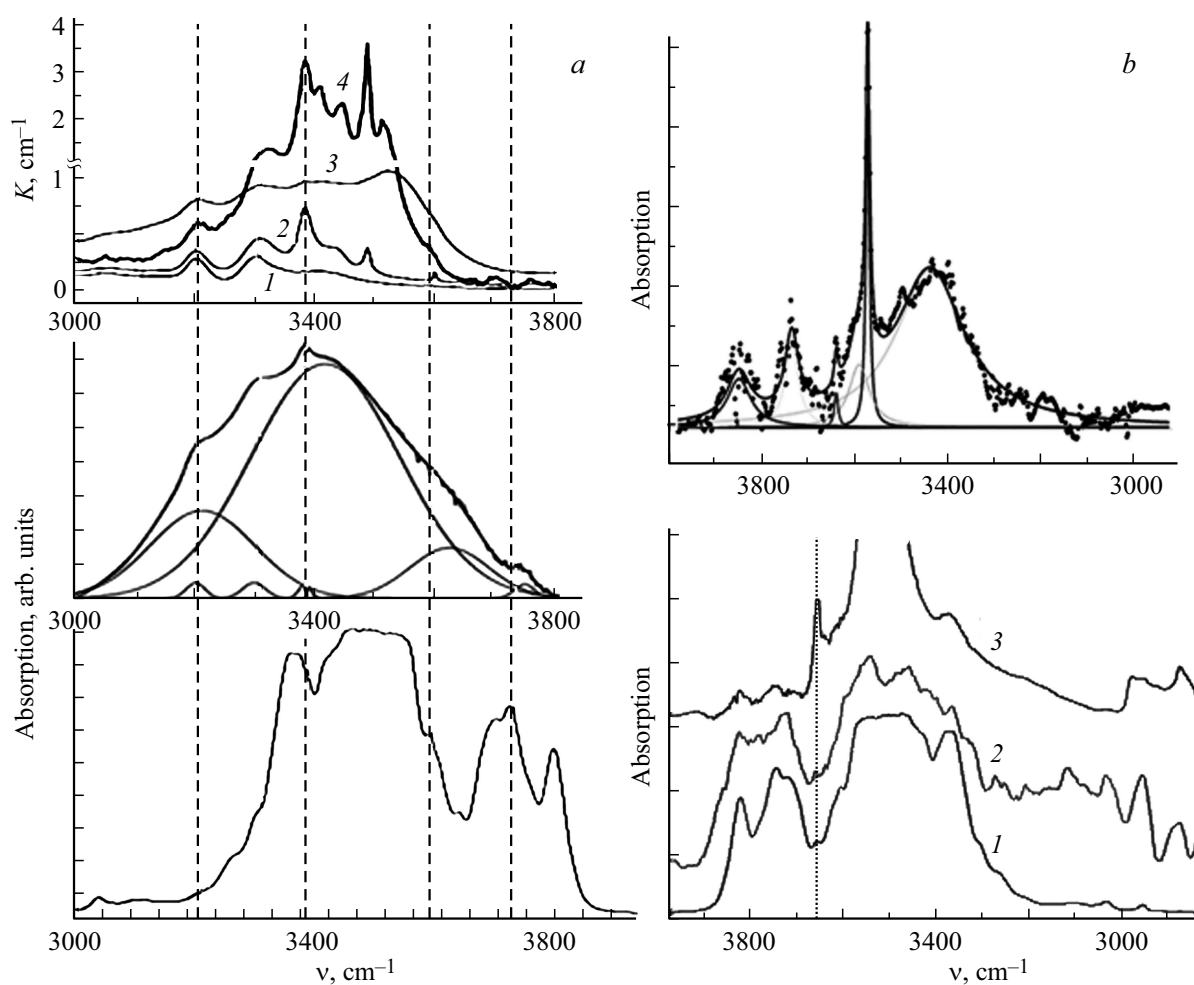


Рис. 2. (а) Инфракрасные спектры поглощения в области $4000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$: (вверху) различные (1–4) монокристаллы кварца [26]; (в центре) Кузнечихинское месторождение кварца, Урал, моделирование ИК спектра выполнено суперпозицией гауссовых линий [3]; (внизу) Хибинны, Кольский полуостров, образец 1S (табл. 1) [27]. (b) Инфракрасный спектр поглощения порошка гидроксилатапата [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 $F \dots \text{HO}$, имеет наи-

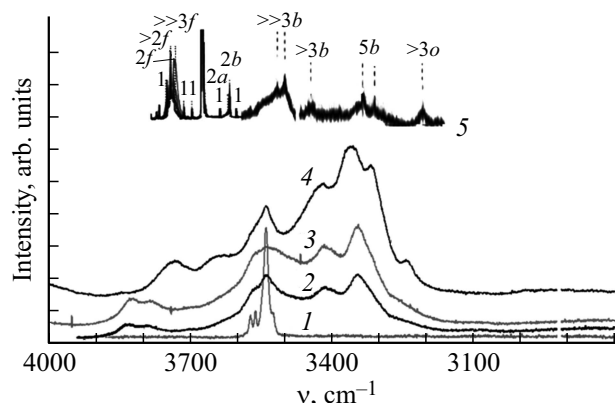


Рис. 4. Спектры КР монокристаллов фторапатита $1S$ (1), $3S$ (2), $4S$ (3), $2S$ (4) в области $4000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ для конфигурации поляризатор–анализатор $x[z z] - x$, толщина образца 2 mm , $E \perp c$; 5 — спектр кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2\text{--}5$), полученных охлаждением 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 $\text{OH} \dots \text{O}$, f — свободная группа OH , a — акцептор, o — деформационный обертоны.

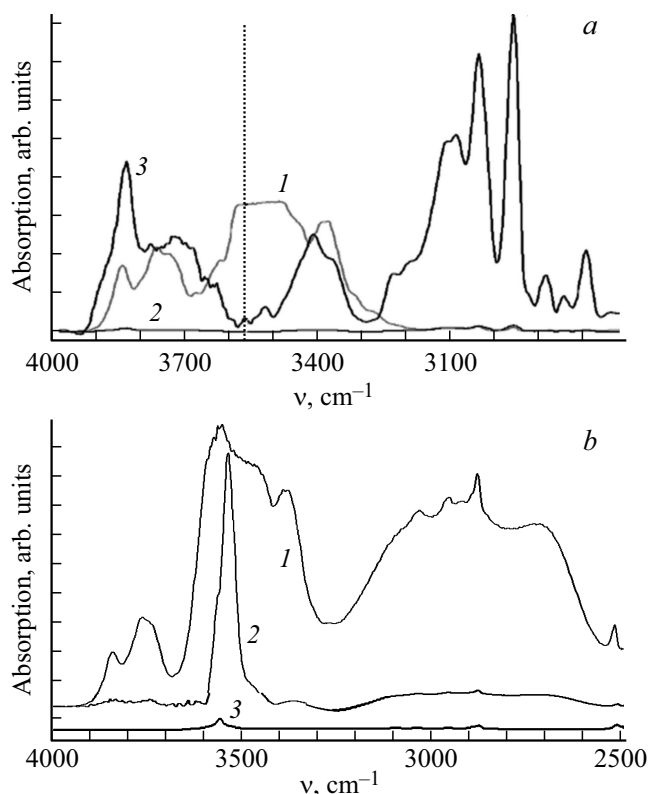


Рис. 3. (а) Инфракрасные спектры поглощения фторапатита, образец $1S$, в области $4000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$: 1 — $E \parallel c$, толщина образца $\sim 2\text{ mm}$; 2 — $E \perp c$; 3 — $E \parallel c$, $\times 50$ масштабирование шкалы ординат. В области $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ видны 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 $F \dots \text{HO}$, 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 $\text{Me} \dots \text{OH} \dots \text{F}$, где $\text{Me} = \text{Li}$, K , Na , Mn и др., что вызывает отклонение линейной группы $F \dots \text{HO}$ 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 деполаризации $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$ рассеянного излучения для рассмотренных двух положений поляризатор-анализатор (0° и 90°) относительно направления c -каналов образца определяется соответственно из соотношений

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

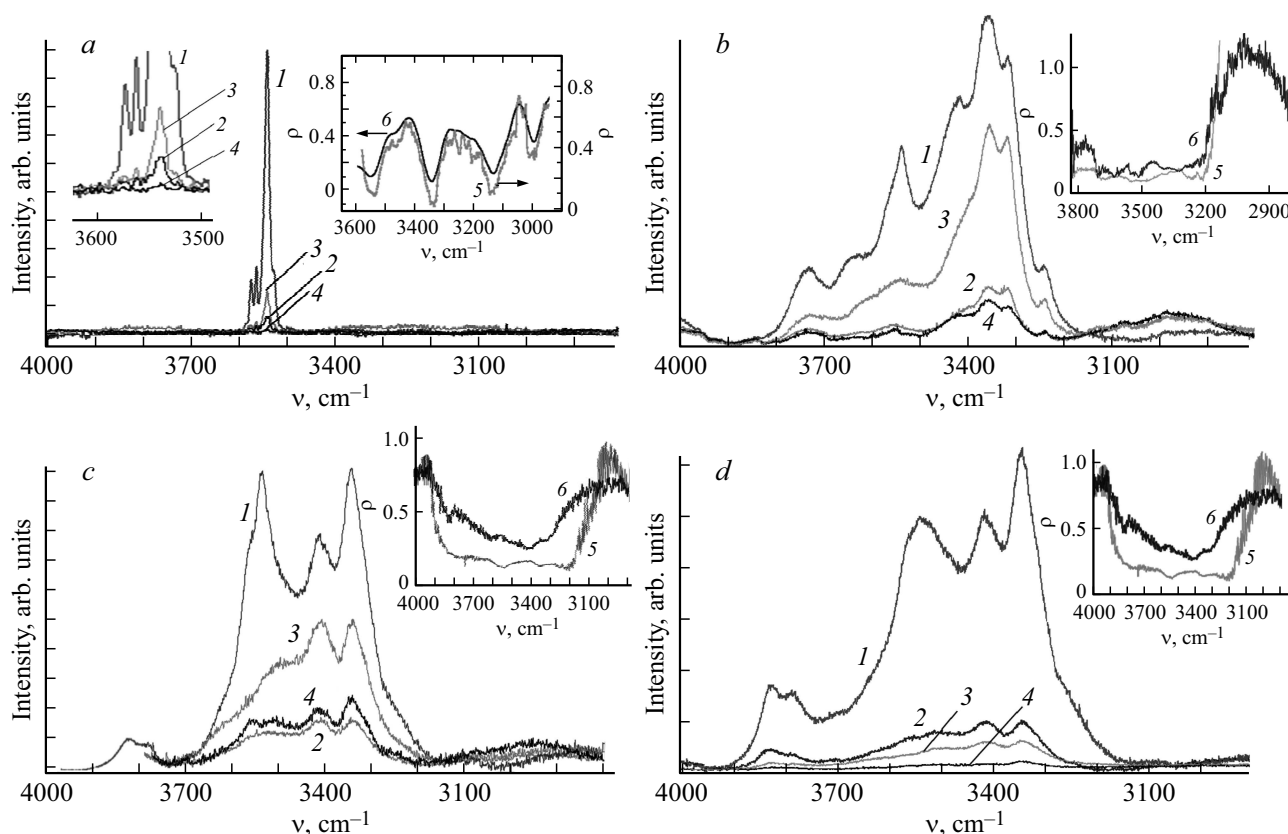


Рис. 5. Спектры КР (1–4) и степень поляризации ρ (5, 6) монокристаллов фторапатита (a) 1S (слева на вставке для наглядности дан спектр с масштабированием обоих шкал), (b) 3S, (c) 4S, (d) 2S в области $4000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ для конфигураций поляризатор–анализатор $x[zz]-x$ (1), $x[zy]-x$ (2), $x[yu]-x$ (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 ($\mathbf{E} \perp Z$) на фоне общего глобального минимума кривой ρ . Причина такого поведения ρ связана с большим количеством (более 9, рис. 5) перекрывающихся колебательных мод кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, 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 $\mathbf{E} \parallel Z$ для образцов 2S–4S для этой полосы величина $\rho > 3/4$. При $\mathbf{E} \perp Z$ 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 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ [37–40]. Характер степени деполяризации полосы 2950 cm^{-1} в спектрах КР указывает на ориентацию комплекса $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ относительно c -каналов апатита и высокую активность антисимметричной моды комплекса. Для ориентаций $\mathbf{E} \parallel Z$ и $\mathbf{E} \perp Z$ в окрестности 2950 cm^{-1} в спектрах КР, исходя из анализа значений ρ , по преимуществу возбуждаются антисимметричные и симметричные моды комплекса $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ соответственно.

Заключение

Методами ИК и КР-спектроскопии проведены поляризационные исследования колебательных спектров кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ в образцах монокристаллического фторапатита разных месторождений. Показано, что особенности взаимодействия внешнего электромагнитного поля и кластеров нестехиометрической воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ 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 $(\text{H}_2\text{O})_n$. 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 $(\text{H}_2\text{O})_n$, 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., Изумицева 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., Свешишкова Е.Б., Шахвердов Т.А. *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения*. Л.: Наука, 1977. 238 с.
- [23] Ермолаев В.Л., Свешишкова 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.